

Índice

Prólogo

Tema 1. Introducción al proceso sol-gel

Introducción

1.1. Definición

1.2. Reacciones implicadas: hidrólisis y condensación

1.3. Etapas del proceso sol-gel

1.4. Rutas no hidrolíticas

1.5. Geles de carbón

1.6. Ventajas e inconvenientes del método sol-gel

Ejercicios de autoevaluación

Tema 2. Gelificación y envejecimiento

Introducción

2.1. Fenómeno de gelificación

2.1.1. Teoría clásica

2.1.2. Teoría de la percolación

2.2. Procesos de envejecimiento

2.3. Propiedades mecánicas: módulo elástico, viscosidad y fuerza

2.3.1. Módulo elástico

2.3.2. Viscosidad

2.3.3. Fuerza

Ejercicios de autoevaluación

Tema 3. Secado de los geles y tratamiento térmico

Introducción

3.1. Secado convencional. Xerogeles

3.2. Secado con fluidos supercríticos. Aerogeles

3.3. Estructura de los geles porosos: xerogeles y aerogeles

3.4. Otros métodos de secado

3.5. Tratamiento térmico. Cambios estructurales producidos durante el calentamiento

3.5.1. Recubrimiento superficial de OH y OR

3.5.2. Deshidroxilación

3.5.3. Cambios estructurales producidos durante el calentamiento

Ejercicios de autoevaluación

Tema 4. Factores controlantes del proceso sol-gel

Introducción

4.1. Generalidades

4.2. Naturaleza del metal y polaridad del enlace metal-carbono

4.3. Naturaleza del grupo alcóxido

4.4. Relación de hidrólisis

4.5. Catálisis ácida o básica (pH)

4.6. El disolvente

4.7. Aditivos químicos

4.8. Surfactantes

Ejercicios de autoevaluación

Tema 5. Aplicación en la síntesis de diferentes tipos de materiales

Introducción

5.1. Propiedades únicas de los geles

5.2. Películas delgadas y recubrimientos

5.2.1. Recubrimientos ópticos

5.2.2. Películas

5.3. Monolitos

5.4. Polvos, granos y esferas

5.5. Fibras

5.6. Materiales compuestos o composites

5.6.1. Híbridos organoinorgánicos

5.7. Geles porosos y membranas

5.7.1. Soportes y catalizadores

5.7.2. Sensores

5.8. Óxidos mixtos

5.8.1. Geles derivados de alcóxidos

5.8.2. Geles derivados de carboxilatos

5.8.3. Termólisis de los geles derivados de alcóxidos

5.8.4. Termólisis de los geles derivados de carboxilatos

5.8.5. Cristalización del óxido

5.9. Otras aplicaciones

Ejercicios de autoevaluación

Tema 6. Técnicas de caracterización

Introducción

6.1. Estudio de la transición sol-gel

6.2. Estudio de la textura de los sólidos. Determinación de áreas superficiales y distribución de poros

6.2.1. Introducción

6.2.2. Fisisorción

6.2.3. Tipos de isothermas de fisisorción

6.2.4. Métodos de medida

6.2.5. Métodos para determinar la superficie de un sólido

6.2.6. Distribución del tamaño de poro. Volumen de poro

6.3. Análisis térmico

6.3.1. Definición y clasificación

6.3.2. Factores que afectan a las curvas termogravimétricas

6.3.3. Derivada de la curva de termogravimetría

6.3.4. Análisis térmico diferencial (ATD)

6.3.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

6.4. Microscopías electrónicas

6.4.1. Introducción

6.4.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

6.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

6.4.4. Preparación de las muestras

6.5. Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos (RMN)

6.5.1. Introducción y fundamento de la técnica

6.5.2. Interacción núcleo-entorno estructural

6.5.3. Aplicaciones de la RMN al estudio de análisis estructural

6.5.4. Aplicaciones de la RMN en la síntesis de materiales

Ejercicios de autoevaluación

Soluciones de los ejercicios de autoevaluación

Introducción

El presente tema sirve de introducción al proceso sol-gel. Tras su definición y la presentación de las reacciones implicadas en el mismo, se introducen de modo muy breve las etapas por medio de las cuales transcurre. Una alternativa a los procesos sol-gel convencionales es la de no realizar la hidrólisis, mediante el empleo de las llamadas rutas no hidrolíticas, que se estudian a continuación. La obtención de los acuageles orgánicos se muestra en el apartado denominado *Geles de carbón*. El tema finaliza presentando las principales ventajas e inconvenientes del método sol-gel.

1.1. Definición

En los procesos sol-gel se parte de los alcóxidos metálicos. Aunque el primer alcóxido fué sintetizado en 1846, tuvo que pasar casi un siglo hasta que en los años 30 se vio que los alcóxidos podían ser utilizados para la preparación de los óxidos. Fue en los años 60 y 70 cuando la industria de la cerámica empezó a interesarse en los geles como precursores de los óxidos. Sin embargo, la explosión de actividad que continúa hoy día data de finales de los años 70, cuando Yoldas demostró que podían obtenerse monolitos por secado cuidadoso de los geles. A partir de entonces se produjo el *boom* de la Química sol-gel para la síntesis de numerosos materiales.

El proceso sol-gel es un método de síntesis en el cual, partiendo de precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, se obtiene un esqueleto del óxido mediante reacciones de hidrólisis y polimerización a baja temperatura, lo cual permite la síntesis de fases metaestables del óxido e incluso de sólidos mixtos organoinorgánicos. Las especiales características de los soles y geles permiten la síntesis de fibras, láminas, cadenas, geles y polímeros tridimensionales.

Una característica particular del proceso sol-gel es la posibilidad que ofrece de controlar el proceso de síntesis desde el precursor molecular al producto, lo cual supone la posibilidad de sintetizar nuevos materiales órgano-inorgánicos.

1.2. Reacciones implicadas: hidrólisis y condensación

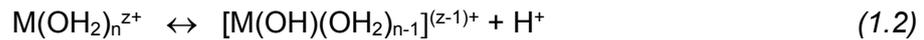
Generalmente, se describen dos rutas en la literatura, dependiendo de si el precursor es una disolución acuosa de una sal inorgánica o un alcóxido disuelto en un disolvente orgánico. En ambos casos, las reacciones pueden ser descritas como sigue:

1) *Hidroxilación del precursor*, conduciendo a la formación de enlaces M-OH:

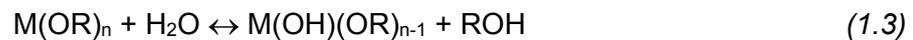
1a) la hidroxilación de la sal inorgánica se lleva a cabo modificando el pH de la disolución acuosa, lo que conduce a la protonación de oxoaniones:



o a la desprotonación de acuocaciones:

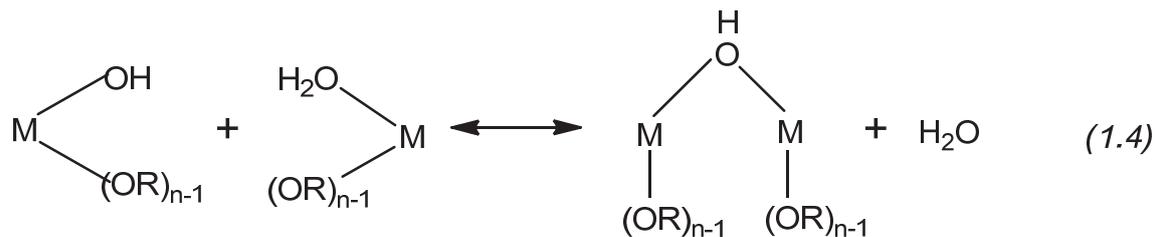


1b) la hidroxilación de los alcóxidos se produce vía hidrólisis por adición de agua:

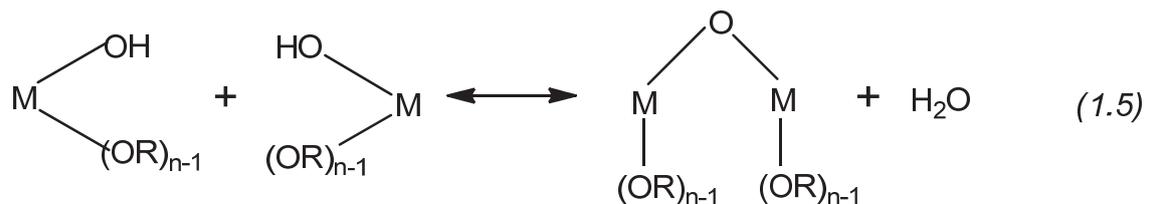


2) *Condensación*: a la hidroxilación le sigue un proceso de policondensación, que conduce a la eliminación de moléculas de agua o de alcohol, mediante procesos de olación (formación de puentes OH) u oxolación (formación de puentes oxígeno):

2.a) Olación



2.b) Oxolación



El enlace M-O-R es termodinámicamente bastante estable, debido al enlace π que se produce entre el orbital p del oxígeno y los orbitales d vacíos del metal. Sin embargo, como los grupos OR son bastante electronegativos, el metal es muy reactivo y susceptible a ser atacado por una molécula nucleofílica. De este modo, este tipo de reacciones de condensación son, reacciones de sustitución o adición nucleofílica, dependiendo de que el número de coordinación preferente del metal esté satisfecho o no, respectivamente.

1.3. Etapas del proceso sol-gel

En las reacciones de condensación se libera una molécula pequeña, como agua o alcohol, y se forman puentes de oxígeno o puentes OH, dando lugar a polímeros lineales más o menos entrecruzados y a moléculas cada vez mayores, en función del tipo de alcóxido de partida.

Como es sabido, un polímero es una molécula de alto peso molecular, formado por cientos o miles de unidades, llamadas monómeros, que son capaces de formar, al menos, dos enlaces, siendo el número de enlaces que un monómero puede formar designado con el término **funcionalidad, f** .

La adición de agua inicia el proceso de hidrólisis y polimerización conduciendo a la formación de un **sol**, que es una suspensión de partículas sólidas coloidales (10-10.000 Å) en un líquido. Por posterior adición de agua se puede conseguir la desestabilización del sol, que se transformará en un **gel**, el cual es un sólido coloidal amorfo con un componente fluido disperso y atrapado en un esqueleto tridimensional. La formación de enlaces no se detiene en el punto de gelificación. El término envejecimiento se aplica al proceso de cambio en la estructura y propiedades del gel que ocurre al transcurrir el tiempo después de la gelificación, como son nuevas reacciones adicionales de hidrólisis y reesterificación.

La **sinéresis** es el encogimiento del esqueleto del gel: la formación de enlaces o la atracción entre las partículas induce a una contracción del esqueleto y a la expulsión del líquido de los poros.

Una vez envejecido el gel, debe someterse al proceso de **secado** y, posteriormente al **tratamiento térmico** adecuado para conseguir el óxido metálico que se va buscando.

Para hacerse una idea de cómo pueden afectar las velocidades de hidrólisis y de condensación al aspecto del material obtenido, se presenta la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Influencia de las velocidades relativas de hidrólisis y condensación en la estructura del gel

Velocidad de hidrólisis	Velocidad de condensación	Resultado
Lenta	Lenta	Coloide/sol
Rápida	Lenta	Gel polimérico
Rápida	Rápida	Gel coloidal/ ppdo.gelatinoso
Lenta	Rápida	Precipitación controlada

Sin embargo, esta descripción de la química del proceso sol-gel está demasiado simplificada y son numerosas las variables que pueden influir en la preparación del material, originando cambios en su estructura, morfología, e incluso, composición química, como se verá en el tema 4, donde se estudiarán en profundidad las variables que influyen en el proceso sol-gel.

Uno de los sistemas que ha sido más estudiado por el método sol-gel es el de los alcóxidos de silicio, en concreto, el TEOS (tetraetilortosilicato). Una característica importante de la polimerización del TEOS es la competencia que existe entre los procesos de hidrólisis, condensación y separación de fase. Por ejemplo, cuando el TEOS ha sufrido una primera hidrólisis, puede a continuación:

- 1) Conducir a una segunda hidrólisis,
- 2) Reaccionar con otro monómero para producir un dímero y/o
- 3) Precipitar para formar una fase separada (generalmente en forma de partículas coloidales).

El que transcurra un proceso u otro vendrá gobernado por las cinéticas y termodinámicas de los procesos que compiten. Los grupos silanoles ($-\text{Si}-\text{OH}$) son muy poco solubles en un disolvente agua/alcohol, mientras que los grupos etóxido ($-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$) son bastante solubles. Así, si los grupos silanoles condensan muy rápidamente, los polímeros pueden permanecer en disolución. Por el contrario, si la velocidad de condensación es lenta, las especies hidrolizadas pueden acumularse y dar lugar a separación de fase.

También puede haber situaciones en las que la separación de fase ocurra incluso aunque la concentración de silanoles esté por debajo de los niveles de saturación.

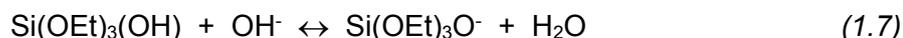
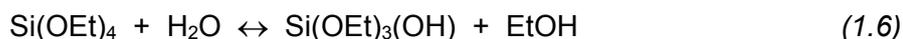
Cuando la separación de fase no interfiere, ocurre una polimerización homogénea y creciente del TEOS. La hidrólisis y condensación del TEOS que transcurren a la vez conducen entonces a un ordenamiento de oligómeros y polímeros de varios tamaños, formas y diferente grado de hidrólisis.

La primera reacción que ocurre es la **hidrólisis**, que convierte los grupos alcóxido en grupos hidróxido.

En presencia de ácido ($[\text{HCl}] \approx 1 \times 10^{-3}$), las constantes de equilibrio de hidrólisis no cambian significativamente según el grado de extensión de la misma. Como sería de esperar para un catalizador, la concentración de ácido no ejerce influencia aparente en las constantes de equilibrio de la hidrólisis. En principio, a concentraciones muy altas de ácido, la protonación del silanol y la formación de catión siliconio pueden llegar a ser importantes y alterar el equilibrio de hidrólisis. Sin embargo, no existe evidencia de una concentración significativa de tales cationes en presencia de una concentración moderada de ácido (niveles de hasta $[\text{HCl}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$). La entalpía de la hidrólisis es pequeña, de modo que las constantes de equilibrio serían insensibles a la temperatura.

En presencia de una base, el equilibrio de hidrólisis parece ser más favorable que en presencia de un ácido. El cambio en la distribución del equilibrio de hidrólisis en presencia de una base puede atribuirse a un equilibrio de desprotonación acoplado

(conversión de silanoles a $\equiv\text{SiO}^-$). Por ejemplo, para el caso del TEOS mono hidrolizado es necesario considerar los equilibrios siguientes:



La siguiente reacción simple del monómero es la formación del dímero por **condensación** de los grupos OH de los silanoles.

La condensación puede ocurrir entre dos grupos silanoles (produciendo agua) o entre el silanol y los grupos etóxido (produciendo alcohol). Algunos autores han demostrado que, en presencia de ácido ($[\text{HCl}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$), domina el primer tipo de condensación.

En sus experimentos, la cantidad de agua utilizada estuvo limitada ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}] < 0.5$), de modo que el equilibrio entre las especies monoméricas parcialmente hidrolizadas se consiguió rápidamente, consumiéndose todo el agua. La velocidad inicial de formación del dímero y las correspondientes concentraciones de hidroximonómero y de grupos etóxido variaban según el contenido de agua y por tanto, el grado de hidrólisis del monómero. A altas concentraciones de ácido ($[\text{HCl}] = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$) a las cuales la dimerización ocurre rápidamente, el equilibrio entre el monómero de TEOS y el dímero se alcanza rápidamente. En disoluciones con concentración muy baja de ácido ($[\text{HCl}] \leq 10^{-4} \text{ M}$) y en disolución básica, es difícil observar la dimerización del TEOS. Esta parece ser de nuevo rápida a altas concentraciones de base ($[\text{NaOH}] = 0.1 \text{ M}$). La polimerización de los silanoles es claramente reversible en disoluciones acuosas neutras y básicas.

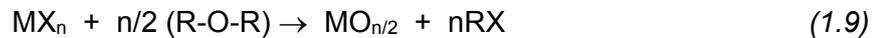
1.4. Rutas no hidrolíticas

En los procesos sol-gel convencionales, la formación de los soles o geles se origina por la formación de puentes M-O-M a través de reacciones de hidrólisis y poliocondensación. Sin embargo, existe una ruta no hidrolítica, en la cual los puentes M-O-M se pueden obtener por reacciones de condensación entre grupos haluro y donadores de oxígeno, como grupos alcóxidos, aldehído y éter.

Así, por condensación entre un grupo haluro y un grupo alcóxido, se elimina el haluro de alquilo correspondiente:

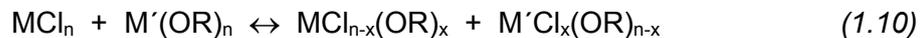


Para evitar el uso de los alcóxidos, que a menudo son caros, los grupos alcóxido pueden ser generados *"in situ"* mediante la eterólisis del haluro metálico por un éter orgánico:



Como se puede observar, la estequiometría de ambas reacciones requiere el mismo número de grupos alquilo (procedentes del alcóxido o del éter) que de grupos haluro.

Mediante este procedimiento se han preparado geles de sílice, alúminas, óxidos de metales de transición, óxidos binarios de diferentes tipos. Aunque inicialmente se estudiaron sistemas binarios en los que uno de los componentes era la sílice, posteriormente se han estudiado óxidos bicomponentes de dos metales de transición. Cuando los cloruros metálicos y los alcóxidos metálicos se mezclan, ocurre una reacción rápida de intercambio del ligando, dando lugar a una mezcla de cloro-alcóxidos metálicos:

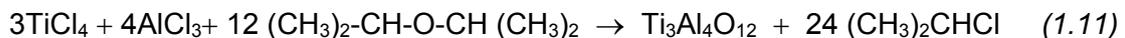


de modo que ocurren homo y heterocondensaciones. Se conseguirá homogeneidad si ambas condensaciones ocurren a velocidades similares, hecho que no siempre ocurre, lo que va a provocar una separación de fases, como ocurre en el caso de los sistemas sílica-titania.

Un sistema estudiado por nuestro grupo de investigación, sintetizado por la vía no-hidrolítica, fue el del óxido mixto de composición $0.6 TiO_2 \cdot 0.4 Al_2O_3$, que corresponde a una estequiometría de $Ti_3Al_4O_{12}$. Los precursores sintetizados por estas vías son los que se describen a continuación.

a) Vía haluro+haluro+éter (phaha)

La preparación de este precursor implica la vía haluro+haluro+éter, o sea, la eterólisis de cloruros metálicos para formar *"in situ"* la función alcóxido. Se preparó según la estequiometría de la siguiente reacción:



Se eligió el éter diisopropílico porque otros autores encontraron que era el más eficaz en términos de condensación del gel cuando realizaron síntesis mixtas de geles de Zr-Ti. El modo de síntesis fue el descrito a continuación.

El $AlCl_3$ (sólido) fue añadido lentamente a la cantidad correspondiente de éter diisopropílico y se mantuvo a reflujo durante 30 minutos a 80 °C ($P_{eb \text{ éter}} = 68 \text{ °C}$) hasta total disolución. Una vez enfriada la disolución, se le añadió lentamente el $TiCl_4$, y se mantuvo bajo agitación constante a reflujo a 65-70 °C. La disolución gelificó en 30 minutos. Se paró la agitación y el gel se dejó envejecer. Después de tres días se comprobó que estaba totalmente seco, por lo que no fue secado en estufa.

b) Vía haluro + alcóxido

Implica la condensación térmica entre un cloruro metálico y un alcóxido metálico. Se han sintetizado varios precursores, unos utilizando cloruro de titanio y dos alcóxidos de aluminio diferentes, y otro empleando alcóxido de titanio y cloruro de aluminio. Los precursores utilizados son los siguientes:

b.1) phaTiTerAl



El *terc*-butóxido de aluminio fue añadido lentamente al TiCl_4 y se mantuvo agitando a 100 °C, observándose la gelificación al cabo de 24 horas. El gel fue envejecido durante 5 días, secado en estufa a 80 °C durante 14 horas y posteriormente calcinado.

b.2) phaTilsAl



Como el isopropóxido de aluminio es un sólido, fue necesario disolverlo previamente en 25 ml de CCl_4 a reflujo a 90 °C durante 1 hora y 20 minutos, hasta conseguir una disolución homogénea. Luego se le añadió la cantidad correspondiente de TiCl_4 y se calentó a reflujo a 100 °C durante 24 horas. Al cabo de este tiempo no se observó el gel, sino un precipitado blanco amarillento que fue filtrado y secado en estufa a 80 °C, durante 14 horas y posteriormente calcinado.

b.3) plsTihaAl



De nuevo, y como en el caso anterior, como el AlCl_3 es un sólido, fue disuelto previamente en 25 ml de CCl_4 a reflujo a 90 °C durante 3 horas y 50 minutos, hasta observar una disolución homogénea. Luego se le añadió lentamente el IsopTi y se calentó a reflujo a 100 °C durante 27 horas. No se observó tampoco el gel, sino un precipitado de color grisáceo-negruzco que fue filtrado, secado en estufa a 80 °C y calcinado.

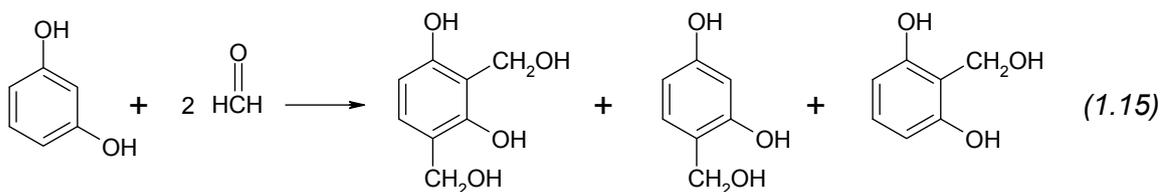
1.5. Geles de carbón

Aunque el método sol-gel se ha empleado fundamentalmente en la obtención de materiales inorgánicos, en los últimos quince años se ha llevado a cabo la obtención de acuageles orgánicos mediante la reacción de policondensación de formaldehído con algunos monómeros orgánicos como el resorcinol (1,3 dihidroxibenceno). Los acuageles obtenidos de esta manera pueden transformarse en xerogeles, aerogeles de carbón, aeroregeles de carbón activados o criogeles, en función del método de secado empleado (ver métodos de secado en el tema 3).

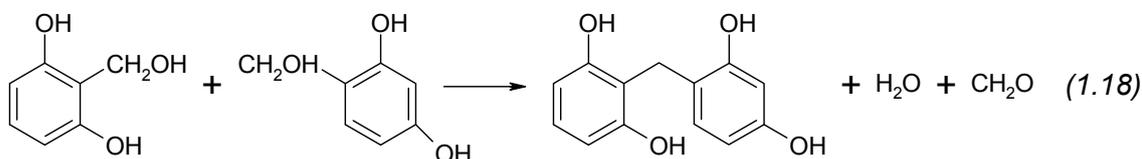
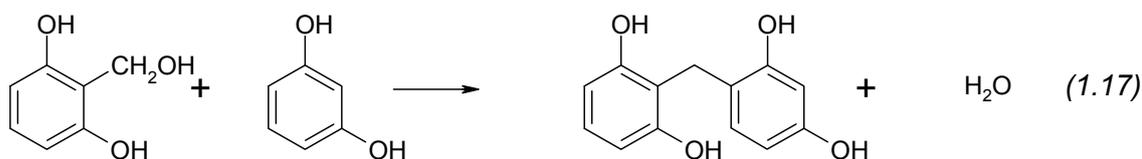
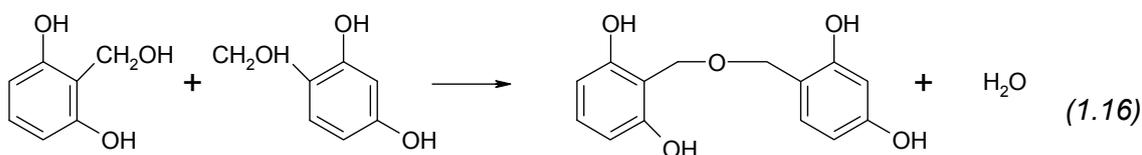
El resorcinol reacciona con el formaldehído mediante procesos de adición y condensación. Conforme avanza la reacción, se van formando agregados moleculares que terminan por dar lugar a una red tridimensional. Las reacciones involucradas en el proceso son las típicas de la síntesis de resinas fenólicas; el tipo de catálisis de estas reacciones es generalmente básica, aunque el resorcinol es muy reactivo y la reacción se puede llevar a cabo sin catalizador o incluso en condiciones ácidas.

El esquema de las reacciones que se producen es el siguiente:

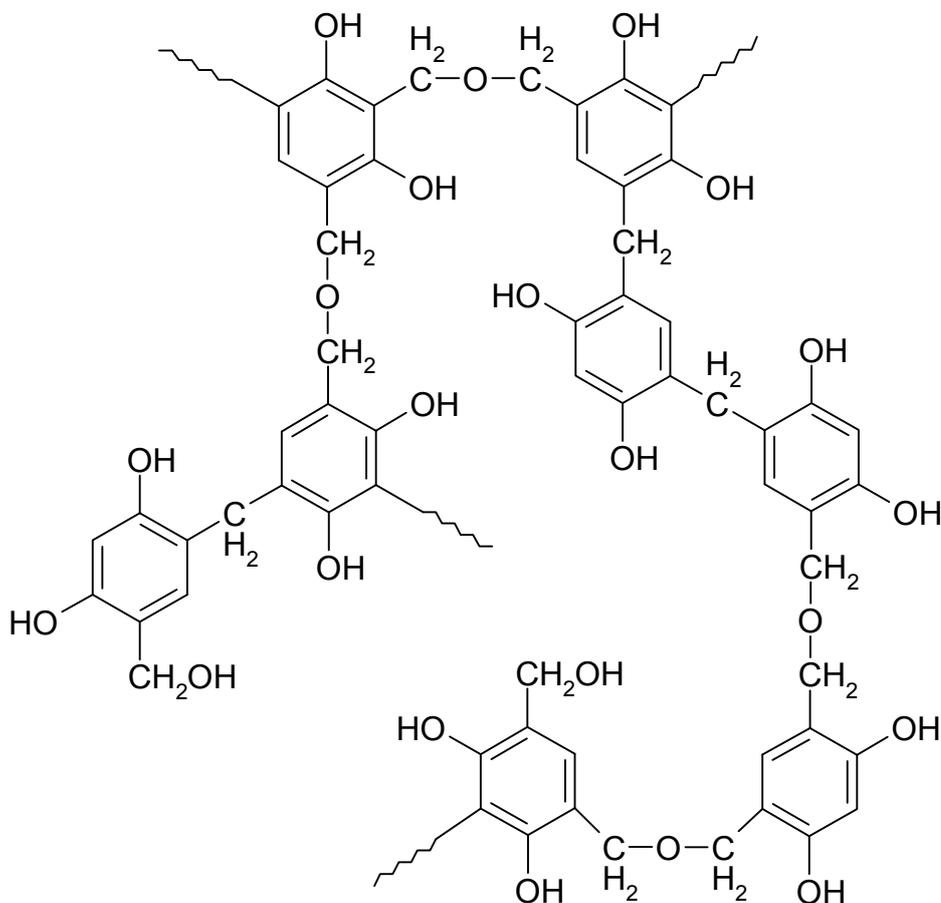
- Reacción de adición de formaldehído favorecida en posiciones orto y para:



- Reacciones de condensación:



Mediante esta serie de reacciones se forma una red polimérica tridimensional:



El crecimiento de diferentes redes tridimensionales da lugar a formación de clusters, que van aumentando de tamaño hasta provocar la gelificación.

Una vez se ha formado el gel comienza el proceso de envejecimiento. En este proceso continúan las reacciones antes descritas, terminando de reaccionar los monómeros restantes y entrecruzándose todavía más el polímero formado. De las condiciones del proceso de envejecimiento (duración y temperatura), van a depender en gran medida las propiedades fisicoquímicas del producto final obtenido. Una vez transcurrido el proceso de envejecimiento el paso siguiente es la eliminación del disolvente mediante una de las diferentes técnicas de secado descritas anteriormente. Una vez secado el gel, se somete a un proceso de pirólisis para formar el derivado carbonizado correspondiente.

Este método de síntesis abre numerosas puertas a la hora de la obtención de nuevos materiales mixtos órgano-inorgánicos, pues se puede dopar la matriz carbonosa con ciertos metales o incluso llegar a formar composites órgano-inorgánicos.

1.6. Ventajas e inconvenientes del método sol-gel

Entre las principales ventajas del proceso sol-gel se encuentran las siguientes:

- Alta homogeneidad de las disoluciones multicomponentes, geles y materiales obtenidos.
- Posibilidad de obtener materiales de formas muy variadas: fibras, partículas, esferas, composites, etc. debido a las propiedades reológicas de los soles.
- Baja temperatura de procesado, lo que conlleva:
- Ahorro de energía.
- Mínima pérdida por evaporación.
- Mínima contaminación del aire.
- Obtención de nuevos sólidos cristalinos y no-cristalinos, debido a la posibilidad de controlar y modificar cada etapa del proceso.
- Mejores características de los óxidos obtenidos (área superficial más alta, mayor homogeneidad y pureza, mejor control microestructural de las partículas metálicas, y distribuciones más estrechas de tamaños de partículas y de poros) si se comparan con los obtenidos por los métodos tradicionales de preparación.

Respecto a los inconvenientes del mismo, los más señalados son:

- Elevado costo de los materiales de partida.
- Problemas de encogimiento durante el secado.
- Presencia de poros residuales.
- Grupos hidroxilo residuales.
- Carbono residual.
- Riesgos de las disoluciones orgánicas.
- Larga duración del proceso.

El elevado coste de los materiales y la larga duración del proceso limitan el uso del mismo. La transformación del gel húmedo en un gel monolítico seco conlleva problemas, debido a que la eliminación del disolvente y la eliminación de los residuos orgánicos pueden hacer variar el encogimiento y el tamaño del poro. Sin embargo, la eliminación del disolvente bajo condiciones supercríticas (aerogel), mediante procesos térmicos