

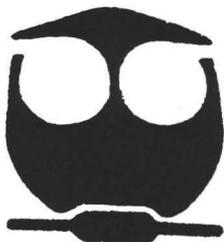


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“SINTESIS DE NANOPARTICULAS COLOIDALES DE SILICE Y SU CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y FUERZA ATOMICA”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
ULISES MORALES MUÑOZ



MEXICO, D. F.



2005

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

0346497



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Ulises Morales Muñoz

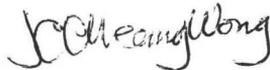
FECHA: 02-Agosto-2005

FIRMA: Morales Muñoz U.

**Jurado asignado:**

<b>Presidente</b>	<b>Martha Rodríguez Pérez</b>
<b>Vocal</b>	<b>Luis Miguel Trejo Candelas</b>
<b>Secretario</b>	<b>Juan Carlos Cheang Wong</b>
<b>1<sup>er</sup> Suplente</b>	<b>Juan Gabriel Morales Morales</b>
<b>2<sup>o</sup> Suplente</b>	<b>Verónica García Montalvo</b>

**Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México**



**Dr. Juan Carlos Cheang Wong**



**Ulises Morales Muñoz**

A mis padres:

María de la Cruz Muñoz Elías y

Ernesto Morales Carreto

Por su amor, apoyo, y paciencia.

Gracias por ser el mejor ejemplo de fortaleza.

A mi hermana:

Lizbeth

Tienes mi admiración y cariño,

gracias por compartir la vida conmigo.

A mi abuelo:

Agustín Morales Santander

Eres el mejor recuerdo de mi niñez.

A Erika Peña Martínez:

Por ser mi apoyo, mi amiga, mi amor.

Agradecimientos:

A la Universidad Nacional Autónoma de México

A mi asesor el Dr. Juan Carlos Cheang Wong, porque eres un ejemplo a seguir, y confío en que este es sólo el inicio....

A mis sinodales:

Profra. Martha Rodríguez Pérez

Prof. Luis Miguel Trejo Candelas

Prof. Juan Carlos Cheang Wong

Prof. Juan Gabriel Morales Morales

Profra. Verónica García Montalvo

Por revisar este trabajo y aportar sus valiosos comentarios.

Al Instituto de Física de la UNAM, porque con su apoyo promovió el desarrollo de este proyecto, y se ha convertido en mi segunda casa.

A los técnicos del Laboratorio Central de Microscopía del IFUNAM, Carlos Magaña Zavala y Juan Gabriel Morales Morales por su ayuda en la obtención de las imágenes de microscopía de barrido y de fuerza atómica, respectivamente.

Al proyecto PAPIIT IN-104303 de la DGAPA-UNAM que hizo posible esta investigación y también al proyecto CONACYT G35465-E.

## Índice

Introducción	1
Nanopartículas aplicaciones	2
1. Coloides	7
1.1 Clasificación	7
1.2 Partículas coloidales (forma, dimensiones, solvatación)	9
1.3 Estabilidad coloidal	11
1.4 Preparación	16
1.5 Propiedades	18
1.6 Una breve introducción a los procesos de Sol-Gel	20
2. Experimental	22
2.1 Proceso Stöber	22
2.2 Nuestra modificación al proceso Stöber	22
2.3 Muestreo	24
2.4 Reacción y Mecanismo	24
2.4.1 Hidrólisis	25
2.4.2 Condensación	27
2.5 Caracterización	29
2.5.1 Microscopía	29
2.5.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	30
2.5.1.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	31

3. Resultados y Análisis	34
3.1 Variaciones en la concentración de TEOS	36
3.1.1 Análisis	39
3.2 Variaciones en la concentración de Hidróxido de Amonio	41
3.2.1 Análisis	44
3.3 Variaciones en la Temperatura	46
3.3.1 Análisis	50
3.4 Variaciones en la concentración de TEOS usando como disolvente MeOH	51
3.4.1 Análisis	55
4. Conclusiones	57
5. Bibliografía	61

## 1. INTRODUCCIÓN

La nanociencia se puede definir como el conjunto de conocimientos y metodologías dirigidos a fabricar, estudiar y caracterizar estructuras funcionales con dimensiones inferiores a unas pocas decenas de nanómetros. Un nanómetro ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) es una dimensión extremadamente pequeña que permitiría trabajar a la escala de estructuras moleculares y átomos individuales. De esta forma se podrían fabricar dispositivos funcionales a partir de la manipulación y reordenamiento de átomos y moléculas. El inicio de esta disciplina se podría ubicar en 1959, a partir de las propuestas de Richard Feynman, quien habla por primera vez en una conferencia de la American Physical Society, sobre el futuro de la investigación científica con una intervención intitulada “Hay mucho espacio allá abajo” (There's plenty of room at the bottom). Abordando el tema de la manipulación de las cosas a escala muy pequeña: “A mi modo de ver, los principios de la Física no se pronuncian en contra de la posibilidad de maniobrar las cosas átomo por átomo”. La analogía de este proceso está dada en la naturaleza, donde todos los seres vivos se construyen átomo por átomo, siguiendo las instrucciones del ADN correspondiente. “Las células son muy chiquitas, pero están muy activas; fabrican diversas sustancias, andan por ahí, se contonean, y hacen toda clase de cosas maravillosas, todo en una escala muy pequeña: además almacenan información. Consideren la posibilidad de que también nosotros podamos construir una cosa muy pequeña y que esta haga lo que queramos, que podamos fabricar un objeto que maniobre en ese nivel”. Feynman enfatizó que las estructuras pequeñas deben presentar propiedades y fenómenos muy diferentes a los cotidianos, porque todo lo que sucede en el mundo de lo pequeño pertenece al reino de la mecánica cuántica.

El científico japonés Norio Taniguchi introdujo, 15 años después de la plática de Feynman, el término nanotecnología, y hace referencia al trabajo que se realiza en el intervalo de 0.1 a 100 nanómetros. La nanociencia es la comprensión fundamental de los fenómenos a la nanoescala y en buena parte, la condición necesaria para hacer realidad la nanotecnología, ya que la materia

modificada a la nanoescala puede tener propiedades diferentes de las habituales. El estudio de dichas estructuras incluye el análisis de propiedades químicas, estructurales, mecánicas, eléctricas, ópticas o magnéticas, el estudio de interacción con otras nanoestructuras, su interacción con ondas electromagnéticas, su interacción con medios biológicos, etc.

## 1.1 NANOPARTÍCULAS

Mientras que la nanotecnología está en una etapa con aplicaciones en la práctica limitadas, las nanopartículas en cambio, se están utilizando en un buen número de industrias para usos electrónicos, magnéticos y optoelectrónicos, biomédicos, farmacéuticos, cosméticos, energéticos, catalíticos y en la ciencia de los materiales en general. Las nanopartículas están avanzando con descubrimientos casi a diario en muchos frentes. En general, la biomedicina y la biotecnología son dos campos muy prometedores con potenciales aplicaciones tecnológicas. A continuación mencionamos algunas aplicaciones que ya son una realidad de las nanopartículas:

- Las últimas generaciones de computadoras ya disponen de cabezas de lectura y grabación que incorporan dispositivos basados en magnetorresistencia gigante y formados por multicapas nanométricas.
- Nuevos sensores para aplicaciones en la medicina, en el control medioambiental y en la fabricación de productos químicos y farmacéuticos.
- Envolturas "inteligentes" para el mercado de alimentos, que dan a los productos una apariencia de alimento fresco y de calidad.
- Tecnologías visuales que permiten pantallas mejores, más ligeras, finas y flexibles.
- Cremas de protección solar con nanopartículas que absorben los rayos UV.
- Convertidores catalíticos para autos.
- Biomarcado.
- Capas electroconductoras (Electroconductive coatings).

- Fibras ópticas
- Hay cerámicas autoesterilizantes basadas en un recubrimiento de nanopartículas capaces de desarrollar reacciones catalíticas bajo la débil radiación ultravioleta de una bombilla. Su utilización en hospitales es obvia, pero también se están empezando a emplear para la construcción de lavabos y sanitarios.
- Materiales compuestos que contienen nanoarcillas, que ya están en uso en aplicaciones para el sector automotriz y de empaques de barrea.
- Los óxidos en nanoescala ofrecen el potencial más grande, incluyendo productos recientemente comercializados, como óxido de zinc en pantallas solares y recubrimientos de vidrios resistentes al rayado.

Toda la serie de aplicaciones que se dan como antecedente, son el motivo por el cual, el presente trabajo se enfoca en la síntesis de nanopartículas, en particular partículas coloidales de sílice (que en un sentido más estricto, podemos referir que no sólo se sintetizaron nanopartículas, sino también partículas submicrométricas), ya que éstas han generado gran interés debido a sus usos en una gran variedad de aplicaciones:

### **Aplicaciones Biológicas**

Las partículas dopadas con Rubpy (un complejo de Rutenio que es altamente luminiscente y fotoestable), permiten realizar aplicaciones en detección biológica y diagnóstico, como en inmunocitoquímica y inmunohistoquímica, en que los ensayos hechos demuestran la superioridad de las nanopartículas sobre otros compuestos orgánicos, debido a una combinación entre una alta intensidad luminiscente, y la alta especificidad en el reconocimiento del anticuerpo que se marca [1].

También se desarrolla un biosensor amperométrico que determina glucosa en cerebro, debido a la alta compatibilidad de la superficie de las nanopartículas de sílice con el Ferroceno [2].

Síntesis de nanotubos de Ag, por la adsorción de nanopartículas o iones de  $\text{Ag}^+$  en la superficie de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , su uso potencial puede ser en fármacos, catálisis, cosméticos, pinturas [3].

La interacción entre las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  y el Indomethacin, hace que las moléculas de este último queden inmovilizadas, evitando la recristalización de éste en dispersiones sólidas, a diferencia de la Polivinilpirrolidona [4].

Inmovilización de oligonucleotidos dentro de nanopartículas de sílice para estudios de hibridación de DNA, en el que se crea un enlace covalente entre el oligonucleotido y la nanopartícula [5].

La síntesis de nanopartículas de polisacáridos superparamagnéticos con óxido de hierro, tienen aplicaciones in vivo como en resonancia magnética nuclear, biomedicina, diagnóstico y biología molecular [6].

El recubrimiento de plásmidos con nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  modificadas, permite que los plásmidos sean resistentes a sales biliares y lipasas en el tracto gastrointestinal, siendo biológicamente inertes [7].

Inmovilización de DNA en la superficie de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  modificadas, de baja toxicidad, pueden ocuparse como vehículos de transferencia de drogas, y como vectores de transferencia de genes [8].

El autoensamblado de sistemas de DNA de reparto puede ser mediado por nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , y esto es usado en terapia genética no viral y vacunación de DNA [9].

### **Nanocompositos**

Preparación de nanopartículas de magnetita superparamagnética cubiertas con  $\text{SiO}_2$  con posibles aplicaciones biológicas, como marcado de células, y en resonancia magnética [10].

Al poliparafenilvinileno PVP dopado con nanopartículas de  $\text{Au/SiO}_2$  se le reduce la foto-oxidación, lo que es importante en aplicaciones optoelectrónicas [11].

$\text{ZnO/SiO}_2$  este nanocomposito es luminiscente en la región del verde al amarillo, de ahí que puede ser usado como fuente de luz blanca, dependiendo del tamaño de partícula obtenido [12].

## **Materiales híbridos de estructura inorgánica y orgánica**

Se forma un ORMOSIL al pegarse una parte hidrofóbica a la nanopartícula de sílice, formando un agregado micelar, estable con tiempo y temperatura. Estas micelas atrapan enzimas, siendo fácilmente estabilizadas, evitando la biodegradación [13].

### **Catálisis**

Nanopartículas de Pd encapsuladas en nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  tienen una alta actividad catalítica, y son usadas en la hidrogenación de alquenos y alquinos, pudiendo ser reutilizadas y fácilmente recuperables, a diferencia del uso del paladio en la forma común [14].

### **Óptica**

Las nanopartículas de sílice dopadas con óxidos de tierras raras, como el óxido de europio, tienen usos en amplificadores ópticos, micro-lasers, fotocatalizadores y marcadores luminiscentes [15].

La deformación de nanopartículas coloidales de  $\text{SiO}_2$  formando compositos con ZnS, se lleva a cabo por irradiación con iones de alta energía y las partículas irradiadas pueden llegar a ser usadas como cristales fotónicos (materiales con una constante dieléctrica periódica modulada) [16].

### **Síntesis química**

Nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  que en su superficie poseen iones de plata sirven como reductores de algunos compuestos nitroaromáticos, con la correspondiente obtención del amino derivado y la separación en forma sencilla de las partículas catalizadoras [17].

### **Sensores**

Preparación de un Xerogel de  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  con una gran área superficial específica, que sirve en sensores de alta sensibilidad de gases atmosféricos [18].

La calidad de estas aplicaciones dependerá fuertemente del tamaño y de la distribución de tamaños de las partículas de sílice, siendo preferencial la obtención y uso de partículas con tamaños homogéneos y distribuciones de tamaño estrechas.

Este es el objetivo esencial del presente trabajo. Estudiaremos la forma en que las partículas crecen, en función de diversas variables. Todo para llegar a la obtención de partículas con tamaños específicos y distribuciones de tamaño estrechas. El presente trabajo se conforma de la siguiente manera:

Después de esta reseña histórica sobre la “Nanotecnología” y de las aplicaciones que de ésta emanan se presenta el Capítulo 1 que trata sobre “Coloides”, definiciones básicas, clasificación, y además la introducción a los procesos de Sol-Gel. En el Capítulo 2 se presenta el Desarrollo Experimental utilizado en esta tesis. Se describe el llamado “Proceso Stöber”, y se da una explicación detallada de cómo se realiza la síntesis, los parámetros que se varían durante los experimentos, y la forma en que se caracterizan las muestras con una descripción de los equipos utilizados. Finalmente los resultados obtenidos se presentan en el Capítulo 3 y terminamos con las conclusiones y perspectivas de este trabajo en el Capítulo 4.

# CAPÍTULO 1

## 2. COLOIDES

Thomas Graham en 1861 observó que ciertas disoluciones presentaban difusión muy lenta, e igualmente, presentaban incapacidad para atravesar una membrana semipermeable. A este tipo de soluciones las denominó coloides (cola o pegajoso). Cuando estas sustancias eran obtenidas en estado sólido se les clasificaba como cristaloides [19]. Podemos definir los *Coloides* como aquellos sistemas en los que un componente se encuentra disperso en otro, pero las entidades dispersas son mucho mayores que las moléculas del disolvente. Las diferencias entre las soluciones coloidales y una solución regular o una suspensión se basan en que las partículas coloidales son “solutos” insolubles, es decir, a diferencia de una solución regular donde sólo existe una sola fase, las soluciones coloidales presentan dos fases, las cuales no se pueden distinguir a simple vista.

No existe ninguna regla fija que establezca el estado de agregación en el que se tienen que encontrar tanto el material disperso, llamado “Fase dispersa” (componente del sistema coloidal que se encuentra dividido en partículas), como el medio que lo contiene o “medio de dispersión”. Por lo tanto, son posibles toda una serie de combinaciones (Tabla 1). Se suele dar como límite inferior para el tamaño de las partículas 1 nm, y como límite superior 1  $\mu\text{m}$ , aunque estos límites no son totalmente rígidos.

### 2.1 CLASIFICACIÓN

#### **Liófilos y Liófilos.**

Los sistemas liófilos (que repelen al disolvente) son suspensiones de partículas de tamaño coloidal y no soluciones de agregados de partículas primarias, lo cual significa que hay muy poca o ninguna atracción o afinidad entre el medio y las partículas [20]. Una característica fundamental de los coloides liófilos es que no son termodinámicamente estables, aunque poseen una estabilidad de tipo cinético que les permite mantenerse en estado disperso durante largos periodos de tiempo.

Medio de dispersión	Fase dispersa	Sistema ejemplo
gas	líquido	niebla
gas	sólido	humo aerosol
líquido	gas	espuma
líquido	líquido	emulsión
líquido	sólido	suspensión
sólido	gas	espuma sólida
sólido	líquido	geles
sólido	sólido	ciertas aleaciones

Tabla 1. Sistemas coloidales en función de la fase dispersa y del medio de dispersión

Las partículas en suspensión experimentan unas con otras muchísimas colisiones por segundo y, si en cada una de estas colisiones las partículas se adhirieran, la suspensión sólo duraría pocos segundos o minutos (dependiendo de la concentración, la viscosidad del medio o la temperatura). Sin embargo, para que se produzca una colisión entre partículas, éstas deben vencer fuerzas de repulsión de corto alcance, hasta llegar al equilibrio estable. Esto explica porqué algunos de los coloides de oro preparados por Faraday hace más de un siglo todavía se conservan en la Royal Society of Chemistry de Londres.

Los sistemas liófilos tienen identidad química con el disolvente, tales como grupos hidroxilo y otros, y son capaces de formar puentes de hidrógeno; son verdaderas soluciones de macromoléculas o de micelas (agregados de moléculas primarias más pequeñas), que tienen dimensiones en el intervalo del tamaño coloidal. Entre los coloides liófilos se cuentan muchos polímeros naturales y sintéticos, sustancias de gran importancia como proteínas, ácidos nucleicos, almidones y otras macromoléculas. En este grupo están comprendidos los coloides de asociación, formados por micelas que constan de una parte liófila y una liófoba, como jabones, detergentes,

emulsificantes y humectantes, al igual que productos biológicos muy importantes, como ácidos cólicos, sus sales y sus derivados. Las soluciones de coloides liófilos difieren de las soluciones moleculares verdaderas porque el gran tamaño de las macromoléculas o de las micelas conduce a propiedades distintas y a técnicas de estudio muy diferentes. Para las propiedades de los coloides liófilos tiene mucha importancia la frontera y zona de contacto con el medio de dispersión; en cambio, en el caso de los coloides liófilos no podría hablarse en rigor de una frontera, porque no existe en el sentido estricto de región límite entre dos fases. Sin embargo, en la práctica esta región es importante, por ejemplo, para interpretar el movimiento de una macromolécula en solución acuosa en presencia de un campo eléctrico.

### **Sistemas Monodispersos, Paucidispersos y Polidispersos.**

Cuando en un sistema todas las partículas tienen el mismo tamaño o un peso molecular bien definido, se llama monodisperso. Pero si las partículas no son del mismo tamaño, se subdivide el sistema en partes cada una formada por partículas uniformes. Cada una de las partes en que se subdivide el sistema es un sistema monodisperso. Si el número de fracciones es pequeño, el sistema es paucidisperso, y si es muy grande el sistema es polidisperso.

## **2.2 FORMA DE LAS PARTÍCULAS COLOIDALES**

La forma de las partículas coloidales influye en su comportamiento, aunque a veces sólo puede determinarse de manera aproximada, y en la mayoría de los casos puede ser muy compleja. Como primera aproximación se pueden reducir a formas relativamente sencillas, como la esfera, que además representa muchos casos reales, y está caracterizada por su radio. Es la forma que adquieren las partículas esencialmente fluidas, como las gotitas de un líquido dispersas en otro para formar una emulsión. Las dispersiones de plásticos y caucho en agua (látex), así como en muchos negros de carbono son casi esféricas, al igual que en ciertos virus. Además, si la forma es muy simétrica como la de un cristal, para muchos fines prácticos puede considerarse como una esfera. Si la forma se desvía de la esférica, podemos considerar como modelos los elipsoides de revolución, como en muchas proteínas. Los elipsoides pueden ser oblatos (discos) o prolatos

(forma de cigarro puro). Si la partícula se aplana mucho, se asemejará a un disco caracterizado por su radio y espesor. Si se alarga mucho, tomará la forma de una barra de longitud y radio dados (como el virus del mosaico del tabaco). Si las partículas se aplanan y alargan, su forma será de tablillas o cintas (óxido férrico). Cuando se alargan mucho en comparación con las otras dos dimensiones, se forma un filamento (polietileno y caucho).

### **DIMENSIONES Y SUPERFICIE**

Para describir el tamaño de partículas coloidales, el criterio más útil es hacerlo en términos de sus dimensiones. Si se conoce la forma esférica o elipsoide, sus dimensiones pueden expresarse en micras, nanómetros o Ångstroms. Una característica fundamental de los coloides es la gran área superficial de la fase dispersa en comparación con la misma cantidad de material ordinario. Los coloides son termodinámicamente inestables con respecto a la fase del seno, y ello se debe a la superficie agrandada, ya que la tensión superficial favorece las áreas superficiales pequeñas, por tanto la estabilidad aparente debe ser consecuencia de la cinética de colapso.

### **SOLVATACIÓN DE PARTÍCULAS COLOIDALES**

En el estudio de las partículas ocurren fenómenos a causa del agua, debido a que las partículas se recubren de ésta con espesor de tamaño molecular dado. Muchas veces hay cantidades de agua mucho mayores (o de otro disolvente), ya no tan firmemente retenida, sino atrapada mecánicamente. Existen por ejemplo, agregados de partículas primarias que tienen hendiduras y cavidades que el disolvente puede ocupar, quedando atrapado no por fuerzas intermoleculares sino mecánicamente, pudiendo moverse con las partículas. Por ello, la partícula aparecerá como solvatada y el grado de solvatación puede ser muy grande. En presencia de disolvente en exceso, las partículas se hinchan sin límite y el sistema puede llegar a convertirse en una solución simple. Este fenómeno está relacionado con la viscosidad.

Lo opuesto al hinchamiento es la exudación espontánea de líquido con contracción del agregado. El fenómeno se llama sinéresis y con frecuencia se observa en coloides en forma de gel formados al enfriarse el sistema (gelatina), o al precipitar las partículas (gel de sílice). La red formada

inicialmente es inestable y cambia poco a poco a una forma estable de menor volumen. En la reducción de volumen puede intervenir la aceleración de la gravedad, pero con más frecuencia se debe a la atracción entre partículas y a la formación de nuevos enlaces que las acercan mutuamente. La sinéresis es favorecida por la vibración y procesos que acercan a las partículas a menor distancia entre sí, y se puede limitar usando disolventes viscosos. El término tixotropía significa cambio al tacto, y en un sentido más amplio guarda relación con la viscosidad del sistema.

### **2.3 ESTABILIDAD COLOIDAL**

La estabilidad de un sistema es su capacidad para mantener su estado y su completa homogeneidad en todo su volumen [21]. La sedimentación de las partículas coloidales, con la heterogeneidad consiguiente en el sistema, es tan lenta que normalmente es impedida por agitación térmica, en contraste con otras partículas más grandes que sedimentan más rápidamente. Sin embargo, hay casos en que las partículas de un sistema disperso sedimentan rápidamente, bien de forma espontánea en un corto tiempo o por adición de pequeñas cantidades de sales. Esto prueba que el tamaño de las partículas ha aumentado y se dice que el coloide ha floculado (o coagulado). Si por un cambio apropiado en el disolvente se invierte este efecto, se dice que ha habido desfloculación. En el caso de sistemas coloidales, la adherencia de partículas en colisión es en general la más importante de todas las posibles causas del aumento del tamaño de la partícula. Toda agregación de partículas de un sistema, que da por resultado floculación, produce un cambio en el estado del sistema disperso y, como consecuencia, una perturbación de su estabilidad. Por ello se puede hablar de estabilidad frente a agregación de sistemas dispersos, que indica que el sistema no flocula. Un aspecto interesante en el proceso de floculación es la velocidad a la cual ésta se produce. Para que ocurra agregación de partículas, éstas han de entrar en colisión mutua y cuando todas las colisiones dan por resultado agregación, ya que su energía térmica es suficiente para vencer la barrera de repulsión, hablamos de floculación rápida, mientras que cuando no todas las colisiones son efectivas para producir agregación, hablamos de floculación lenta.

Las principales fuerzas que actúan en los sistemas coloidales son: las fuerzas de van der Waals, las fuerzas de repulsión electrostáticas y estéricas.

### **Fuerzas de van der Waals**

Las fuerzas de van der Waals que actúan entre partículas coloidales son del mismo tipo que las que actúan entre átomos, moléculas o iones. Pero debido a la gran cantidad de moléculas que contiene cada partícula, son de mayor magnitud y suelen actuar a mayores distancias. Engloban tres componentes: interacción dipolo-dipolo o de Keeson, interacción dipolo-dipolo inducido o de Debye, e interacciones debidas a fluctuaciones en la distribución de densidad electrónica o de London. La energía de van der Waals entre un par de átomos o moléculas depende fundamentalmente de la distancia que los separa y de su naturaleza, a través de la llamada constante de London. En el caso de partículas compuestas por muchos átomos o moléculas, se puede suponer en principio que los pares de energía son aditivos, de forma que las interacciones atractivas serán mucho mayores.

### **Fuerzas electrostáticas**

Por su tamaño microscópico, las fuerzas de unión en la superficie del coloide y el líquido son las que determinan su comportamiento. Uno de los mayores efectos de la superficie son los fenómenos electrocinéticos. Cada coloide contiene una carga eléctrica que suele ser de naturaleza negativa, aunque también puede ser positiva. Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostática entre los coloides vecinos. Si la carga es suficientemente elevada los coloides permanecen discretos, dispersos y en suspensión.

Se usa el Modelo de la Doble Capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un único coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente sacados. Veamos primero el efecto del coloide sobre el ion positivo (llamado contra-ion) en la solución. Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente

alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contra-iones es conocida como la capa de Stern. Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero éstos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contra-iones. Los contra-iones tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la disolución. En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados co-iones pues tienen la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan. Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos forman la doble capa. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución.

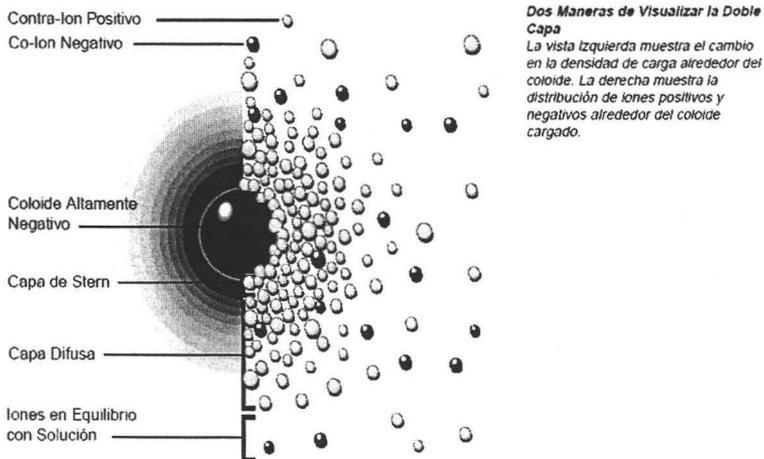


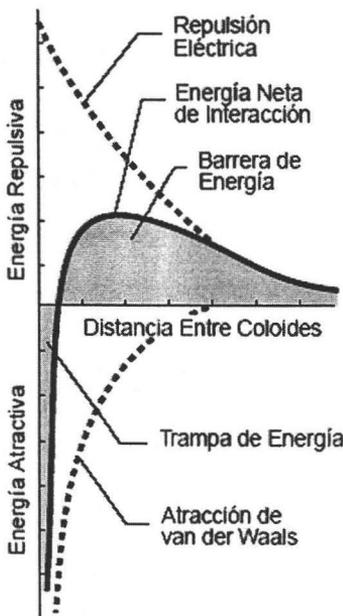
Figura 1. Esquema para visualizar la doble capa.

El radio de la unidad va desde el centro de la partícula coloidal hasta la esfera que captura; a esta capa rígida se le llama radio de esfuerzo, y es el factor principal en la determinación de la movilidad de la partícula. El potencial eléctrico en el radio de esfuerzo, relativo a su valor en el medio distante del seno, se llama potencial electrocinético. Cuando la fuerza iónica del medio es baja, la atmósfera aparece como un halo esféricamente simétrico de espesor  $r_D$ , la longitud de Debye, y es de esperarse que el espesor de la atmósfera disminuya a medida que la fuerza iónica del medio aumenta (modelo de Debye-Huckel de soluciones iónicas). Así, la doble capa eléctrica provoca una repulsión cuando se aproxima una segunda partícula (con su correspondiente doble capa eléctrica), actuando de este modo como un escudo que evita la coagulación o floculación.

La teoría DLVO (llamada así por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) es la clásica explicación de los coloides en suspensión. Esta se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo van der Waals y explica por qué algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen. La repulsión electrostática llega a ser importante cuando los coloides se aproximan y la doble capa comienza a interferir. Se requiere energía para sobrepasar esta repulsión y forzar la unión entre las partículas. Esta energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva de repulsión electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. Esta energía llega a un valor máximo cuando las partículas están casi juntas y disminuye a cero fuera de la doble capa. Su valor máximo está relacionado con el potencial de la superficie.

La atracción de van der Waals entre los coloides es ciertamente el resultado de las fuerzas entre las moléculas individuales de cada coloide. El efecto es aditivo, o sea, una molécula del primer coloide experimenta la atracción de van der Waals de cada molécula del segundo coloide. Esto se repite para cada molécula del primer coloide y la fuerza total corresponde a la suma de todas ellas. Se usa una curva de energía de atracción para indicar la variación en las fuerzas de van der Waals con la distribución entre las partículas. La teoría DLVO explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados al combinar la atracción de van der Waals y la curva de

repulsión electrostática: la curva combinada es llamada la energía neta de interacción. A cada distancia el pequeño valor se resta del mayor valor para dar la energía neta. El valor neto se representa entonces arriba si es repulsivo o abajo si es atractivo, y así se forma la curva. La curva de interacción neta cambia siempre de atracción a repulsión y nuevamente a atracción. Si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima energía de repulsión se llama la barrera de energía. La altura de esta barrera indica cuan estable es el sistema. Para aglomerar dos partículas que van a chocar éstas deben tener suficiente energía cinética debido a su velocidad y masa, como para pasar sobre dicha barrera. Si la barrera desaparece, entonces la interacción neta es totalmente atractiva y consecuentemente las partículas se aglomeran. Esta región interna es referida como la trampa de energía, pues los coloides pueden considerarse como sistemas unidos por fuerzas de van der Waals.



**Interacción**

*La curva de energía neta de interacción se forma al restar la curva de atracción de la curva de repulsión.*

Figura 2. Energía entre 2 partículas.

## **Repulsión Estérica**

La aproximación de unas partículas a otras puede impedirse mediante la construcción de una barrera física a su alrededor, constituida por una capa adsorbida de macromoléculas, generalmente (aunque no necesariamente) no iónicas. Cuanto mayor sea el espesor de esta capa y la distancia entre las partículas, mayor será la estabilidad de la dispersión. A esta clase de proceso de estabilización se le denomina estabilización *estérica* y es la que se suele usar en medios no polares, donde la estabilidad electrostática es muy difícil de alcanzar. Se pueden distinguir dos tipos de moléculas estabilizantes. En el primer tipo se incluyen polímeros de alto peso molecular, con una energía de adsorción por monómero pequeña pero finita. La adsorción tiene lugar en este caso mediante una configuración basada en ramificaciones orientadas hacia la disolución y colas en los extremos de la molécula que se pueden unir bastante lejos de la superficie. El segundo tipo lo constituyen macromoléculas de peso molecular relativamente bajo con un grupo de anclaje que se adsorbe con facilidad y una cola compatible con el disolvente (surfactantes).

La acción protectora en sí presenta dos elementos diferenciados. Cuando las colas de moléculas unidas a dos superficies se acercan entre sí, el aumento local de concentración da lugar a un aumento de energía libre y como consecuencia de ello a una repulsión (efecto osmótico). Al mismo tiempo, algunas de las colas pueden no caber en el espacio que queda entre las partículas, reduciéndose el número de posibilidades conformacionales, con lo que se producirá una pérdida de entropía (efecto de restricción de volumen), lo que constituye una nueva contribución a la repulsión.

### **1.4 PREPARACIÓN**

Existen básicamente dos métodos para preparar coloides: Dispersión o peptidización, y condensación o precipitación [20].

**Dispersión o Peptidización:** El método más simple de dispersión es la disgregación mecánica, para lo cual existen molinos coloidales. En general la molienda no permite llegar a mucha subdivisión, por la tendencia de las partículas pequeñas a aglomerarse por las fuerzas mecánicas y

por las fuerzas de atracción entre partículas. El material puede ser molido en presencia del medio de dispersión (por ejemplo, las dispersiones coloidales de cuarzo se producen de esta forma). Se puede conseguir una dispersión más fina en el molino coloidal, en el que se alimenta un estator cilíndrico fijo, provisto de particiones radiales que no llegan al fondo, con una suspensión del material que va a dispersarse; sobre el estator gira un rotor a gran velocidad (10000 a 20000 rpm). La suspensión arrastrada por los batidores de cuchilla del rotor golpea con fuerza en las particiones del estator. De este modo la fase dispersa se reduce a dimensiones coloidales. Otro tipo son los homogeneizadores empleados en la homogeneización de la leche y en la obtención de tejidos homogeneizados. Las emulsiones (dispersiones de líquido en líquido), se preparan normalmente agitando los dos componentes juntos, aunque se usa un agente emulsificador para estabilizar el producto. Los aerosoles se forman cuando un rocío de líquido es destruido bajo la influencia de un chorro de gas.

**Condensación o Precipitación:** Los métodos de condensación son en general los que dan mayor grado de dispersión. En éstos, los factores más importantes son la producción de núcleos, su crecimiento y su estabilización. Es bien sabido que sólo en una solución sobresaturada se forman núcleos de una nueva fase. La sobresaturación indispensable para la formación de núcleos se consigue por un proceso químico en que se forman productos poco solubles en el disolvente usado; o por cambio de disolvente, pasando de uno en que la sustancia si se disuelve a otro en que es poco soluble; o por adición de otro componente que reduce la solubilidad. En principio toda reacción de precipitación podría usarse para obtener una solución coloidal, sólo imponiendo condiciones a la reacción que limiten el crecimiento de cristales. El aumento de tamaño de los núcleos se debe a su crecimiento y a la aglomeración de los núcleos existentes. Dos procesos regulan la formación de una nueva fase durante la precipitación: nucleación (formación de núcleos), y crecimiento cristalino.

Existen métodos eléctricos en los que el paso de una corriente fuerte a través de una celda electrolítica puede generar la ruptura del electrodo en partículas coloidales y el arco entre

electrodos metálicos por debajo de la superficie del medio que los soporta es capaz de ello también. Los soles (dispersión de sólido en líquido) de metales alcalinos en disolventes orgánicos pueden prepararse de esta forma.

### 1.5 PROPIEDADES

La dispersión de la luz consiste en la aparición de la luz fuera de su camino normal, por su interacción con una partícula pequeña. Fenómeno conocido como efecto Tyndall [19]. La luz dispersada lateralmente por una dispersión hace que ésta aparezca turbia. La senda visible de la luz se llama cono de Tyndall. Los sistemas dispersos tiene turbidez que varía desde un poco mayor que la del agua hasta muy intensa, según su naturaleza y concentración. Cuando se ilumina una suspensión coloidal perpendicularmente a la dirección de observación se ven las partículas como puntitos luminosos porque dispersan la luz. En 1828 el botánico inglés Brown observó que los granos de polen en suspensión en un líquido están en continuo movimiento al azar, lo cual fue llamado movimiento Browniano.

Al advenimiento de la teoría cinética de los gases a fines del siglo XIX, se postuló que este movimiento se debía a las colisiones al azar de las moléculas del líquido con las partículas. En el caso de partículas muy pequeñas el número de colisiones es tan pequeño que no pueden cancelarse en promedio. Este movimiento molecular de traslación es la causa del fenómeno de difusión. En 1905, Einstein e independientemente Smoluchowski en 1906, desarrollaron una teoría cuantitativa del movimiento Browniano, que pudo ser confirmada por los trabajos experimentales de Perrin, Svedberg y otros investigadores. La teoría del movimiento Browniano fue la primera teoría cuantitativa en la química de sistemas dispersos. La teoría de Einstein en su forma simplificada permite ver la conexión del fenómeno microscópico (a escala molecular), el movimiento Browniano, y el fenómeno de difusión que observamos a escala macroscópica en presencia de un gradiente de concentración.

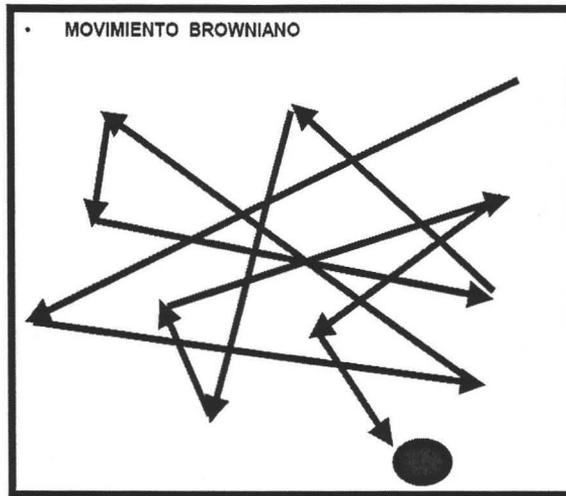


Figura 3. Movimiento errático o Browniano de las partículas coloidales

La viscosidad de las dispersiones coloidales es siempre mayor que la del disolvente o medio de dispersión puro. Este aumento de viscosidad es menos marcado en soluciones diluidas, en las cuales sus interacciones y sus posibles colisiones no desempeñan un papel importante.

### Fenómenos eléctricos

La carga primaria en la superficie de una sustancia en contacto con un medio polar tiene su origen en la ionización o adsorción de iones. Por ejemplo, las proteínas adquieren carga por ionización de sus grupos terminales, amino y carboxilo, que dan iones según el pH de la solución. Como las proteínas y aminoácidos que las constituyen pueden ser zwitteriones, en soluciones polares pueden predominar el número de cationes o de aniones. El pH al cual su carga neta es cero se llama punto isoeléctrico. Los soles liófilos (soles de la mayoría de los elementos, sus óxidos y sus sales) adquieren su carga por adsorción de iones y en estos casos el tipo de ion adsorbido determina su carga. La carga existente en la superficie de las partículas es la causa de la formación de la doble capa que, en presencia de un campo eléctrico o de un campo gravitatorio, produce los fenómenos electrocinéticos.

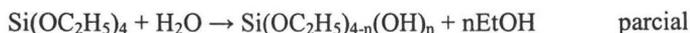
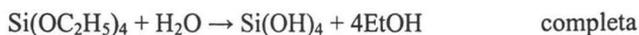
## 1.6 UNA BREVE INTRODUCCIÓN A LOS PROCESOS DE SOL-GEL

Como ya se describió anteriormente, un coloide es una suspensión en la cual hay una fase dispersa (con partículas pequeñas de entre 1-1000 nm), sujetas a la fuerza de gravedad, pero en la que dominan las interacciones de corto alcance, como las de Van der Waals y las debidas a cargas en la superficie. La inercia de la fase dispersa es pequeña, pero suficiente para exhibir movimiento Browniano (el movimiento al azar, debido al momentum impartido por colisiones entre las moléculas suspendidas). Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido [22]. En los procesos de sol-gel, los precursores (compuestos de los que se parte para la preparación de un coloide) consisten de un metal o metaloide rodeado por varios ligantes (sin incluir otro metal o metaloide). Como precursores tenemos, por ejemplo para el aluminio, inorgánicos como  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y orgánicos como  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ . Este último es de la clase de precursores más usados comúnmente en procesos de sol-gel, los alcóxidos, en los que el átomo del metal o metaloide, se encuentra unido a ligantes del tipo alcoxi (metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, terbutoxi, etc.).

El alcóxido que nos ocupa en este trabajo de tesis es el TEOS (tetraetóxido de silicio, tetraetóxisilano o tetraetilortosilicato), que es de los precursores más populares. Los metal alcóxidos en general reaccionan directamente con el agua por Hidrólisis, en la que el ion hidroxilo ataca directamente al átomo metálico. Para el caso del TEOS se sigue la reacción:



Dependiendo de la cantidad de agua y del acelerador de la reacción presente, la hidrólisis puede llegar a completarse o sólo ser parcial:



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas, pueden unirse mediante una reacción de condensación (se libera una molécula pequeña que puede ser agua o un alcohol). Si la condensación continúa se llega a la polimerización.

Figuras euclidianas son formadas principalmente por sistemas como el que tratamos, ya que la partícula es parcialmente soluble en el disolvente; si los monómeros se disuelven primeramente, y posteriormente reprecipitan, lo hacen bajo una estructura en la que el área interfacial se minimiza. En sistemas alcóxico-alcohol-agua, la solubilidad de la fase sólida está limitada a la reacción de condensación que es irreversible.

Un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo encerrado en una fase líquida continua, con dimensiones coloidales. Pueden existir geles poliméricos unidos en forma covalente, geles de gelatina unidos por cadenas entrelazadas, y geles “particulate” (soles en los que la fase dispersa consiste de partículas sólidas no poliméricas) unidos por fuerzas de van der Waals. Los enlaces pueden ser reversibles, como en los sistemas “particulate” (que pueden ser redispersados por agitación), o permanentes como en sistemas poliméricos.

La gelación puede ocurrir cuando un sol es vaciado a un molde y toma la forma de éste. Alternativamente la gelación puede ser producida por la rápida evaporación del disolvente, situación que ocurre durante la preparación de depósitos, películas o fibras. Posterior a la gelación siguen los cambios y las partículas pueden seguir uniéndose, puede haber transformaciones entre las fases sólida y líquida; algunos geles sufren contracción espontánea, llamada syneresis, y la formación de enlaces por atracción entre partículas lleva a una contracción general de la red con la expulsión de líquido.

## **CAPÍTULO 2**

### **2. EXPERIMENTAL**

#### **2.1 Proceso Stöber**

En general se puede decir que el Proceso Stöber comprende una serie de reacciones químicas que permiten el control del crecimiento de partículas esféricas de sílice con tamaño uniforme, en el intervalo de tamaño de las partículas coloidales. Mediante la hidrólisis de tetraalquil-silicatos, en solución alcohólica, el proceso hace uso del hidróxido de amonio como catalizador. Lo que se hace experimentalmente es poner en el matraz de reacción ya sea una disolución alcohólica con hidróxido de amonio, o una disolución saturada de hidróxido de amonio. Al inicio de sus experimentos Stöber maneja alcoholes puros o mezclas de los mismos (MeOH, EtOH, n-propanol, n-butanol) en disoluciones saturadas con hidróxido de amonio, además de mezclar agua en el matraz de reacción. Posteriormente el alquilsilicato es adicionado, en condiciones de agitación, ya sea magnética, o con equipo de ultrasonido. La reacción de condensación ocurre generalmente en alrededor de 10 minutos. Esto se observa debido a un incremento en la opalescencia, y posteriormente la aparición de un blanco turbio después de unos minutos más. Stöber realiza muestreos a diferentes tiempos, aunque las muestras observadas al microscopio son las obtenidas después de 120 minutos [23].

#### **2.2 Nuestra modificación al proceso Stöber**

La forma fundamental de realizar la síntesis de partículas coloidales de sílice, siguiendo el proceso Stöber, la modificamos de la siguiente manera: Stöber propone realizar una disolución de alcohol, hidróxido de amonio concentrado y agua, y posteriormente bajo condiciones de agitación se agrega el precursor (alquilsilicato, que para nuestro caso es el TEOS). La forma experimental modificada propuesta en este trabajo de tesis consta de los siguientes pasos:

- 1) Hacer una disolución de TEOS en el alcohol a utilizar, y ponerla en un matraz de reacción bajo agitación, en una parrilla con agitación magnética.
- 2) Hacer una disolución de hidróxido de amonio en agua, y vaciarla en una bureta.

3) Gotear la disolución que se halla en la bureta, a la disolución que se encuentra bajo agitación, en un cierto intervalo de tiempo.

La forma modificada a diferencia del proceso original propone hacer reaccionar la disolución de TEOS en alcohol que es homogénea y está bajo agitación, con la disolución de hidróxido de amonio en agua (también homogénea), al ir goteando el acelerador de la reacción.

Se toma como tiempo cero de la reacción cuando se ha goteado la totalidad del hidróxido de amonio, con la finalidad de llevar a cabo los muestreos en función del tiempo.

### **REACTIVOS**

TEOS:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , (tetraetoxisilano, tetraetilortosilicato), Fluka Quimica, pureza >99% (GC), peso molecular 208.33 g/mol, densidad = 0.93 g/cm<sup>3</sup>, punto de ebullición 163-167°C.

Hidróxido de amonio,  $\text{NH}_3$  28-30%, Aldrich, reactivo analítico, peso molecular 35.05 g/mol, densidad = 0.99 g/cm<sup>3</sup>.

Agua Destilada, J.T. Baker, reactivo, peso molecular 18 g/mol,

Alcohol etílico absoluto, Sigma-Aldrich, 99.5% reactivo analítico, peso molecular 46.07 g/mol, densidad = 0.79 g/cm<sup>3</sup>, punto de ebullición 78°C.

Metanol, J.T. Baker, reactivo analítico, peso molecular 32.04 g/mol.

### **APARATOS**

Parrilla de agitación con calentamiento marca Cole-Parmer

pH-metro marca Corning, modelo Pinnacle 530.

### **Tratamiento del sustrato**

El muestreo se realiza sobre sustratos monocristalinos de silicio (100), llamados comúnmente “obleas”, que son cortados en trozos de forma regular con dimensiones aproximadas de 5 mm × 5 mm, y posteriormente tratados para su limpieza de la siguiente manera:

Una vez cortados los sustratos se ponen a lavar en un vaso de precipitados que contiene jabón suave y agua; el vaso se coloca en un ultrasonido (limpiador ultrasónico) por un tiempo de 15

minutos. Terminado el ultrasonido se decanta el agua jabonosa y se realizan enjuagues con agua destilada, hasta lavar el jabón restante. Posteriormente se sumergen los sustratos en etanol y se ponen bajo ultrasonido por 5 minutos más. Terminada esta fase se retiran los sustratos previamente al muestreo y se secan con una pistola de aire. Una vez realizado lo anterior está listo el sustrato para depositar la muestra.

### 2.3 MUESTREO

El muestreo se realiza usando una micropipeta de capacidad de 3  $\mu$ l, la punta de ésta se sumerge en el seno de la reacción y se acciona, y una vez tomada la muestra se deposita una gota en el sustrato, sin dejar que el capilar de la micropipeta toque la superficie del sustrato, para evitar rayar la muestra. La primera muestra es tomada al tiempo cero de la reacción, la segunda después de una hora de reacción, la tercera después de dos horas y la cuarta después de 24 horas de la reacción.

Es importante hacer notar que durante cada una de las tomas de muestra se monitorea también el pH de la reacción y la temperatura de ésta; además de verificar que la agitación sea estable en todo momento.

En los experimentos realizados se manejaron una serie de variables para llegar a encontrar las condiciones óptimas para obtener un determinado tamaño de partícula.

Así tenemos que se realizaron variaciones en:

- \* concentración de TEOS
- \* concentración de hidróxido de amonio
- \* temperatura de reacción
- \* disolvente (etanol o metanol)

### 2.4 REACCIÓN Y MECANISMO

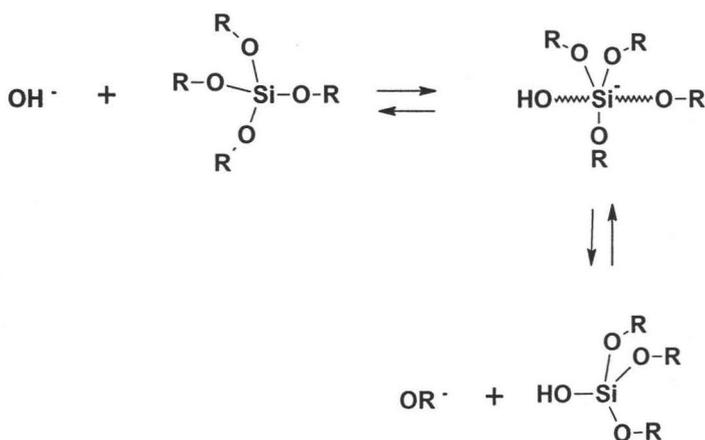
El estado de oxidación más común del silicio es +4, el que se exhibe comúnmente en la naturaleza, y así se tiene que el número de coordinación puede ser 4 o mayor. Comparado con los metales de transición el silicio es menos electropositivo. Por ejemplo, la carga parcial positiva del Si en el  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  es de  $\delta(\text{Si}) = +0.32$ ; para Ti en  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ,  $\delta(\text{Ti}) = +0.63$ ; para Zr en  $\text{Zr}(\text{OEt})_4$ ,  $\delta(\text{Zr}) =$

+0.65. El  $\delta(M)$  que presenta el silicio es el más pequeño, lo que lo define como el menos susceptible del ataque nucleofílico. Este factor da como resultado una cinética de hidrólisis y condensación considerablemente lenta con respecto a la de metales de transición o los del grupo IIIA.

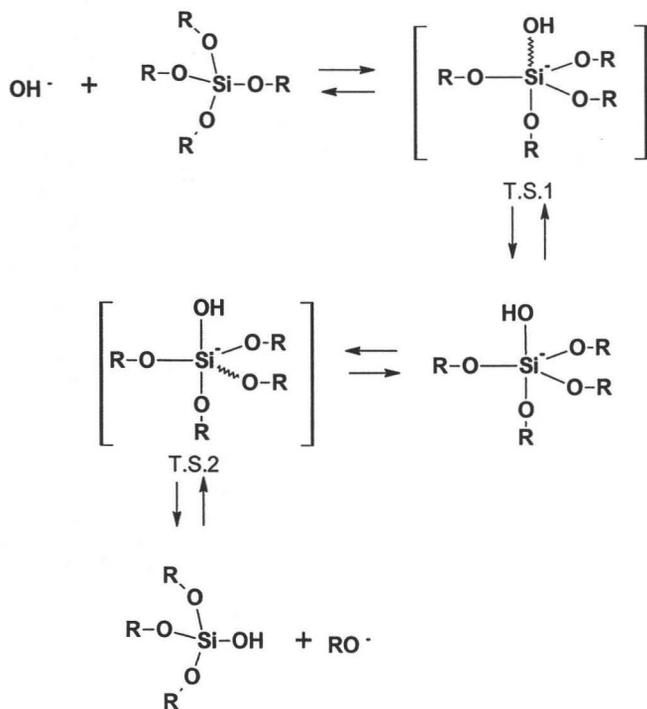
El modelo de carga parcial sirve para cuantificar la relación entre pH-carga. Cuando dos átomos se combinan ocurre transferencia de carga, quedando cada átomo con una  $\delta_i$  parcial ya sea positiva o negativa. En acuerdo con el principio de igualación del potencial químico en el equilibrio, la transferencia electrónica cesa cuando las electronegatividades de los átomos se igualan con la electronegatividad del medio  $\chi$ . El modelo no explica las estructuras electrónicas exactas o cambios en la coordinación de las especies que reaccionan. Los sustituyentes con una  $\delta^-$  grande actuarán como nucleófilos, sobre los que poseen una  $\delta^+$ .

#### 2.4.1 HIDRÓLISIS

Es bien sabido que el agua en medio básico se disocia para producir el anión hidroxilo que posee un carácter nucleofílico. El hidroxilo ataca al átomo de silicio, mediante un mecanismo  $S_N2$  (de sustitución nucleofílica bimolecular), según propone Iler [24], y en éste el  $OH^-$  desplaza al grupo  $OR^-$ , que para nuestro caso es un  $(OEt)^-$ , con la inversión del tetraedro de silicio. Debido a los factores estéricos el Si adquiere una carga parcial en el estado de transición.



Pohl y Osterholtz [25] proponen un mecanismo  $S_N2$ , este envuelve un intermediario pentacoordinado estable, que cae en un segundo estado de transición en el que alguno de los ligantes adquiere una carga parcial negativa.



Debido a que el Si adquiere una carga formal negativa durante el estado de transición, el mecanismo es sensible a los efectos inductivos y estéricos. Sustituyentes como  $-\text{OH}$  o  $-\text{OSi}$  fungen como electroattractores para estabilizar la carga del silicio, y con ello la hidrólisis se facilita. Si por el contrario los sustituyentes son electrodonadores la hidrólisis se hace más lenta. La cinética de la hidrólisis para  $[\text{OH}^-]$  es de primer orden, de segundo respecto al agua y al silicato [22].

## 2.4.2 CONDENSACIÓN

La formación de enlaces siloxano ocurre en la condensación, durante la cual se producen agua y alcohol. Una secuencia típica de condensación produce primero el monómero, dímero, trímero lineal, trímero cíclico, tetrámero cíclico, y anillos de alto orden. Estos anillos son los que generan partículas. Debido a que la sílice es insoluble bajo condiciones en las que ya existe la condensación, las cadenas poliméricas formadas por puentes siloxano pueden experimentar un rearrreglo para formar partículas [22].

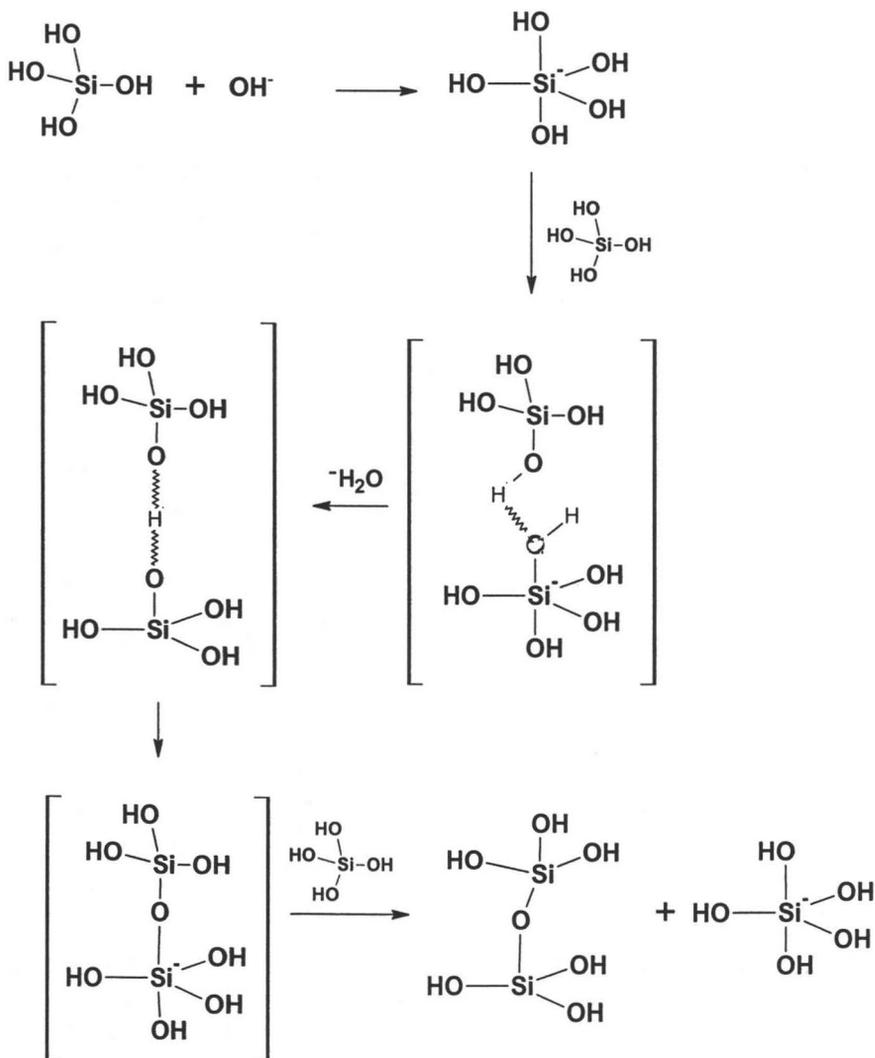
El mecanismo en medio acuoso más aceptado es en el que el silanol deprotonado se comporta como nucleófilo atacando a especies de silicato neutras [26]. Cuando la reacción se lleva a cabo arriba del punto isoeléctrico de la sílice ( $\text{pH} > 4.5$ ), los silanoles se hallan deprotonados, dependiendo de la acidez. Si básicamente se tiene OR y OH que están siendo remplazados por OSi, se ve reducida la densidad electrónica en Si, con un incremento en la acidez de los protones remanentes en los silanoles. Por ello el mecanismo propuesto por Iler [24] favorece la reacción entre especies más altamente condensadas, sobre especies pequeñas que contienen más silanoles ácidos. La condensación es máxima cerca de pH neutro, donde existen concentraciones significativas de silanoles protonados y deprotonados. La concentración de silanoles es mínima cerca del punto isoeléctrico [22].

## MECANISMO DE CONDENSACIÓN

### **Crecimiento de partículas**

De acuerdo con Iler [24], la condensación toma lugar cuando se maximiza el número de enlaces Si-O-Si, y se minimiza el número de grupos hidroxilo terminal por una condensación interna. La adición de monómeros rápidamente forma anillos creando partículas tridimensionales; estas partículas se condensan en una forma compacta en la que los grupos hidroxilo apuntan hacia afuera, y son los núcleos de crecimiento. El crecimiento ocurre por un mecanismo llamado Ostwald ripening. Se entiende por proceso de Ostwald ripening al crecimiento selectivo de algunas

partículas de segunda fase, normalmente las grandes, a costa de otras partículas del mismo tipo, generalmente las más pequeñas, mediante la disolución progresiva de éstas hasta su completa desaparición [27]. Durante este proceso no hay cambio sustancial del contenido de soluto en la matriz. El crecimiento se detiene cuando la diferencia en solubilidad entre partículas pequeñas y partículas grandes es sólo de algunas ppm.



## 2.5 CARACTERIZACIÓN

Una vez obtenidas las muestras son caracterizadas por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), y microscopia de fuerza atómica (AFM). Las principales características que nos interesan de las muestras se obtienen de las micrografías y pueden ser descritas como sigue:

- 1) Homogeneidad en la distribución espacial de las partículas en la muestra; esto se obtiene mediante un mapeo a la muestra, observando distintas áreas para comparar la homogeneidad de la muestra.
- 2) Homogeneidad en el tamaño de las partículas; esto se obtiene mediante las mediciones de las partículas que se pueden realizar con el propio software del microscopio electrónico de barrido, y las perfilometrías que se realizan con el microscopio de fuerza atómica.

A continuación se dan una serie de antecedentes y una breve descripción de cada técnica de microscopía usada.

### 2.5.1 MICROSCOPIA

Ernst Ruska y Max Knoll construyen en 1931 el primer microscopio electrónico. Funciona mediante bombardeo de electrones sobre la muestra. La imagen resultante era inferior a la que ofrecen los microscopios convencionales. James Hillier crea un microscopio electrónico que supera a los convencionales en 1937. Se pasa de 2000 aumentos a 7000. Con los años, el propio Hillier contribuiría a construir aparatos con una capacidad de 2 millones de aumentos. Una dimensión totalmente fuera de las posibilidades de los microscopios tradicionales.

1965. Se desarrolla el microscopio electrónico de barrido.

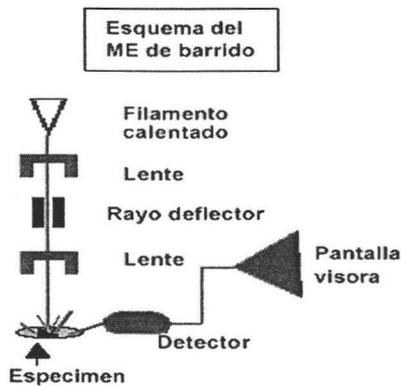
1981. G. Binnig y H. Rother desarrollan el llamado microscopio de efecto túnel. Con esta tecnología se observan por primera vez los átomos individualizados.

1985. G. Binnig y H. Rother desarrollan el llamado microscopio de fuerza atómica.

1998. S. Chou y P. Krauss consiguen, mediante el efecto túnel, realizar la grabación de datos de mayor densidad conocida: 65 gigabits por centímetro cuadrado.

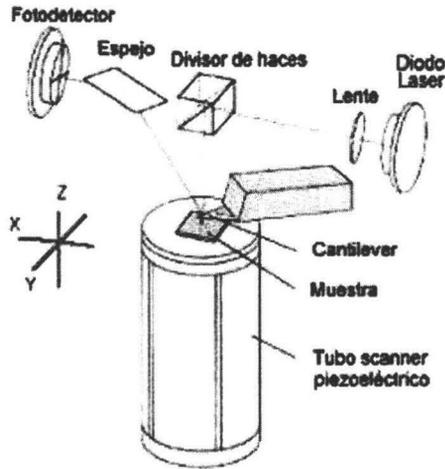
### 2.5.1.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados. Cada punto leído de la muestra corresponde a un pixel en un monitor de televisión. Se emplean ondas de electrones y campos magnéticos para producir la imagen. La microscopia electrónica de barrido permite obtener imágenes de la superficie de una muestra con un gran detalle y profundidad de foco. Tiene la ventaja de su enorme amplificación, porque a causa de la pequeñísima longitud de onda del haz de electrones que utiliza para amplificar el objeto, puede aumentar 100 veces el poder de resolución del microscopio óptico. Un cátodo acelera electrones con un potencial de 20 kV, que como son fácilmente absorbidos en el aire deben viajar en el vacío. Un condensador magnético entre el cátodo y la muestra alinea los electrones, así que estos pasan uniformemente a través de la muestra. Las diferencias de densidad hacen que algunos electrones sean absorbidos por la muestra. Una vez que pasan los electrones son deflectados por un objetivo magnético similar al de las ondas de luz pasando a través del objetivo óptico, y un proyector intermediario de imagen aumenta una porción de los electrones. Los electrones no pueden verse directamente pero producen una imagen visible sobre una cámara fluorescente como un tubo de televisión. La muestra debe montarse en una delgada película con propiedades de absorción de electrones, se cubre con oro o con otro metal para dar un fuerte contraste. La longitud de onda de los electrones es más corta que la de la luz. Los métodos de microscopia electrónica de barrido se complementan con analizadores de los rayos X emitidos durante el examen microscópico, que son característicos de cada elemento (Energy Dispersive X-ray spectrometry o EDX). Esto permite el análisis de su composición química [28].



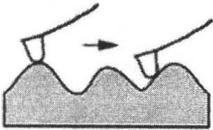
### 2.5.1.2 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

Constituye el primer ejemplo de una nueva clase de microscopios de alta resolución que se pueden designar como microscopios de proximidad. El microscopio de fuerza atómica es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanoNewtons), a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de un cantilever muy sensible, terminado en una punta con un cristal de forma piramidal, usualmente duro. La fuerza atómica, evidente cuando el cantilever está muy próximo a la superficie de la muestra, se detecta a través de la torsión de éste. La dirección del haz láser reflejado por la parte posterior del cantilever cambia con la torsión del mismo. La longitud del cantilever es de  $200\ \mu\text{m}$ , y tiene una punta muy aguda de cristal en el extremo, en el que sólo hay un átomo. La muestra es movida en el barrido en las tres direcciones, mientras el cantilever traza la superficie de la muestra en detalle. Todo por medio de una corriente eléctrica débil que genera una diferencia de potencial de  $1\ \text{V}$ , en el que todos los movimientos son controlados por una computadora. El microscopio de fuerza atómica permite reconstruir imágenes de la superficie átomo a átomo, e incluso trasladarlos de posición. En consecuencia, el concepto de superficie es tan preciso como se quiera, desde la primera capa de átomos a un espesor de recubrimiento de varios  $\mu\text{m}$ . La resolución del instrumento es de menos de  $1\ \text{nm}$ , y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones.

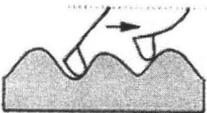


Esquema del microscopio de fuerza atómica

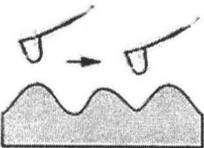
Hay varios modos de trabajo posibles:



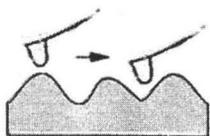
**Modo de Contacto:** Este modo de barrido provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre el cantilever y la muestra permanece constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura. Este es el modo más común de barrido.



**Modo de Altura Constante:** En este modo de barrido la altura del cantilever se mantiene constante durante el barrido. Se mide la torsión del cantilever. Al no haber retroalimentación, es posible barrer a alta velocidad.



**Modo sin Contacto:** Este modo de barrido provee retroalimentación, y la atracción entre la muestra y el cantilever (que vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura. La resolución es un poco menor debido a la distancia entre el cantilever y la muestra.



**Modo Dinámico:** Este modo provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre la muestra y el cantilever (que vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura. Dado que hay poco "rozamiento" de la superficie, este modo es ideal para muestras que se mueven con facilidad.

El conocimiento aportado por estas técnicas no sólo permite identificar los agentes de los cambios de comportamiento, sino visualizar determinados procesos como el crecimiento de capas o el rozamiento entre superficies. En conclusión, el microscopio de fuerza atómica es un instrumento caracterizado por una gran versatilidad, que posee como cualidades positivas su alta resolución, el carácter no destructivo de la interacción con la muestra, la posibilidad de trabajar en condiciones de ambiente o en atmósfera controlada, por lo que no precisa condiciones de vacío y, quizás, y más importante, porque permite trabajar en medio líquido. Este último aspecto es especialmente destacable para su aplicación al estudio de material biológico en su medio natural. Otros aspectos notables son la facilidad en cuanto a la preparación de la muestra, la inexistencia de restricciones respecto al tamaño, forma y naturaleza conductora o aislante de las mismas. En cuanto a las imágenes que proporciona son representaciones tridimensionales cuantitativas de la superficie en el espacio real. Por otro lado, se puede integrar fácilmente con los otros microscopios, incluyendo el microscopio óptico y también el electrónico, y constituye una técnica complementaria de los mismos. Finalmente, otro aspecto importante es la posibilidad de efectuar estudios dinámicos y obtener, por lo tanto, la evolución temporal de las muestras analizadas [29].

#### **Equipos utilizados en el Instituto de Física de la UNAM:**

- \* Microscopio electrónico de barrido, marca JEOL modelo JSM 5600-LV.
- \* Microscopio de fuerza atómica, marca JEOL modelo JSPM-4210.

## CAPÍTULO 3

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

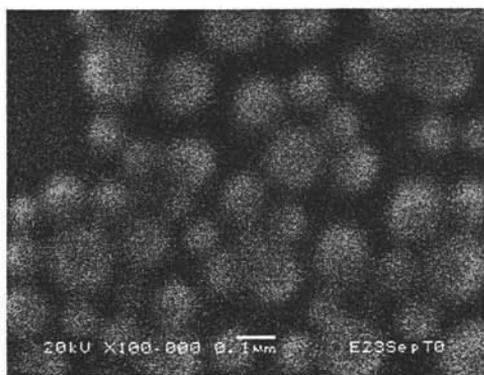
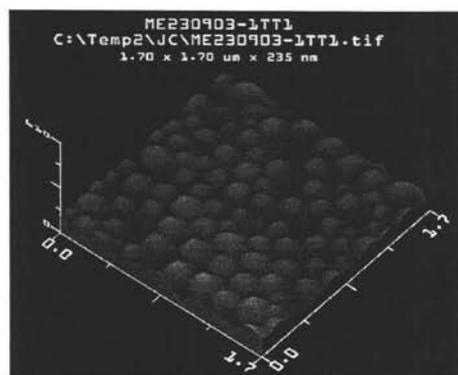
Las primeras síntesis de SiO<sub>2</sub> con las que se obtienen esferas monodispersas se basan en la propuesta de Stöber [23] y la de Bogush [30]; las condiciones de éstas son:

SiO <sub>2</sub>	TEOS	EtOH	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH	H <sub>2</sub> O/Si (r)
Stöber	0.83 % mol (1.8 ml)	33.9 %mol (19.7 ml)	44.5 %mol (8 ml)	20.75 %mol (7.3 ml)	53.61
Bogush	3.8 ml	20 ml	3.6 ml	4.6 ml	

Las condiciones de síntesis se realizan de acuerdo con el proceso Stöber, ya descrito en el Capítulo 2, en el que se gotea al precursor la disolución del acelerador de la reacción, durante un tiempo de 20 minutos en nuestro caso. Las lecturas obtenidas se resumen a continuación:

	tiempo (hr)	Agitación (rpm)	pH
Stöber	0	200	11.24
	2	200	10
	3	200	9.66
	4	200	9.64

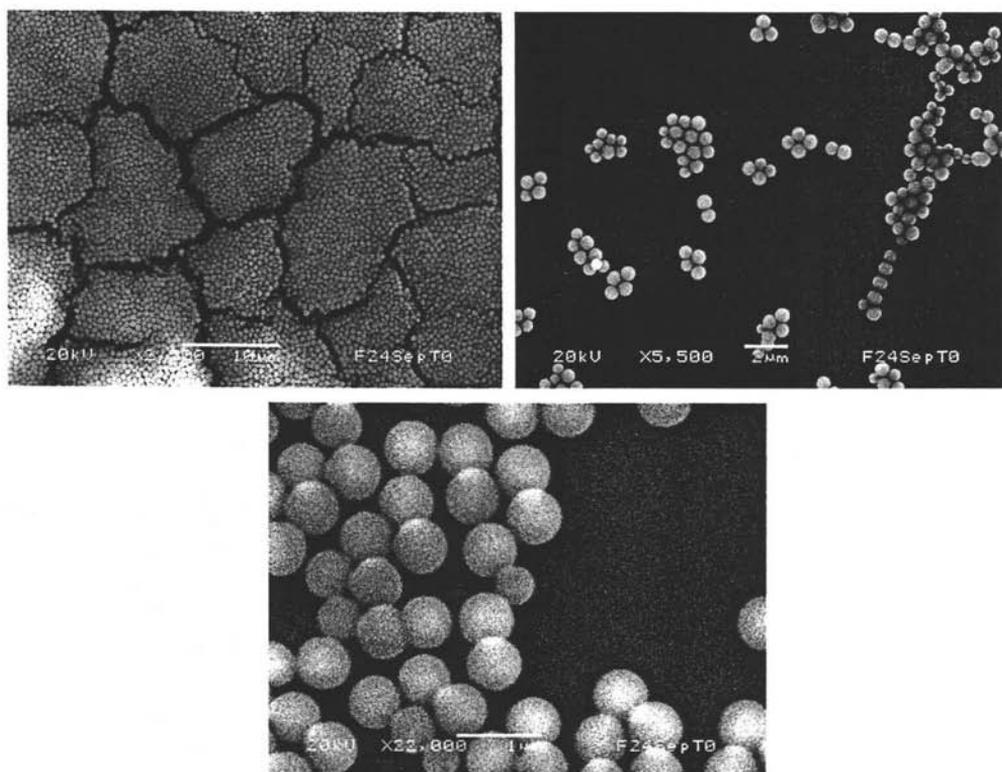
Posterior a la lectura de 3 hrs. se agregaron 30 ml más de EtOH



Micrografía de AFM en 3D, a 1 hr de reacción. Micrografía de SEM a tiempo cero de reacción

Ambas micrografías muestran que existe una variación muy grande en el tamaño de partícula, además de no haber homogeneidad en la forma en que quedaron depositadas.

	tiempo (hr)	Agitación (rpm)	pH	temperatura (°C)
<b>Bogush</b>	0	100	11.27	21.6
	1	100	11	22.2
	3	100	10.6	24.6
	25	100	9.37	24.1
	31	100	9.25	26.1
	48	100	8.5	23.1



Micrografías SEM correspondientes a la vista superior de las muestras (únicamente la tercera fue tomada con una inclinación de 35°)

Las tres micrografías anteriores corresponden a las concentraciones usadas por Bogush, y todas son tomadas a tiempo cero de reacción y muestran variaciones en los tamaños de las partículas. Además, la forma en que éstas se depositaron no es del todo homogénea, ya que encontramos partículas muy aglomeradas, y otras más dispersas (como es el caso de la segunda micrografía). En la tercera se puede observar claramente que las partículas son de forma esférica regular.

La información que arrojan los ensayos hechos está basada en una primera instancia en los volúmenes de reactivo propuestos por Stöber y Bogush. Hasta esta etapa podemos decir que aunque los resultados son positivos en cuanto a la síntesis de las partículas, los parámetros importantes, como la homogeneidad en el tamaño y en la forma en que se depositan las partículas, todavía no se obtienen. Por lo tanto, tomaremos como punto de partida para las próximas síntesis, los volúmenes de reactivos usados por Stöber, ya que éstos consumen menor cantidad de TEOS, que es el más costoso de los reactivos usados.

### 3.1 Variaciones en la concentración de TEOS

Como inicio, ya que la diferencia la hizo el TEOS, procederemos a la síntesis usando variaciones en la concentración de TEOS (sin modificaciones en la concentración de los demás reactivos ni del disolvente), aclarando que las condiciones de síntesis son por la vía modificada al Proceso Stöber (ya descrita en el Capítulo 2).

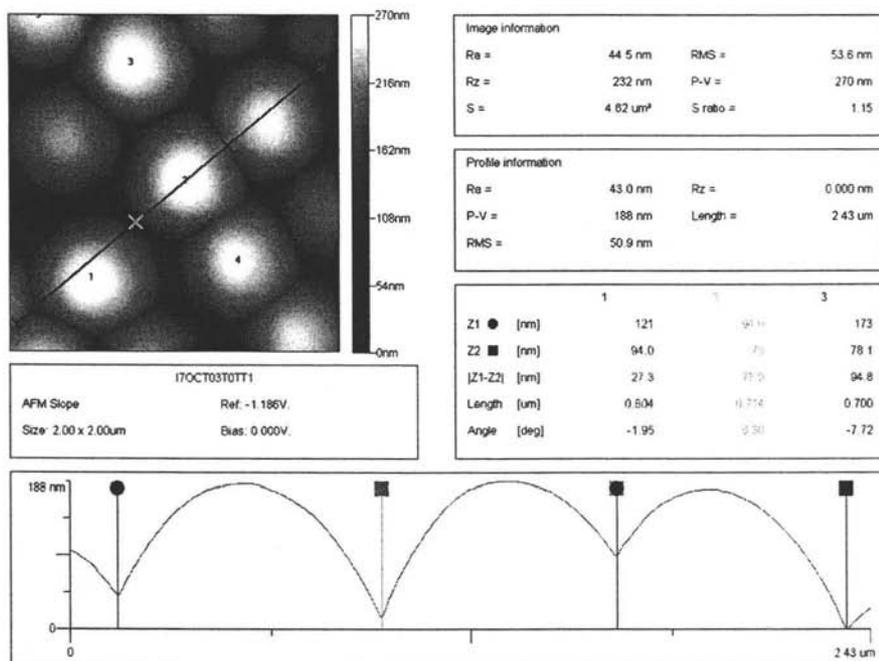
Muestra	TEOS (mol)	TEOS (ml)
I	0.00624	1.4
J	0.00535	1.2
K	0.00446	1.0
M	0.00223	0.5
N	0.000892	0.2

Reactivo	(mol)	(ml)
NH <sub>4</sub> OH	0.206	7.3
H <sub>2</sub> O	0.44	8.0
EtOH	0.338	19.7

Todas las reacciones enlistadas se llevan a cabo a temperatura ambiente, la agitación magnética es a 180 rpm, y los volúmenes de todos los demás reactivos se hallan enlistados en la tabla que se encuentra a la izquierda.

A continuación se muestran una serie de micrografías que son representativas de las muestras que componen las variaciones en la concentración de TEOS.

**Micrografías de AFM de muestra "I".** La micrografía muestra el tamaño de partícula en dos dimensiones, además de la profundidad. Además se incluye información adicional, llamada Perfilometría, y de ella se obtienen ángulos de elevación, medidas promedio de rugosidad, etc.



I70CT03T0TT1  
C:\Temp2\JC\I70CT03T0TT1.tif  
2.00 x 2.00  $\mu\text{m}$  x 270 nm

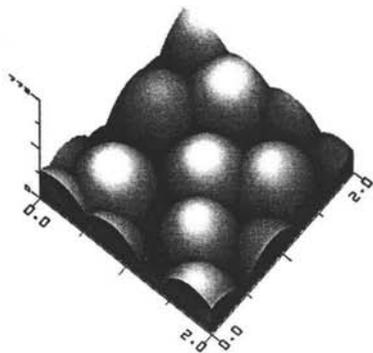
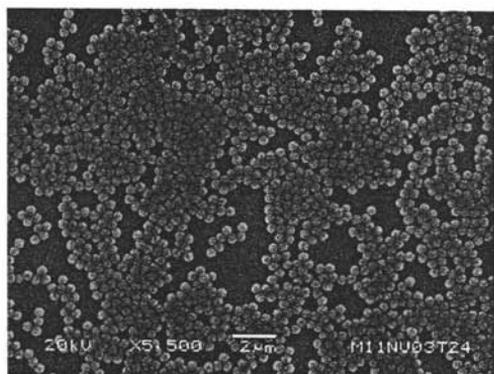
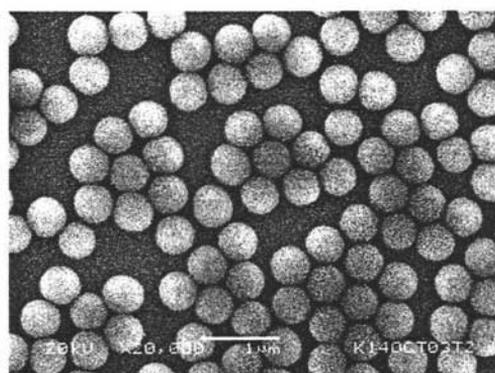
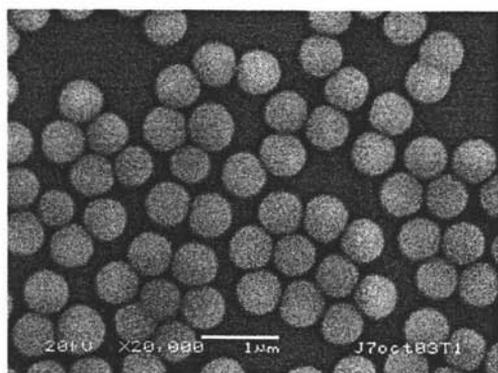


Imagen AFM en 3ª dimensión

A continuación se presentan micrografías de SEM correspondientes a muestras en las que se varía la concentración de TEOS.

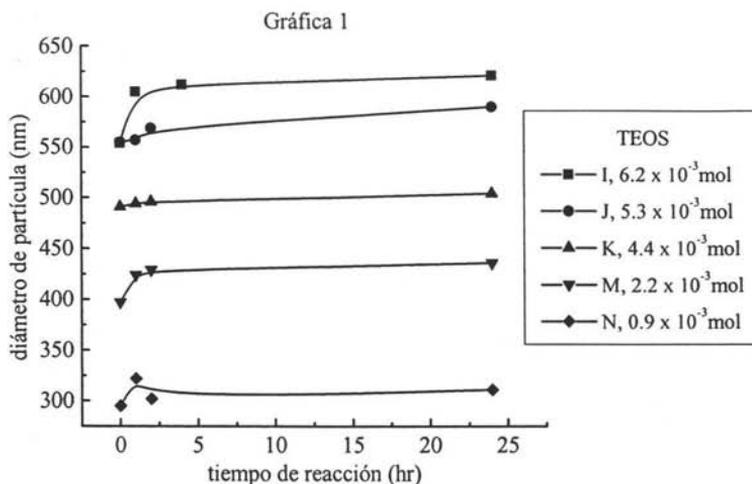


Micrografía a baja magnificación, sirve como referencia para observar que los depósitos logrados ya son más homogéneos, y prácticamente se observa que se forma una monocapa de partículas de sílice.



Las dos micrografías anteriores muestran depósitos más homogéneos, y hasta se pueden observar en arreglos de tipo hexagonal.

Cabe recordar que se obtienen micrografías para las muestras que representan la serie de variaciones en la concentración de TEOS, a diferentes tiempos de reacción, principalmente tiempo cero, 1, 2 y 24 horas. Una vez hecho esto se obtiene un promedio del diámetro de la partícula por medio del software del microscopio electrónico de barrido. Con estos resultados se realiza una gráfica de los diámetros promedio en función del tiempo.



La gráfica muestra las variaciones en el diámetro de la partícula en función del tiempo para diferentes valores de concentración de TEOS. De ésta se obtiene la tendencia de que el tamaño de partícula aumenta en función del tiempo de reacción para una concentración dada de TEOS, y el tamaño de partícula disminuye conforme la concentración de TEOS es menor.

### 3.1.1 ANÁLISIS

Los resultados mostrados para las variaciones realizadas en la concentración del precursor (TEOS) indican una clara tendencia al aumento en el tamaño de partícula conforme la concentración de éste aumenta. Además se observa un comportamiento similar en función del tiempo de reacción. Keefer [31] usa la técnica denominada SAXS (Small Angle X-ray Scattering) para monitorear la formación de pequeñas partículas por hidrólisis de TEOS, en medio básico y usando como disolvente EtOH. En sus resultados obtiene que el crecimiento de las partículas es independiente del tamaño de partícula, concluyendo que el crecimiento está limitado por la hidrólisis. Hace notar que trabajando a bajas concentraciones de  $H_2O/TEOS$  existe una inhibición de la hidrólisis. Considerando los resultados de Keefer se puede explicar el comportamiento para las reacciones realizadas. Consideremos la tabla siguiente:

Muestra	TEOS (ml)	TEOS [M]	H <sub>2</sub> O (ml)	H <sub>2</sub> O [M]	H <sub>2</sub> O/Si [M]
I	1.4	0.17	8	12	70.5
J	1.2	0.14	8	12.15	86.8
K	1	0.12	8	12.22	99.3
M	0.5	0.06	8	12.39	206
N	0.2	0.02	8	12.5	625

La molaridad está calculada en base a un volumen total de disolución, considerando que para cada reacción se agregaron además de los correspondientes volúmenes de TEOS y agua, 7.3 ml de hidróxido de amonio y 19.7 ml de etanol.

Si analizamos diferencias extremas en el volumen de TEOS utilizado, la proporción de agua/TEOS es mucho menor para la reacción I que para la reacción N. El paso determinante, la hidrólisis, es más cuantitativo para la reacción N, en la que la proporción de agua/TEOS es mayor. Puesto que el tamaño de partícula está directamente relacionado con la nucleación [20], al tratar de favorecer la nucleación se obtienen como resultado partículas pequeñas. Además, factores que promueven el crecimiento promueven la formación de partículas grandes. La nucleación está definida como la reacción entre dos monómeros. Cuando las condiciones son de baja concentración de monómero hidrolizado, el proceso que toma lugar es el consumo de monómeros para dar lugar al crecimiento de las partículas. En el otro caso, una promoción de la hidrólisis dará lugar a un mayor número de monómeros que podrán reaccionar para nuclearse, obteniéndose partículas más pequeñas.

Finalmente, el tamaño de la partícula dependerá de las velocidades relativas de los procesos de nucleación y crecimiento [20]. En otras palabras, si hay mucha hidrólisis, habrá mucha nucleación las partículas serán pequeñas; si la hidrólisis es lenta, habrá menos nucleación y se favorecerá el crecimiento de partículas grandes.

La velocidad de crecimiento depende de los siguientes factores:

a) cantidad de sustancia disponible;

- b) viscosidad del medio, que gobierna la velocidad de difusión de las moléculas de la sustancia hacia la superficie de la partícula;
- c) facilidad con que las moléculas de la sustancia se orientan hacia la superficie de la partícula y se incorporan a la red cristalina;
- d) adsorción de impurezas en la superficie de la partícula, pues estas impurezas actúan como inhibidores de crecimiento;
- e) agregación de partícula a partícula [20].

Así, se obtiene un alto grado de dispersión en la distribución de tamaños de las partículas cuando la velocidad de nucleación es alta y la velocidad de crecimiento es baja.

Para preparar soles monodispersos es preciso restringir la nucleación a un periodo inicial muy breve, para permitir entonces únicamente el crecimiento de las partículas. Cuando se efectúa la reacción con soluciones concentradas, la nucleación es rápida y produce un sistema polidisperso, pues en una solución muy sobresaturada ocurren continuamente nucleación y crecimiento.

### 3.2 Variaciones en la concentración de $\text{NH}_4\text{OH}$

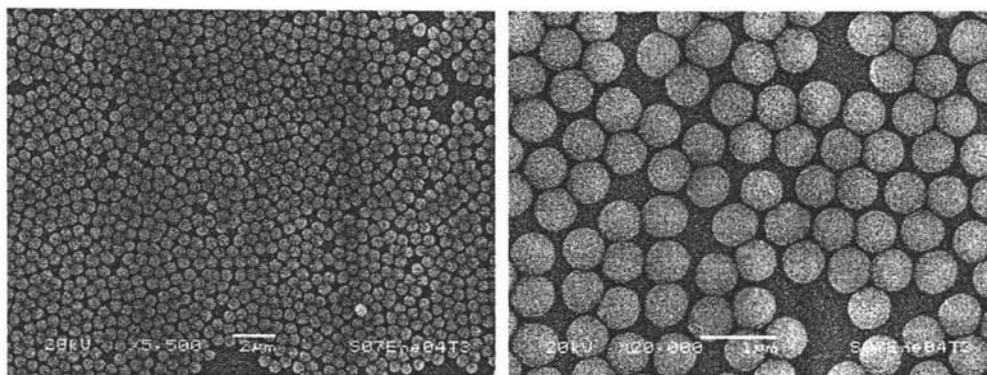
Ahora se procede a la síntesis variando la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$  que es el acelerador de la reacción (sin modificaciones en la concentración de los demás reactivos ni del disolvente), por la vía modificada al Proceso Stöber. Conviene aclarar que lo llamo acelerador de la hidrólisis y no catalizador, debido a que en apego a la definición de catalizador, ésta no corresponde, ya que su concentración en la reacción se halla muy por encima de la de un catalizador.

Muestra	$\text{NH}_4\text{OH}$ (mol)	$\text{NH}_4\text{OH}$ (ml)
S	0.1975	7.0
T	0.1834	6.5
U	0.1693	6.0
V	0.1552	5.5

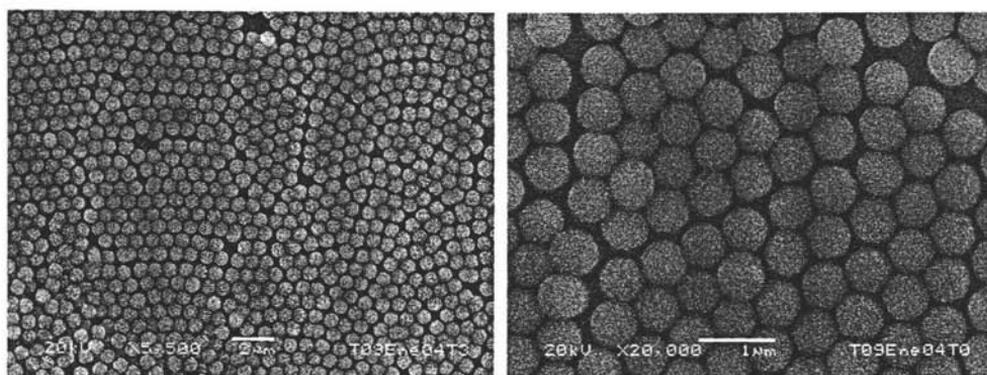
Reactivo	(mol)	(ml)
TEOS	0.0083	1.8
H <sub>2</sub> O	0.445	8.0
EtOH	0.339	20

Todas las reacciones enlistadas se llevan a cabo a temperatura ambiente, la agitación magnética es a 180 rpm, y los volúmenes de todos los demás reactivos se hallan enlistados en la tabla que se encuentra a la izquierda.

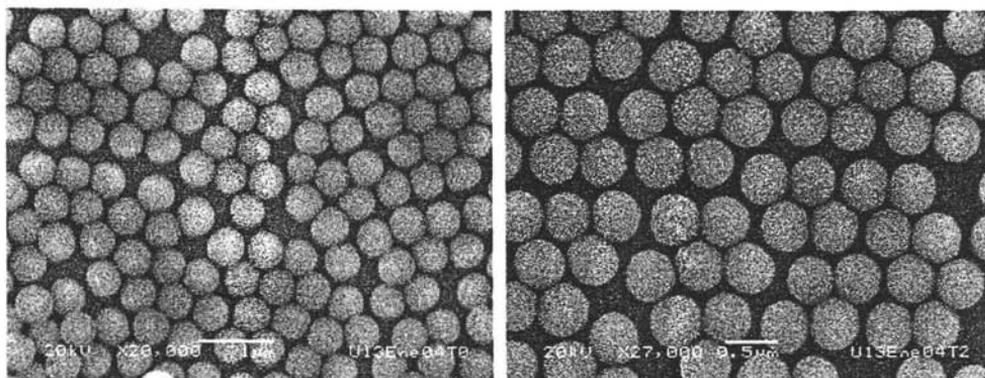
Las siguientes micrografías SEM son representativas de las muestras en las que se varió la concentración de NH<sub>4</sub>OH.



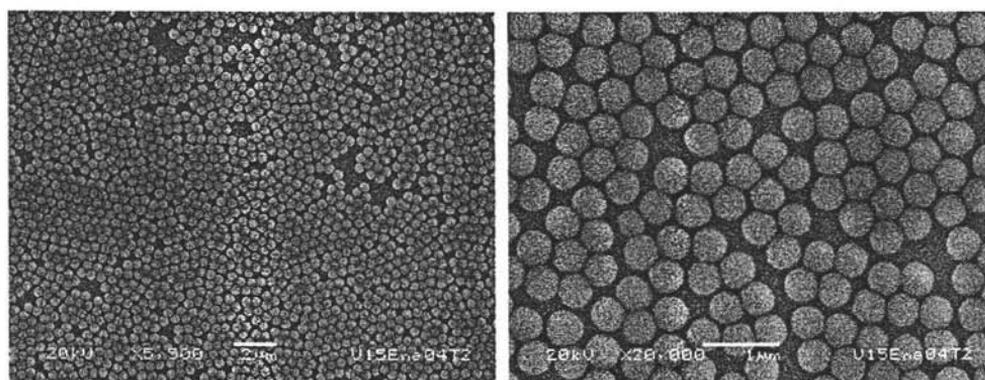
Las dos micrografías superiores corresponden a la misma muestra "S", al mismo tiempo de reacción y a diferentes magnificaciones, para demostrar como ya obtuvimos depósitos que corresponden a monocapas y con arreglos de tipo hexagonal en ciertas regiones.



Micrografías de muestra "T", a tiempo de 3 horas y tiempo cero: hay acomodos hexagonales

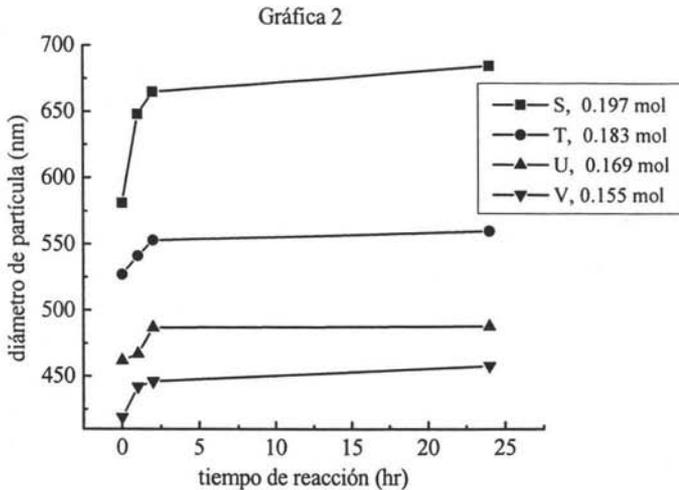


Muestra "U" a tiempo cero y tiempo 2 horas: se conserva la monocapa y hay arreglos de partículas bien definidos.



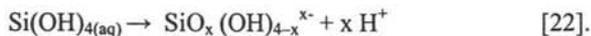
Micrografías muestra "V" al mismo tiempo de reacción pero con magnificaciones diferentes para apreciar a detalle nuevamente arreglos bien portados y en monocapa.

Con los promedios de los diámetros de las partículas se realiza una gráfica en función del tiempo. La gráfica muestra las variaciones en el diámetro de la partícula en función del tiempo para diferentes valores de concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . De ésta se obtiene que la partícula aumenta de tamaño en función del tiempo de reacción, y disminuye conforme la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$  es menor.



### 3.2.1 ANÁLISIS

La hidrólisis y condensación en general de cualquier alcóxido de silicio (precursor) puede ser llevada a cabo en medio ácido o en medio básico. La diferencia en la elección de un medio u otro es que en un medio ácido se promueve la formación de un gel, mientras que en un medio básico se forma un sol estable [24]. Cuando tenemos un medio con pH mayor que 7 la solubilidad de la sílice es máxima, procediendo la hidrólisis con la producción de especies aniónicas:



Cuando en la ecuación anterior se tiene un valor de  $x = 1$  predominan especies mononucleares; un valor de  $x = 2$  sólo se da en pH mayor de 12.

De acuerdo con los resultados de Aelion [32] la reacción de hidrólisis está fuertemente influenciada por la concentración del catalizador, ya sea base o ácido. La reacción es de primer orden en la concentración de  $[\text{OH}^-]$ . A diferencia que cuando la concentración de TEOS es aumentada, el orden de la reacción cambia de 1 a otro mayor debido a reacciones secundarias.

Como ya vimos, el ion hidroxilo aumenta la coordinación del silicio arriba de 4, procediendo la reacción de hidrólisis por vía  $\text{S}_{\text{N}}2$  (sustitución nucleofílica bimolecular), con la posterior eliminación de EtOH. El  $\text{OH}^-$  es un electroatractor, y lo que ocurre es que el sustituyente ayuda a

estabilizar la carga negativa que presenta el silicio durante los estados de transición, causando un incremento en la hidrólisis, y con ello una mayor sustitución por OH<sup>-</sup>. Un electrodonador haría el efecto contrario.

Cuando se tienen altas concentraciones de hidróxido de amonio, la velocidad (cinética) de la reacción es más rápida, existe una promoción de la hidrólisis, provocando un incremento en la cantidad de monómeros disponibles, y favoreciendo así la formación de partículas de mayor tamaño. Este resultado propuesto por Matsoukas [33] corrobora los resultados obtenidos para la tendencia que presenta nuestra Gráfica 2, en la que a medida que aumentamos la concentración de hidróxido de amonio las partículas formadas son de mayor tamaño.

De acuerdo con Voronkov [34], la condensación aumenta a medida que el número de silanoles se incrementa en el átomo de silicio (incremento en la acidez del silanol). Ya habíamos discutido que el electroattractor OH<sup>-</sup> incrementa la acidez del silanol, así es que lo que más conviene es promover la acidez para promover la condensación.

Un incremento en la concentración de la base trae consigo un incremento en la carga superficial de la partícula, situación que provoca la disociación del grupo silanol y una estabilización. Por otro lado también tenemos que el incremento en la concentración de hidróxido de amonio, incrementa la concentración de iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>, con un aumento en la fuerza iónica de la disolución, lo que hace decrecer el espesor la doble capa [33].

Los argumentos anteriores sirven como apoyo para poder explicar cómo es que a altas concentraciones de hidróxido de amonio las partículas tienden a flocular, situación poco apreciable en las micrografías mostradas.

Aun cuando los resultados arrojan información en la que se observa una conservación en la monodispersión para todas las variaciones hechas en la concentración de hidróxido de amonio, es conveniente realizar la siguiente observación que va de acuerdo con los resultados obtenidos por Van Helden [35]: a mayor tamaño de partícula se conserva más ampliamente la monodispersión a diferencia de tamaños de partícula pequeños.

### 3.3 Variaciones en la TEMPERATURA

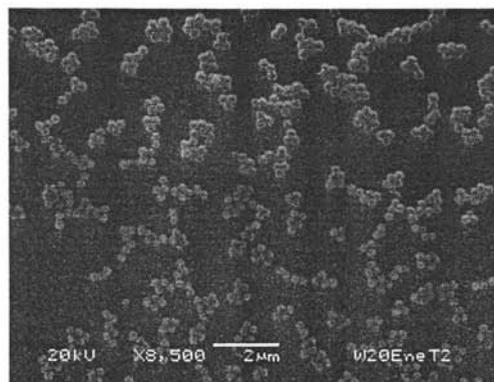
El siguiente parámetro que variamos es la temperatura (sin modificaciones en la concentración de los reactivos ni del disolvente), siguiendo la vía modificada al Proceso Stöber. Es importante señalar que para llegar a la temperatura deseada se requiere de un precalentamiento de la parrilla junto con un volumen de disolvente propio, para que al llegar a la estabilidad en la temperatura deseada, se agregue el TEOS al matraz de reacción que contiene el EtOH y se proceda a la hidrólisis mediante el goteo de la disolución de agua e hidróxido de amonio. Se aclara que a pesar de que se consideró todo lo anterior, aun existen variaciones mínimas en la temperatura, al inicio por lo exotérmico de la reacción, y durante el transcurso de reacción, debido principalmente a la parrilla y al termopar.

Las siguientes tablas muestran los volúmenes de reactivos utilizados durante la serie de síntesis en las que se varía la temperatura. Para todas las reacciones la agitación es a 180 rpm.

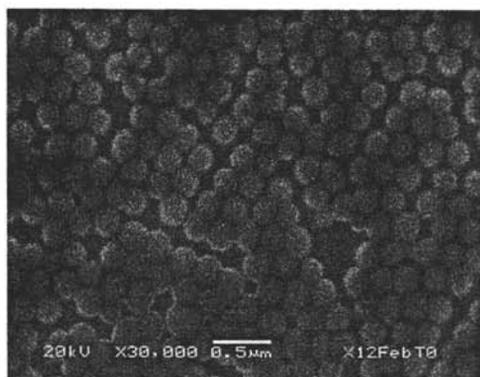
Reactivo	(mol)	(ml)
TEOS	0.00089	0.2
H <sub>2</sub> O	0.445	8.0
EtOH	0.4286	25
NH <sub>4</sub> OH	0.1552	5.5

Muestra	temperatura (°C)
W	23
X	25
Y24	32
Yb	50

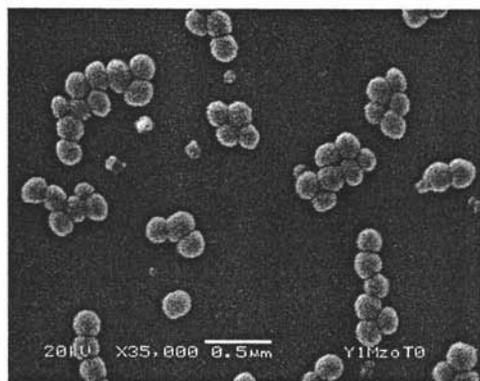
Se presentan las micrografías de SEM que son representativas de la serie de variaciones en temperatura.



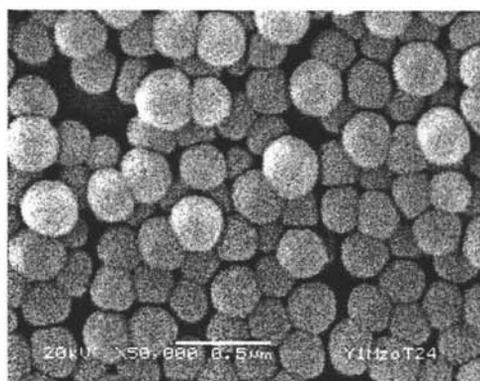
Micrografía en la que se puede apreciar que para una muestra sintetizada a 23°C, con temperatura sólo ligeramente superior a la ambiente, y se obtienen partículas que tienden a juntarse.



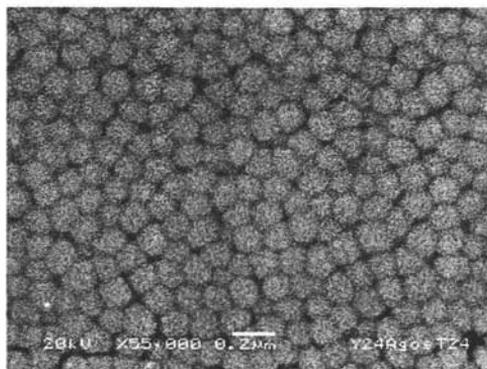
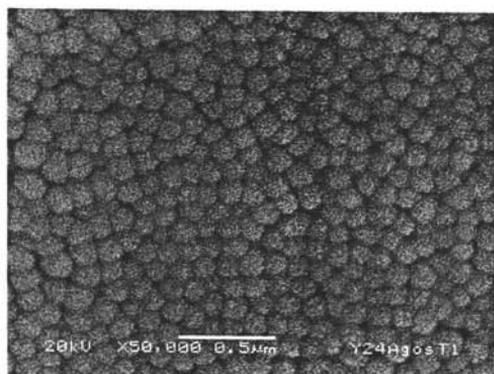
Micrografía de reacción a 25°C: se observan partículas pequeñas (<math><250\text{nm}</math>), que aunque acomodadas también tienden a juntarse.



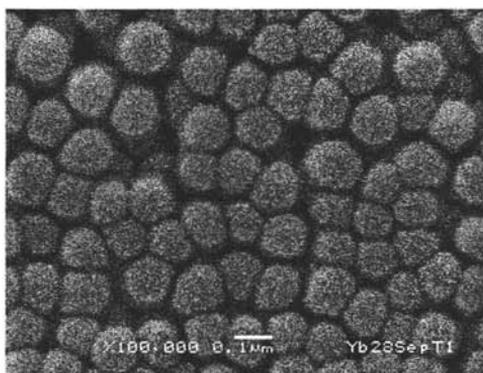
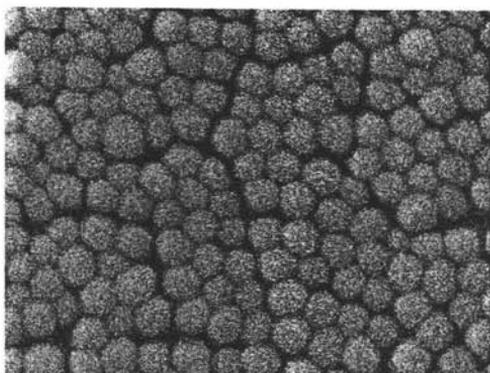
Micrografía proviene de la reacción a 32°C y tiempo cero: las partículas se ven pequeñas, se aprecian algunas deformes, dispersas y algunas juntas.



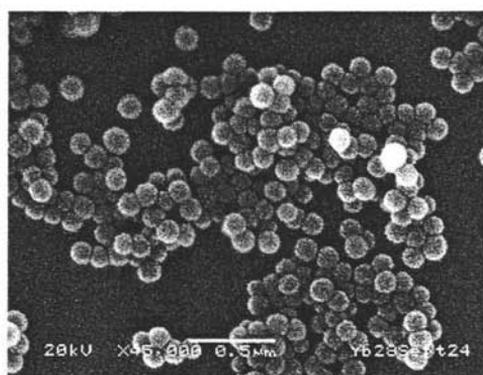
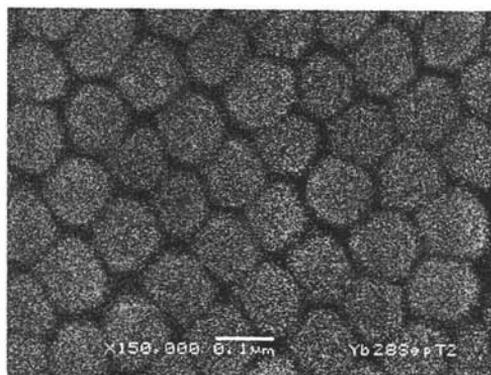
Micrografía de reacción a 32°C y tiempo de 24 horas: las partículas se ven pequeñas, se aprecian algunas deformes, los depósitos no son homogéneos.



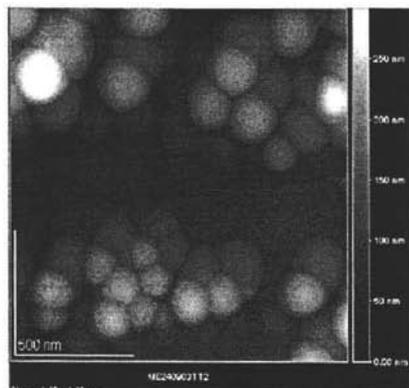
Las micrografías anteriores corresponden a la temperatura de 32°C, a diferentes tiempos de reacción, y las partículas se ven deformes, y ya no existen depósitos en monocapa.



Estas micrografías pertenecen a la muestra sintetizada a 50°C, tiempo cero y 1 hora de reacción respectivamente: en la izquierda las partículas se ven más o menos acomodadas pero muy juntas, tanto que se deforman; en la derecha se observa que ya se pierde la monocapa y las partículas se juntan más, hasta deformarse.

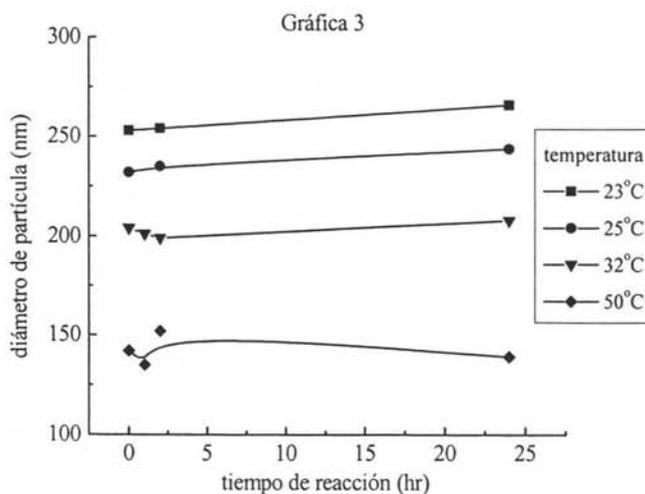


Las dos micrografías anteriores corresponden a la reacción llevada a cabo a 50°C: en la izquierda a dos horas de reacción las partículas se lograron acomodar aunque sufriendo ligeras deformaciones por el arreglo; en la derecha ya no hay monocapas y se ven tanto aisladas como juntas.



Micrografía de AFM de muestra sintetizada a 50°C, el depósito de partículas no es homogéneo sufriendo deformaciones, por efecto de coalescencia.

La siguiente gráfica muestra para una misma reacción hecha a diferentes temperaturas la variación del diámetro de partícula en función del tiempo.



De esta gráfica se obtiene que la tendencia es tal que el tamaño de partícula disminuye a medida que la temperatura aumenta, para las mismas concentraciones en reactivos, pero realizando las reacciones a diferentes temperaturas. Además, conforme pasa el tiempo el tamaño de partícula crece aunque en una forma mínima comparado con las tendencias que presentan las variaciones en TEOS e hidróxido de amonio.

### 3.3.1 ANÁLISIS

La velocidad de reacción es afectada por la temperatura. A temperaturas altas la solubilidad de la sílice es alta. Bogush [30] plantea una serie de reacciones en un intervalo de temperatura y sus resultados indican que el tamaño final de la partícula decrece monotónicamente conforme se incrementa la temperatura. Este resultado nos permite explorar un intervalo más amplio de temperaturas, siendo consistente con lo obtenido, es decir, a una temperatura de 50°C el tamaño de partícula es menor respecto al obtenido a temperatura ambiente, como lo demuestra nuestra Gráfica 3.

Tan [36] relaciona la tendencia en la disminución del tamaño conforme aumenta la temperatura basándose en el modelo propuesto por LaMer y Dinegar [37]. El modelo propone la existencia de una concentración crítica ( $C_{sat}^*$ ): si nos encontramos por encima de ésta se da la nucleación de manera notoria y por debajo de este valor la nucleación es mínima. La  $C_{sat}^*$  es significativamente mayor que la concentración de saturación  $C_{sat}$  (por arriba de ésta última ocurre crecimiento debido a que existe disponibilidad de núcleos). Cuando existe un número suficiente de núcleos se da el crecimiento, con una reducción en la supersaturación de ácido silícico por debajo de la  $C_{sat}^*$ . Ahora, basándonos en la afirmación hecha por Tan de que la reacción de hidrólisis decrece significativamente conforme disminuye la temperatura, tenemos que si se realiza una promoción de la nucleación por medio de un aumento en la temperatura, se obtiene como resultado partículas pequeñas.

Si tomamos en consideración que se obtiene un alto grado de dispersión cuando la velocidad de nucleación es alta y la velocidad de crecimiento es baja [20], se puede explicar en forma sencilla el

porque en las micrografías que pertenecen a muestras preparadas a mayor temperatura hay una marcada variación en el tamaño de partícula.

### 3.4 Variaciones en la concentración de TEOS usando como disolvente MeOH

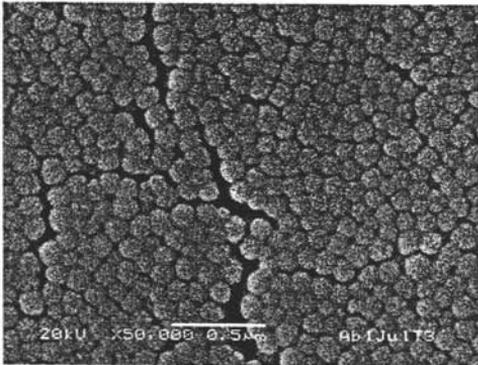
Como parte de los factores involucrados en la hidrólisis del TEOS, optamos por considerar una variable más, el cambio del disolvente utilizado durante la síntesis, cambiando Etanol por Metanol. Ya con la experiencia previa y los resultados de los otros parámetros, decidimos realizar una serie de ensayos en los que se mantienen constantes los volúmenes de agua, hidróxido de amonio, MeOH, y variamos la cantidad de TEOS utilizado.

Reacción	TEOS (mol)	TEOS (ml)
AB	0.000892	0.2
AC	0.00223	0.5
AD	0.00446	1.0
AE	0.00624	1.4

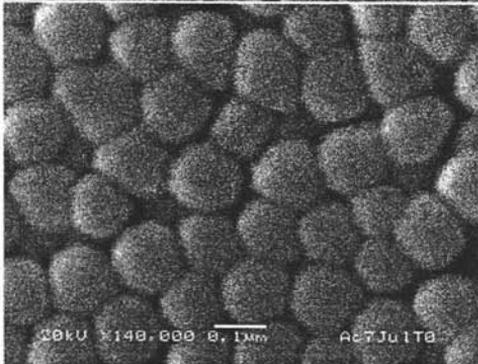
Reactivo	(mol)	(ml)
NH <sub>4</sub> OH	0.155	5.5
H <sub>2</sub> O	0.44	8.0
MeOH	0.493	20

Todas las reacciones enlistadas se llevan a cabo a temperatura ambiente, la agitación magnética es a 180 rpm, y los volúmenes de todos los demás reactivos se hallan enlistados en la tabla que se encuentra a la izquierda.

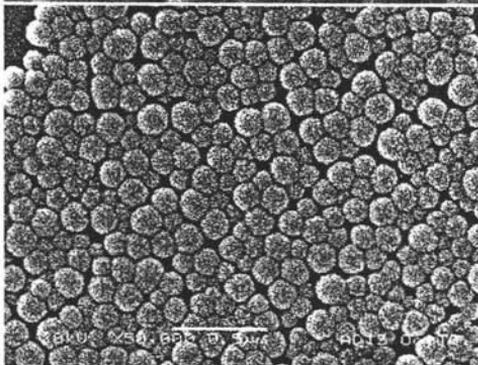
Se muestran a continuación una serie de micrografías de SEM que son representativas de las muestras que componen las variaciones en la concentración de TEOS, utilizando como disolvente Metanol.



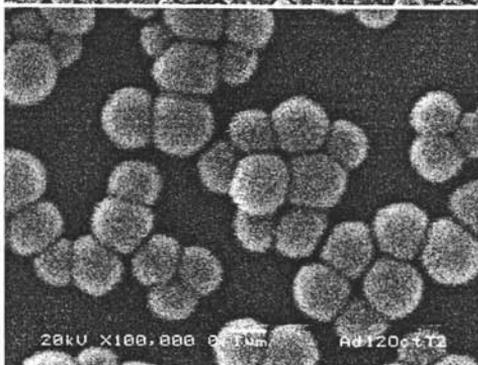
Micrografía de la muestra AB, a tiempo de 3 horas de reacción: Se puede apreciar que las partículas tienden a aglomerarse, perdiéndose los arreglos, y la forma esférica regular.



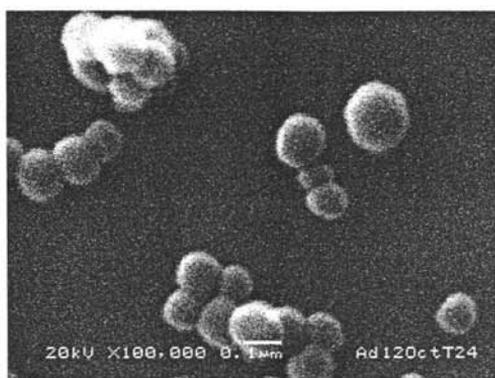
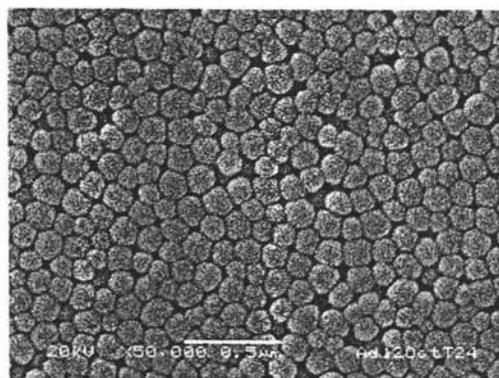
Esta micrografía pertenece a la muestra AC y demuestra lo que apenas se percibe en la de arriba, ya que se tomó a mayor magnificación: las partículas se hallan deformadas.



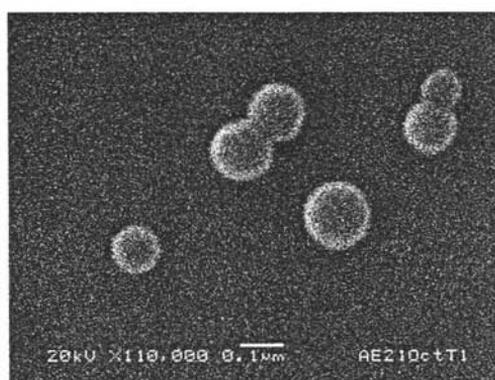
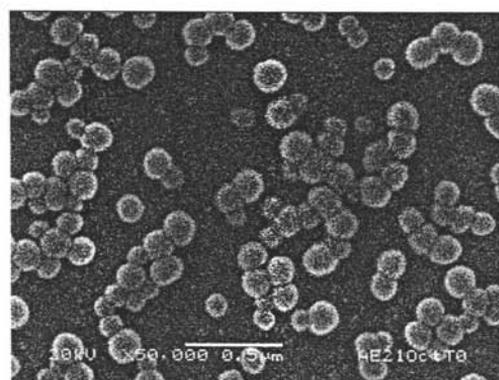
Esta micrografía corresponde a la muestra AD a tiempo cero: Se observa que aun cuando las partículas se lograron acomodar prácticamente en monocapa, las variaciones en tamaño son muy pronunciadas.



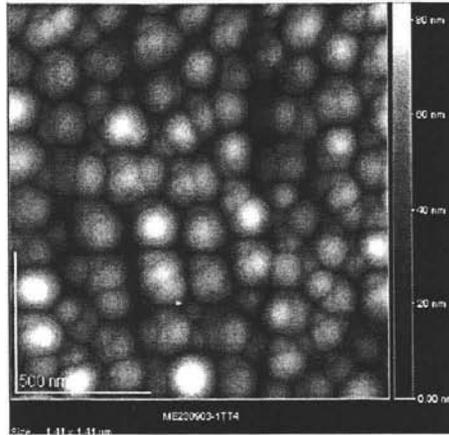
Micrografía de muestra AD a tiempo de 2 horas: Se aprecia claramente cómo las partículas se juntan, y como efecto de ello, se ven muy deformadas.



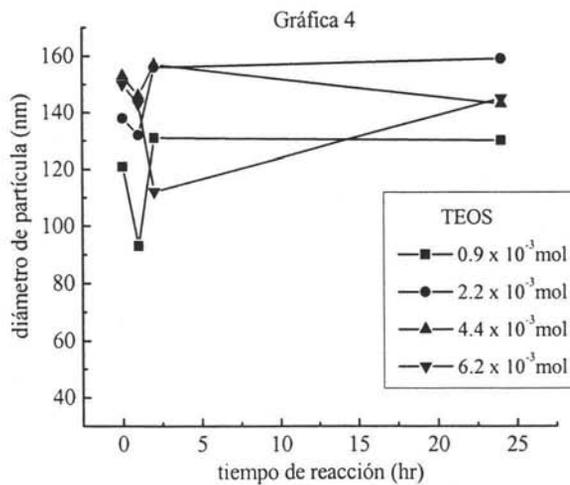
Las dos micrografías superiores pertenecen a la misma muestra "AD", y al mismo tiempo de reacción (24 hrs). Se puede observar que así como se lograron depósitos mas o menos uniformes, también se tienen depósitos en las que las partículas pueden estar aisladas.



Las dos micrografías anteriores pertenecen a la muestra AE, a un tiempo de cero y 1 hora, respectivamente. Ambas dejan ver que las partículas no crecen uniformes, se ven deformes, y también se puede observar cómo se juntan.



Micrografía de AFM perteneciente a la muestra "AE" en la que se aprecia la alta tendencia de las partículas a juntarse, perdiéndose el acomodo y sufriendo importantes deformaciones.



La Gráfica 4 muestra las variaciones en el diámetro de partícula en función del tiempo de reacción, para diferentes concentraciones de TEOS usando MeOH como disolvente. Para este caso ya no se puede observar una tendencia definida del crecimiento de las partículas, sólo se puede decir que para las diferentes concentraciones de TEOS utilizadas, los diámetros varían muy poco en comparación con el uso de EtOH.

### 3.4.1 ANÁLISIS

Normalmente un disolvente es utilizado para evitar separación de fase entre dos líquidos. Como los alcoxisilanos y el agua no son miscibles, se escoge como disolvente mutuo a un alcohol que es normalmente utilizado como agente homogeneizante. El objetivo esencial es estabilizar electrostáticamente los sistemas, esto es, controlar las distancias entre especies cargadas. Los disolventes utilizados son próticos, o sea que tenemos disponibilidad de protones lábiles, y de esta manera se tiene que los iones hidroxilo del catalizador pueden ser solvatados al formarse puentes de hidrógeno entre el  $\text{OH}^-$  y la molécula de disolvente, y con ello disminuyendo el efecto catalítico.

La disponibilidad de protones lábiles ejerce influencia sobre la reacción reversa de la hidrólisis, la reesterificación, y sobre la reversa de la condensación; los disolventes apróticos no participan en estas reacciones. Así se tiene que si se usan mezclas de disolventes próticos y apróticos se puede favorecer la hidrólisis y evitar las reacciones reversas [22].

Los efectos estéricos son importantes en la reacción de hidrólisis, ya que entre más larga sea la cadena del grupo alcoxi más lenta será la hidrólisis. Una cadena larga provee de mayor densidad electrónica al silicio, incrementándole la basicidad, volviéndose más estables los enlaces con los ligantes, y esto trae como consecuencia una hidrólisis más lenta.

En el pH en el que se realiza la reacción ( $\text{pH} = 9-12$ ), los silanoles se encuentran deprotonados y actúan como nucleófilos al interactuar con el solvente prótico; este último retarda la condensación en medio básico de la misma forma en que retarda la hidrólisis.

Los dos disolventes utilizados son próticos ( $\text{MeOH}$  y  $\text{EtOH}$ ), y son capaces de formar puentes de hidrógeno, con igual fuerza ya que su momento dipolar es el mismo (1.7 Debyes). La diferencia la hace el impedimento estérico, ya que etanol es un escudo más efectivo que impide una mayor condensación.

De acuerdo con Iler [24], los enlaces siloxano no son posibles de hidrolizar una vez formados, así que la reacción reversa a la condensación no procede.

Un incremento en la viscosidad del medio (decremento en el coeficiente de difusión), trae consigo una reducción de los coeficientes de difusión de las especies reactivas en solución. Puesto que el etanol es dos veces más viscoso que el metanol, podemos esperar partículas de mayor tamaño en etanol [22].

Green [38] muestra en un estudio hecho con la técnica de SAXS que las primeras partículas formadas en las etapas iniciales de crecimiento, son del doble de tamaño para EtOH respecto a MeOH ( $R_{\text{etanol}} = 8 \text{ nm}$  y  $R_{\text{metanol}} = 4 \text{ nm}$ ). Por tanto la difusión de sílice en metanol deja atrás al etanol. Si se comparan los dos disolventes para una disolución con la misma concentración de reactivos, se tiene que la nucleación es del orden de 16 veces mayor en metanol respecto a etanol.

#### 4. Conclusiones

Si describimos la serie de características que definen a las partículas coloidales de sílice, se podría decir de inicio que estamos hablando de un sol, liófilo, monodisperso, que al presentar sinéresis puede pasar al estado de gel. Todo esto es conveniente aclararlo porque anteriormente sólo había dado una definición de cada uno de estos términos, pero no los había referido en particular al sistema que sintetice. La síntesis de partículas coloidales de sílice es conocida desde ya hace buen tiempo, generalmente realizada vía el proceso Stöber [23], aunque nosotros realizamos una modificación experimental, que para las condiciones de laboratorio con las que se cuenta resultó favorable, produciendo partículas y depósitos más homogéneos sobre el sustrato. Esto queda de manifiesto en las diferencias entre las micrografías obtenidas a partir de muestras del proceso según como lo desarrolla Stöber y también Bogush [30], en las cuales las partículas no son homogéneas ni tampoco los depósitos, con respecto a las obtenidas bajo nuestro proceso modificado, que muestran significativamente mayor homogeneidad en el tamaño de partícula y en la forma de los depósitos.

Tomando en cuenta las diferentes formas de preparación de dispersiones coloidales, la forma en que se prepararon las partículas fue por condensación, aun cuando el término resulta vago ya que precedido a la reacción de condensación, se da una reacción de hidrólisis, situación que es determinante. La hidrólisis está lo suficientemente estudiada y es bien sabido que procede por una reacción  $S_N2$  (sustitución nucleofílica bimolecular). El mecanismo de condensación también está descrito junto a toda la serie de especies que se forman en las primeras etapas de condensación (dímeros, trimeros, tetrameros, ya sean de tipo cíclico o lineal etc).

Como la reacción guarda dependencia con diversas condiciones de síntesis, sobre las cuales se pueden realizar modificaciones, tenemos así que la hidrólisis y condensación son función de la composición de la mezcla de reacción y además de la temperatura. Por esto se realizaron

variaciones en la concentración de TEOS (precursor), del acelerador de la reacción (hidróxido de amonio), del disolvente (MeOH y EtOH), y la temperatura. Todo lo anterior más que con un afán de inferir en el modelo de crecimiento, se realiza para estimar cuantitativamente el crecimiento de las partículas en diámetro, sin querer llegar a un estudio de la cinética de crecimiento de las partículas.

Si para nuestros fines tuviéramos que definir las variables en orden de importancia que nos producen mejores resultados (partículas esféricas, con tamaños homogéneos), diría que en primer lugar se tiene la variación en concentración del acelerador (hidróxido de amonio), en segundo la concentración del precursor (TEOS), en tercero la temperatura, y por último el cambio de disolvente de EtOH a MeOH, pero en realidad es la combinación de estos parámetros lo que logra el objetivo que perseguimos.

En general se puede afirmar que un aumento en la concentración de TEOS trae como resultado partículas de mayor tamaño; las razones ya fueron discutidas anteriormente, pero lo que es importante resaltar en este punto, es que para nuestros fines, es decir, para obtener partículas monodispersas y del tamaño que queramos, debemos favorecer condiciones de poca nucleación. Esto se logra con concentraciones bajas de TEOS, pero qué tan bajas sean éstas, pues dependerá a su vez de la concentración del hidróxido de amonio, acelerador que sabemos promueve la hidrólisis y, si la concentración es alta, las partículas también crecerán mucho. Además hay que tomar en cuenta la dependencia con la temperatura, aunque ya demostramos que es más conveniente la reacción llevada a cabo a temperatura ambiente, ya que en ésta no se da la coalescencia (unión de partículas ya crecidas, dando una más grande, pero deforme), y la forma es esférica regular, rasgos que también se favorecen bajo el uso de Etanol, en lugar de Metanol.

Entonces resumiendo nos conviene no aumentar la temperatura por encima de la ambiente (al menos no más de 5°C), el uso de Etanol, y lo más importante, lograr una concentración adecuada

entre TEOS e Hidróxido de Amonio. Aunque de forma más estricta se debe de hablar de una proporción de TEOS/H<sub>2</sub>O, de acuerdo con lo propuesto por Keefer [31].

Se sabe respecto de la cinética química de la reacción que es de primer orden para la concentración del acelerador, es decir, [OH], situación que no es la misma para la concentración de TEOS en la que puede cambiar el orden de la reacción, si existen variaciones para su concentración. Pero cómo llegar a este punto de "concentración adecuada"? Yo me atrevería a decir que no existe un modelo confiable de reproducibilidad, en el que se diga que a ciertas concentraciones el tamaño va a ser bien definido. Si se logra obtener la monodispersión, sólo se puede hablar de que existen aproximaciones, y cualquier cambio en las condiciones de los reactivos o la temperatura, trae consigo modificaciones en el tamaño; claro está que estamos refiriéndonos a tamaños nanométricos, en los que diferencias de 10 o 20 nm, a veces resultan ser errores en cálculos de estimación de diámetro hechos por el software del microscopio.

La forma en que se explica la formación y crecimiento de las partículas no es del todo claro, hay quien afirma que el paso determinante es la hidrólisis y quien afirma que es la condensación. Por ello se recurre a diferentes modelos.

El crecimiento explicado por el modelo de **Ostwald ripening**, que ya se había explicado anteriormente, se funda en que el crecimiento de partículas grandes, se da a costa de otras partículas más pequeñas, mediante la disolución progresiva de éstas hasta su completa desaparición. Durante este proceso no hay cambio sustancial del contenido de soluto en la dispersión. El crecimiento se detiene cuando la diferencia en solubilidad entre partículas pequeñas y partículas grandes es sólo de algunas ppm. Sin embargo, es importante señalar que nuestra metodología para caracterizar el material no permite realizar una cuantificación de partículas en disolución.

Otro modelo de crecimiento es el de La Mer y Dinegar [37], en el que se habla de una concentración crítica ( $C_{sat}^*$ ), y cuando ésta se alcanza hay nucleación. Como resultado las partículas consumen especies solubles y así se reduce el nivel de supersaturación. Cuando esto ocurre la nucleación se detiene, y la partícula crece continuamente, así se reduce la supersaturación de ácido silícico por debajo de la  $C_{sat}^*$ . La uniformidad en el tamaño de partícula se obtiene cuando existe un periodo corto de nucleación y el mecanismo de crecimiento se basa en que partículas pequeñas crecen rápidamente y partículas grandes crecen lentamente.

Ya vimos que Toral [20] afirma que el tamaño de partícula depende de las velocidades relativas de dos procesos en competencia: nucleación y crecimiento. Esto viene a reafirmar lo propuesto en ambos modelos. El cómo controlar estos factores resulta en una serie de caminos, en los que las variaciones en las condiciones de síntesis pueden ser tantos como nuestros instrumentos de medición lo permitan, hállese desde las pipetas que uso para agregar los reactivos, o hasta del software del que hecha mano el microscopio y que permite obtener un promedio de diámetro de partícula.

Las motivaciones de esta investigación sobre el crecimiento de las partículas coloidales de sílice serían las potenciales aplicaciones ya mencionadas en la Introducción, por lo que explicarlas sería redundante. Sin embargo, es pertinente aclarar que en nuestro caso esto sólo representa una primera etapa de toda una serie de experimentos futuros, ya que constituyen el precedente para continuar trabajando con partículas coloidales. Una vez controlado el crecimiento y los depósitos, irradiaremos las partículas con haces de iones pesados para lograr deformarlas plásticamente, pasando de la forma esférica a elipsoides oblatos o hasta prolotos, todo para obtener partículas con formas diferentes que tendrán propiedades físicas distintas, abriendo la puerta a potenciales aplicaciones tecnológicas de otra índole. Es así que el presente trabajo sólo muestra el inicio de todo un campo dispuesto a ser explorado.

## 5. Bibliografía

- [1] W. Lian, A. Ally, *Analytical Biochemistry* 334 (2004) 135.
- [2] F.F. Zhang, Q. Wan. *J. of Electroanal. Chem.* April 2004
- [3] J.H. Park, S.G. Oh, B.W. Jo, *Materials Chemistry and Physics* 87 (2004) 301.
- [4] T. Watanabe, S. Hasegawa, *International J. of Pharmaceutics* 25 (2003) 283.
- [5] L. Hilliard, X. Zhao, *Analytica Chimica Acta* 470 (2002) 51.
- [6] C. Grüttner, J. Teller, *J. Magnetism and Magnetic Materials* 194 (1999) 8.
- [7] C. Kneuer, M. Sameti, *International Journal of Pharmaceutics* 196 (2000) 257.
- [8] Zs. Csogör, M. Nacken, M. Sameti, *Materials Science and Engineering C* 23 (2003) 93.
- [9] D. Luo, E. Han, N. Belcheva, W.M. Saltzman, *J. Controlled Release* 95 (2004) 333.
- [10] Y. Sun, L. Duan, Z. Guo, *J. Magnetism and Magnetic Materials* 285 (2005) 65–70.
- [11] M. Abdullah, S. Shibamoto, *Optical Materials* 26 (2004) 95.
- [12] S. Das, T.K. Jain, A. Maitra, *J. Colloid and Interface Science* 252 (2002) 82.
- [13] N. Kim, M.S. Kwon, *Tetrahedron Letters* 45 (2004) 7057.
- [14] Yang P, M.K. Lu, C.F. Song, *Materials Science and Engineering B* 97 (2003) 149.
- [15] S. Ramesh, H. Minti, *Optical Materials* 13 (1999) 67.
- [16] K.P. Velikov, T. van Dillen, A. Polman, *Applied Physics Letters* 81 (2002) 838.
- [17] S. Kundu, M. Mandal, *J. Colloid and Interface Science* 272 (2004) 134.
- [18] Y. Feng, S.M. Zhou, *Materials Letters* 57 (2003) 2409.
- [19] [http://chimera.javeriana.edu.co/bo301pdf2002/bo30112\\_p44d.pdf](http://chimera.javeriana.edu.co/bo301pdf2002/bo30112_p44d.pdf)
- [20] M.T. Toral, *Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos*, Ed. URMO, España, 1973
- [21] <http://webs.uvigo.es/coloides/investigacion.htm>
- [22] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston, 1990.

- [23] W. Stöber, A. Fink, J. Colloid and Interface Science 26 (1968) 62.
- [24] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- [25] E.R. Pohl, F.D. Osterholtz, in *Molecular Characterization of Composite Interfaces*,  
(Eds. H Ishida and G. Kumar), Plenum, New York, 1985, p. 157.
- [26] S.E. Johnson, J.A. Deiters, R. Day, J. American Chemical Society 111(1989) 3250.
- [27] I.M. Lifshitz, V.V. Sylozov, J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 35.
- [28] <http://mse.iastate.edu/microscopy/home.html>
- [29] <http://stm2.nrl.navy.mil/how-afm/how-afm.html>
- [30] G.H. Bogush, C.F. Zukoski, J. Non-Crystalline Solids 104 (1988) 95.
- [31] K. Keefer, Materials Research Society Symposium Proceedings 73 (1986) 295.
- [32] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, J. American Chemical Society 72 (1950) 5705.
- [33] T. Matsoukas, E. Gulari, J. Colloid and Interface Science 124 (1988) 252.
- [34] M.G. Voronkov, V.P. Mileshekevich, *The Siloxane Bond: Physical Properties and Chemical Transformations*, Consultants Bureau, New York, 1978.
- [35] A.K. van Helden, J.W. Jansen, A. Vrij, J. Colloid and Interface Science 81 (1981) 354.
- [36] C.G. Tan, J. Colloid and Interface Science 118 (1987) 290.
- [37] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, J. American Chemical Society 72 (1950) 4847.
- [38] D.L. Green, J. Colloid and Interface Science 266 (2003) 346.