

**"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE SILICE
DOPADA CON Cu(II)"**

TESIS QUE PRESENTA:

Q. RUBEN ARROYO MURILLO

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS.

AGOSTO DE 1987.

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

ESTA TESIS FUE REALIZADA EN EL AREA DE QUIMICA
INORGANICA DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
BAJO LA DIRECCION DE:

Dr. ANTONIO CAMPERO CELIS.

A G R A D E C I M I E N T O S

Al Dr. Antonio Campero Celis

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
por la Beca de Maestría Asignación N-12715
Número de Registro 43480

A mi esposa y a mi hija:

Gema Sanchez D.

Gema Arroyo S.

con amor y cariño infinitos.

A mi madre:

Nivia Murillo P. de L.

con cariño y admiración.

A mis hermanos:

Edgar, Jessica, Nivia y Gabriel.

A la memoria de mi padre:

Rubén Arroyo M.

"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE SILICE
DOPADA CON Cu(II) "

I N D I C E

RESUMEN	1
I INTRODUCCION	2
II ANTECEDENTES	
II-1 GENERALIDADES	5
II-2 EL METODO SOL-GEL	6
II-3 LOS ALCOHOXISILANOS Y EL METODO SOL-GEL	12
II-4 ESPECTROSCOPIA DE VIDRIOS	18
II-4.a ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA	19
II-4.b ESPECTROSCOPIA VISIBLE-IR CERCANO	22
II-4.c ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	28
II-4.d ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA PARAMAGNE- TICA ELECTRONICA	30
III PARTE EXPERIMENTAL	
III-1 SINTESIS	32
III-2 RESULTADOS	33
IV DISCUSION DE RESULTADOS	
IV-1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	51
IV-2 TERMOGRAVIMETRIA Y CALORIMETRIA DIFERENCIAL	53
IV-3 SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA	56
IV-4 ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA Y DE RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA	61

V CONCLUSIONES 67

BIBLIOGRAFIA 68

R E S U M E N

Por el método sol-gel y usando tetraetóxido de silicio y acetato de cobre como materiales de partida, se prepararon -- vidrios de SiO_2 dopados con 0.5, 1.0, 5.0 y 10.0 % en peso de Cu(II) . Hidróxido de amonio fué usado como catalizador para obtener materiales con alta porosidad y se siguió una técnica para la obtención de polvos. La evolución del xerogel a vidrio por medio de diferentes tratamientos térmicos, fué seguida por espectroscopía infrarroja, análisis térmico gravimétrico y análisis termódiferencial. Los cambios sufridos en la esfera de coordinación de los iones cobre fueron seguidos por espectroscopía Ultravioleta-Visible-Infrarroja cercano y por Resonancia Paramagnética Electrónica. El estado de oxidación del cobre se determinó por susceptibilidad magnética.

I I N T R O D U C C I O N

Los sólidos vítreos son conocidos por el hombre desde - - hace muchos siglos y sus usos han variado grandemente desde - entonces. Del empleo puramente ornamental que tenían al prin cipio, han pasado a tener aplicaciones científicas y tecnoló- gicas muy importantes como son la fabricación de filtros, re- cipientes con alta resistencia a la corrosión por ácidos y ba ses, elaboración de materiales con baja conductividad térmi- ca, materiales con propiedades eléctricas importantes, etc. - Tambien los métodos de su preparación han variado con el tiem po. Hasta hace unos años el principal método usado para pre- parar vidrios era la fusión y enfriado de mezclas de sólidos, pero desde hace aproximadamente un siglo empezó el desarrollo de un nuevo método que en los últimos años se ha venido usan- do ampliamente para preparar materiales con características - especiales. Este método es el conocido como sol-gel y resul- ta demasiado costoso para preparar vidrios usados en la elabo- ración de recipientes comunes, pero tiene grandes ventajas en la preparación de nuevos materiales vítreos y cristalinos que no pueden ser preparados por el método de fusión. El método sol-gel involucra el mezclado de líquidos que posteriormente se convierten en geles y finalmente, por calentamiento a tem- peraturas más bajas que en el método de fusión, se forman vi- drios con características casi idénticas a las que tendrían - si se prepararan por el método tradicional. El uso de alcohó xidos metálicos como materiales de partida, da una ligera va- riación del método sol-gel general ya que en dicho método las etapas de formación del sol y del gel son reversibles y usando alcohóxidos metálicos estas etapas son irreversibles ya que - involucran reacciones de hidrólisis y condensación de los gru pos alcohóxido.

Usando alcohóxidos se pueden controlar las característi- cas más importantes de los materiales por la elección del ca-

talizador y cantidad de agua adecuados, la cantidad de solvente, la temperatura de reacción, el tipo de radical alcohóxido y la temperatura y velocidad de secado de los geles.

En este trabajo alcohóxido de silicio y acetato de cobre son usados para preparar vidrios de SiO_2 dopados con Cu(II) - en diferentes cantidades. El ión Cu(II) fué escogido ya que es un ión d^9 que es fácil de trabajar en Resonancia Paramagnética Electrónica.

Los objetivos de este trabajo pueden ser resumidos de la siguiente forma:

- 1) Preparación de SiO_2 vítreo dopado con Cu(II) por el método sol-gel, usando Tetraetoxisilano y acetato de cobre - como materiales de partida e hidróxido de amonio como catalizador para la obtención de vidrios porosos.
- 2) Seguir la evolución del proceso xerogel $\rightarrow$ vidrio por medio de espectroscopía Infrarroja, análisis termogravimétrico y análisis termodiferencial.
- 3) Determinar el estado de oxidación que presenta el cobre en los vidrios, por medio de la susceptibilidad magnética de los materiales.
- 4) Observar los cambios sufridos en la geometría de los ligantes que rodean los iones cobre dentro de la red de los vidrios por medio de espectroscopía.

pía Ultravioleta-Visible, Infrarrojo cercano y por espectroscopía de Resonancia - Paramagnética Electrónica.

I I A N T E C E D E N T E S

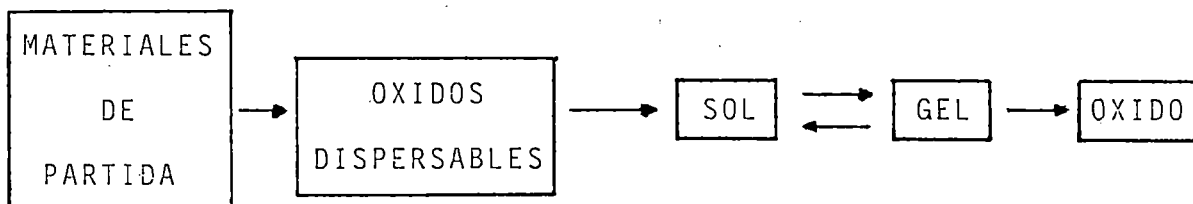
II-1 G E N E R A L I D A D E S

Los materiales sólidos pueden ser clasificados en base a su estructura en dos grupos: sólidos cristalinos y sólidos amorfos (1). En el primer grupo se consideran todos los materiales que poseen un carácter esencialmente cristalino, es decir, cuyos átomos están ordenados en tres dimensiones. En el caso de los sólidos amorfos quedan todos los materiales cuyos átomos están empaquetados completamente al azar. En estas sustancias, los átomos o moléculas pueden estar enlazados con bastante firmeza entre sí, aunque como ya se dijo presenten poca o ninguna periodicidad. Los vidrios y cerámicas son ejemplos comunes de materiales amorfos. Este tipo de materiales presentan algunas propiedades de gran importancia en cuanto a sus aplicaciones científicas y tecnológicas (baja expansión térmica, baja conductividad térmica, gran dureza, excelente resistencia a la corrosión por agentes químicos). Un método muy común para la preparación de vidrios y cerámicas es el enfriado de mezclas de óxidos fundidas a alta temperatura, aunque en los últimos años se ha incrementado el uso del método sol-gel para la preparación de este tipo de materiales (la expresión método sol-gel se ha estado usando frecuentemente para referirse a los métodos de preparación de vidrios en los cuales no está incluido el proceso de fusión), muchos de estos materiales tienen una composición química idéntica a los preparados por el método convencional de enfriado de mezclas fundidas. El método sol-gel también ha recibido gran interés para la preparación de cerámicas vítreas y cerámicas. Los vidrios preparados mediante el método sol-gel no involucran la fusión de mezclas de materias primas cristalinas, sino que en lugar de ello, mezclas líquidas reciben ciertos tratamientos hasta la obtención del vidrio o cerámica correspondiente. Ambos métodos tienen ventajas y desventajas impor-

tantes de uno con respecto al otro y seran mencionadas mas -- adelante.

I I - 2 E L M E T O D O S O L - G E L

El proceso sol-gel puede ser representado esquemáticamente como:



Los materiales de partida son químicamente procesados para formar un óxido dispersable que pueda formar un sol en contacto con agua o ácido diluido. Estos soles pueden ser mezclados conjuntamente con soluciones de sales de metales para formar precursores de óxidos multicomponentes. Al eliminar el agua del sol formado, éste nos produce un gel y como la transición sol-gel es frecuentemente reversible, entonces se puede controlar la forma y tamaño de las partículas. La calcinación del gel produce el óxido deseado. Existen varios caminos para la preparación de soles, algunos de los cuales son:

EXTRACCION POR SOLVENTES: Cuando el material de partida es una solución acuosa de la sal del metal (puede ser cloruro o nitrato), la adición de una amina de cadena larga (con un radical alquilo terciario con más de 20 carbonos, por ejemplo) disuelta en un solvente no miscible con agua, elimina el anión de la solución acuosa formando $R_3C-NH_3^+X^-$. Como resultado

de la extracción de aniones, se forman especies catiónicas -- poliméricas como por ejemplo: $\left[\text{Fe} (\text{OH})_x (\text{NO}_3)_{3-x} \right]_n$ donde x - puede ser hasta 2.5 y n alrededor de 900. En determinadas - condiciones se pueden obtener concentraciones aun más altas - de óxidos en forma polimérica (2).

DENITRACION TERMICA: Este método fúe inicialmente usado - para preparar soles de torio. El nitrato hidratado del metal es calentado en aire a aproximadamente 490°C produciendo un - óxido dispersable con una relación molar $\text{NO}_3^- / \text{ThO}_2$ de 0.08 - (2).

PROCESOS DE DESAGREGACION: Estos procesos involucran la - peptización de precipitados gelatinosos de óxidos e hidróxi-- dos metálicos por medio de la absorción de iones H^+ sobre la - superficie de las partículas precipitadas. Esta absorción -- provoca una fuerza de repulsión entre las partículas favore-- ciendo la desagregación y promoviendo la formación de un sol estable (2).

Una vez obtenido el sol, su conversión a gel es un paso -- muy importante ya que durante la transición sol→gel se puede llevar a cabo el control de la forma del producto (óxido). Diferentes soles pueden frecuentemente ser mezclados como pre-- cursores para cerámicas multicomponentes sin causar coagula-- ción. Algunos de los métodos de conversión sol→gel son los siguientes:

SECADO DE SOLES: La evaporación de agua de un sol a tempera-- tura ambiente produce un gel con fragmentos en apariencia ví-- treos los cuales muchas veces son realmente cristalinos con - patrones de difracción de rayos X característicos del óxido - metálico (2).

FORMACION DE ESFERAS: Existen varios métodos de formación de esferas y en cada uno de ellos el primer paso es dispersar el sol como gotitas líquidas en un solvente orgánico inmiscible por medio de agitación a alta velocidad (~ 3000 r p m). Una vez que el sol ha sido dispersado, hay dos procesos de gelificación externa, uno de gelificación interna y otro de deshidratación química. En la gelificación externa, la extracción de aniones de las gotitas de sol por medio de un flujo de NH_3 gaseoso o por la adición de una amina de cadena larga al solvente da como resultado la formación de un gel. En el caso de la gelación interna, un precursor de amonio, normalmente una base débil tal como hexametilentetramina ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) es adicionada al sol antes de la formación de las gotitas dispersas y la gelificación se efectúa por la liberación NH_3 gaseoso mediante el calentamiento de las gotitas del sol. En la deshidratación química un solvente capaz de extraer agua lentamente de las gotitas (por ejemplo 2- etil hexanol) es agregado y la gelificación ocurre durante este proceso de deshidratación. Mediante estas técnicas de gelificación, se pueden obtener esferas con diámetros abajo de $1 \mu\text{m}$ (2).

FORMACION DE FIBRAS: El pH de muchos de los soles de óxidos son menores que 4.5 y sus propiedades reológicas son muy sensibles respecto a pequeños cambios en este. Esta sensibilidad al pH permite la liberación de fibras del sol ya sea en forma continua o de argollas. La habilidad de los óxidos para formar fibras a temperaturas cercanas a la ambiente tiene una considerable aplicación industrial (en aislantes térmicos por ejemplo). Una vez obtenido el gel este puede ser secado por diferentes métodos para controlar la densidad y porosidad de los materiales. El control de estas propiedades de los productos se empieza desde la preparación del sol. En soles densificables las dispersiones tienen partículas primarias --

que se presentan como especies individuales mientras que en - soles no densificables estas partículas primarias se encuen-- tran como agregados los cuales son porosos pero de dimensio-- nes fijas; ambos tipos de sol pueden frecuentemente ser pre-- parados para un óxido particular. La densificación del gel - se obtiene por tratamiento térmico y alrededor de 1100°C el óxido alcanza su máxima densidad (usando un sol densificable-- se puede obtener a esta temperatura hasta un 98% de la densi-- dad teórica del óxido). Esta es una gran ventaja del método sol-gel sobre el método de fusión ya que en esta última técni-- ca se necesitan temperaturas de alrededor de 1600°C para ob-- tener el óxido. Sin embargo, los soles no densificables re-- tienen la porosidad de los agregados coloidales cuando se con-- vierten en geles y esta porosidad persiste aun en el óxido fi-- nal. Esta opción de seleccionar soles que formen óxidos po-- rosos o no porosos tiene una aplicación industrial considera-- ble, por ejemplo en el campo de soportes catalíticos y los so-- les acuosos se pueden usar para depositar capas de óxidos - - (con espesores de 0.1-2 μm) sobre una gran variedad de subs-- tratos.

En resumen tenemos que el uso de soles para fabricar vidri-- os y cerámicas puede ofrecer las siguientes ventajas (2):

- Permite la obtención de óxidos multicomponentes a baja tem-- peratura (aproximadamente 1100°C).
- La transición sol→gel es frecuentemente reversible y un -- gel de especificaciones incorrectas puede ser redispersado-- y reciclado.
- Dado que la densificación frecuentemente ocurre a baja tem-- peratura, puede tenerse un ahorro de energía cuando el gel es tratado para dar el óxido.

- Un conocimiento de la estructura de agregación de los soles, permite controlar la porosidad en el producto final.

- Los soles son estables por periodos hasta de algunos años.

Además de lo anterior, comparando con el método de fusión, por el método sol-gel se obtienen materiales con mejor pureza y homogenidad (la pureza es el principal problema del método de fusión) y depositar recubrimientos con espesor de aproximadamente 0.1 μm para obtener vidrios antirreflejantes, recubrimientos antirreflejantes en celdas solares, elaborar filtros de radiación selectiva y recubrimientos de Al_2O_3 o SiO_2 sobre vidrios.

Una ligera variación del método sol-gel descrito arriba es aquella en la cual se usan alcohóxicos metálicos como materiales de partida. En este caso se efectúa una mezcla de líquidos los cuales reaccionan via hidrólisis con una deshidratación y polimerización posteriores para dar un gel (a diferencia de los métodos anteriores, en este caso la formación del gel es irreversible), el cual es sometido a tratamientos térmicos mediante los cuales se eliminan solvente y productos de la hidrólisis, y además se eliminan también constituyentes -- orgánicos e hidroxilos residuales. Con estos tratamientos -- térmicos se lleva a cabo la densificación del material para dar un vidrio o cerámica. Las temperaturas necesarias para este proceso generalmente no exceden la temperatura de transición vítrea. Este método ofrece algunas ventajas adicionales además del ahorro energético, la mayor pureza y homogeneidad. Estas ventajas adicionales son:

- Se minimizan las perdidas por evaporación.

- Se minimiza la contaminación del aire.

- Se puede evitar la interacción con el recipiente de reac---

ción.

- Se pueden formar nuevas fases cristalinas a partir de nuevos sólidos no cristalinos.

Esta última, es una de las ventajas mas promisorias. La preparación de fibras de vidrio con alta resistencia a los alcalis conteniendo altas concentraciones de óxido de zirconio son un ejemplo de esta ventaja (3).

El método sol-gel tiene además de ventajas, algunas desventajas importantes, las cuales se listan a continuación:

- Alto costo de las materias primas.
- Alta contracción durante el procesado de los materiales de partida.
- Poros residuales muy finos.
- Hidróxilos residuales.
- Carbón residual.
- Calentamiento peligroso de soluciones orgánicas.
- Tiempos de procesado un poco largos.

Muchas de estas desventajas pueden ser eliminadas en la preparación de algunos vidrios y otras presentan problemas solo para ciertas aplicaciones de los materiales preparados por el proceso sol-gel.

De todo lo anterior podemos concluir lo siguiente:

- i) Para composiciones químicas similares, la estructura y propiedades de los vidrios preparados por el método sol-gel son semejantes a aquellos de los vidrios formados por fusión.
- ii) Debido al alto costo de las materias primas, el proceso -

sol-gel para preparar vidrios es poco atractivo para la producción de recipientes y otros productos de uso común. Este proceso es económicamente viable para preparar productos especiales de vidrio.

iii) La principal ventaja del proceso sol-gel se relaciona con la posibilidad de preparar nuevos sólidos cristalinos y no cristalinos que no pueden ser normalmente preparados usando las técnicas convencionales de alta temperatura.

En este último punto, los alcohóxidos metálicos tienen gran aplicación.

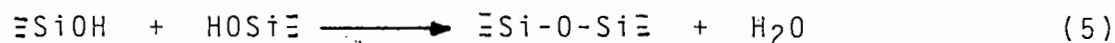
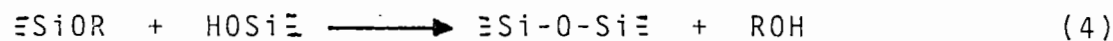
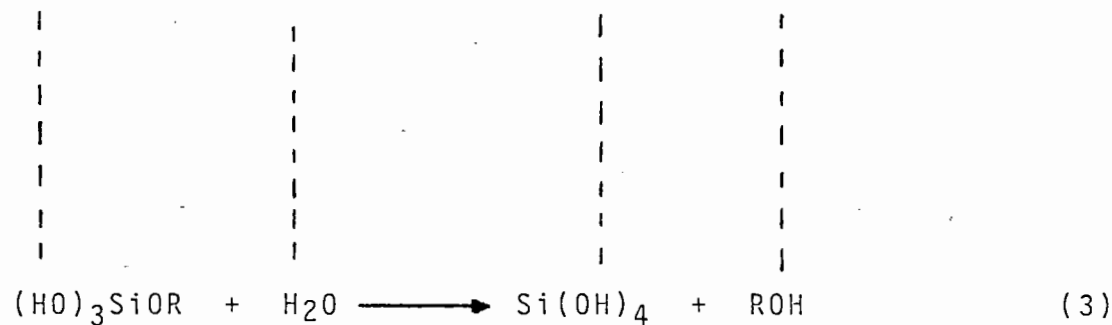
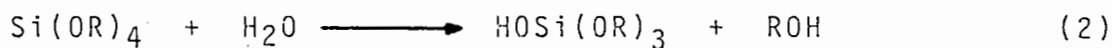
II - 3 LOS ALCOHOXISILANOS Y EL METODO SOL - GEL .

Los alcohoxisilanos juegan un papel importante en el desarrollo de materiales que contienen silicio (4). Los tetraalcohoxisilanos son compuestos muy útiles para preparar vidrios y cerámicas por el método sol-gel. La hidrólisis de tetraalcohoxisilanos lleva a alcohol y SiO_2 según la reacción:



En realidad esta reacción no ocurre en una forma tan simple, sino que se forman diferentes tipos de intermediarios, principiando con ácidos silícicos oligoméricos o ésteres oligoméricos y terminando en geles o polvos con un contenido considerable de agua y una microestructura muy inhomogénea, la cual en muchos casos permanece aun después de someter los productos a un calentamiento. La reacción (1) en realidad proce

de de acuerdo con los siguientes equilibrios:



De acuerdo con las ecuaciones (2) a (4) puede verse que, -
dado que el alcohol se encuentra implicado como un componente
de la reacción, y por lo tanto la concentración de este debe
estar incluida en el equilibrio de hidrólisis. Esto demues-
tra que la reacción de hidrólisis de un alcohóxisilano para -
dar un material sólido no es tan simple como lo indica la -
ecuación (1), sino que muchos diferentes intermediarios son -
posibles. Esto significa que es muy difícil dar una descrip-
ción termodinámica exacta de cual debería ser la posible ruta
de reacción.

En los últimos 15 años han aparecido en la literatura numerosas publicaciones relacionadas con el proceso de hidrólisis y condensación de alcohoxisilanos, dado que este juega un papel muy importante en la preparación de vidrios, cerámicas-vitreas y cerámicas como se mencionó anteriormente.

Cuando los alcohoxisilanos son hidrolizados para preparar materiales sólidos, durante el desarrollo de la reacción es muy difícil separar la hidrólisis de la condensación. Esto significa que en la mayoría de los casos las reacciones de acuerdo con las ecuaciones (4) y (5) empiezan tan pronto como la reacción de la ecuación (2) lo hace y si el grado de polimerización ha alcanzado un valor suficiente, entonces, la gelificación ocurre. Desde 1844 a la fecha se han realizado una gran cantidad de estudios sobre como influye la condensación en la formación del gel y también sobre cuales parámetros permiten la precipitación (para la formación de polvos) y cuales la gelificación. En estos estudios se ha encontrado que la reacción de condensación determina las propiedades y la estructura primaria de los geles preparados, y estos geles preparados por diferentes métodos muestran diferentes aptitudes para formar vidrios monolíticos.

Las investigaciones sobre la reacción de alcohoxisilanos para formar geles se iniciaron en 1844 con los trabajos de Ebelmen (5), quien encontro que la reacción de hidrólisis y condensación de tetraetoxisilano daba como productos oligómeros bien definidos como función de la adición de agua. El también observó que era posible la formación de geles de silica, los cuales después de algunos meses de permacecer a temperatura ambiente daban productos monolíticos con el brillo del cuarzo cristalino y dureza capaz de raspar el vidrio.

Los trabajos de Ebelman y Friedel y colaboradores (6) probaron experimentalmente que la reacción no ocurre de forma tan simple como muestra la ecuación (1). Dado que bajo condiciones suaves de reacción, la hidrólisis es una etapa indispensable para que esta reacción se efectue y además que en esta etapa se requiere agua como un reactivo, entonces debería ser posible aislar intermediarios restringiendo la canti-

dad de agua de la mezcla de reacción, de esta forma solamente una parte de los grupos $\equiv\text{Si-OR}$ es capaz de reaccionar con grupos $\equiv\text{Si-OH}$ y condensar a enlaces siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$).

Basándose en lo anterior, Konrad y colaboradores (7) investigaron sistemáticamente el papel del agua en la reacción con alcohoxisilanos y encontraron que la hidrólisis es acompañada de condensación y que el grado de polimerización puede ser escogido por la adición de una determinada cantidad (por debajo de la estequiométrica) de agua.

Bechtold y Vest (8) confirmaron que la hidrólisis bajo reflujo de tetraetoxido de silicio da primero como productos polímeros del tipo $\text{Z} [\text{Si}(\text{OH})_2\text{O Si}(\text{OH})_2\text{O}]_n \text{Z}$, donde Z es un grupo final no reactivo. Sakka y Kamiya (9) demostraron que la hidrólisis parcial de tetraetoxido de silicio da polímeros lineales del tipo $[\text{Si}(\text{OR})_2\text{O}]_n$ con alto valor de n. Yoldas (10) publicó recientemente una teoría donde relaciona el contenido de hidroxilos de un gel con la cantidad de agua añadida a la mezcla de reacción de tetraetoxido de silicio y etanol. En conclusión él propone diferentes modelos estructurales con diferentes grados de conectividad de la red sin dar explicaciones mecanísticas. Contrariamente a otros autores (7,8,9) él propone un sistema de expansión esférico para la red durante el proceso de crecimiento de partícula.

Debería esperarse que existiera un mecanismo para la condensación y el crecimiento de partícula, pero debido a la influencia de numerosos parámetros de reacción, este mecanismo no ha sido establecido hasta ahora.

Para usos prácticos la hidrólisis y condensación en un proceso sol-gel son llevadas a cabo en solución alcohólica.

Esto causa en general una hidrólisis incompleta y lleva a un equilibrio en el cual existe una notable cantidad de grupos ≡Si-OR no hidrolizados (11), los cuales afectan el proceso de sinterizado.

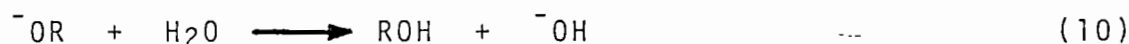
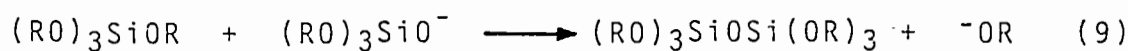
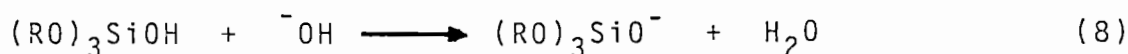
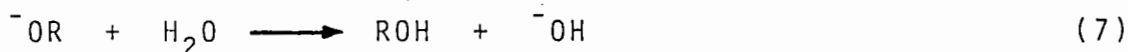
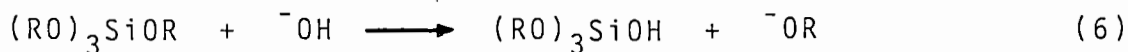
Desde el punto de vista de la preparación de materiales, es interesante conocer algo acerca de la velocidad de hidrólisis y condensación para formar oligómeros y polímeros.

Aelion (12) investigó la influencia de los radicales alquilo sobre la velocidad de hidrólisis de tetraalcohoxisilanos y mostró que la constante de velocidad de la hidrólisis catalizada por protones decrese significativamente con el incremento en la longitud de la cadena del radical.

Yamane (13) estudió la hidrólisis de metóxido de silicio en medios con pH básico, ácido y neutro, además de observar el efecto del catalizador sobre el tiempo de gelificación y las propiedades del gel obtenido. El determinó que en medio ácido la hidrólisis parcial de metóxido de silicio es casi completa después de 30 minutos de iniciada la reacción, aunque el tiempo de gelificación es de aproximadamente 150 h. En un medio básico, las velocidades de la reacción de policondensación y la coagulación de las partículas fueron muy grandes y la gelificación ocurre después de algunas horas de reacción (aproximadamente 6 h.), pero en este caso más de la mitad del metóxido de silicio permaneció sin reaccionar después de dos tercios del tiempo de gelificación. En un medio de pH neutro las reacciones de hidrólisis y policondensación procedieron a velocidades intermedias de las encontradas para medios con pH ácido y básico.

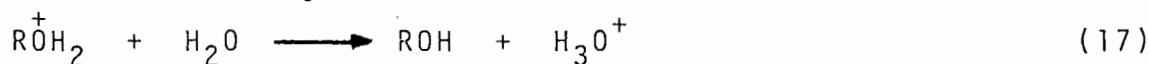
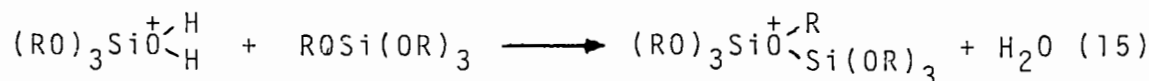
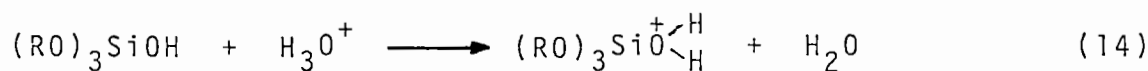
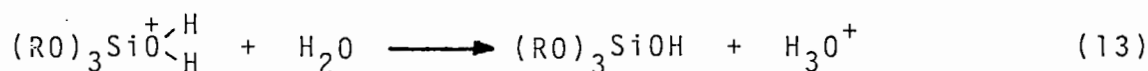
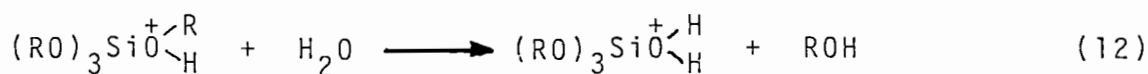
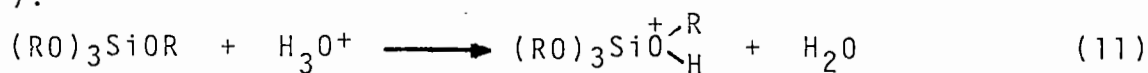
Los mecanismos de hidrólisis y condensación de tetraalcohoxisilanos son diferentes en pH ácido y básico. En el caso de

pH mayor de 7 la velocidad de condensación es alta aunque la de hidrólisis es baja, lo cual provoca que la gelificación -- sea rápida. Las ecuaciones (6) a (10) muestran el mecanismo propuesto por Pope (14) para la reacción catalizada con OH^- :



(Las dos primeras reacciones corresponden a la hidrólisis y las siguientes a la condensación)

Para la reacción con pH ácido, la velocidad de hidrólisis es grande y la velocidad de condensación es lenta, lo que ocasiona que la gelificación ocurra lentamente. Pope (14) propuso un mecanismo como el mostrado en las ecuaciones (11) a - - (17):



De lo anterior tenemos que la cantidad de agua agregada, la clase de radical alquilo del alcoholóxido y la presencia de catalizadores ácidos o básicos influyen directamente sobre las reacciones de hidrólisis y condensación y consecuentemente sobre las propiedades de los geles obtenidos.

Yamane (13) observó que un gel formado en presencia de un catalizador básico contiene grupos orgánicos que no reaccionan y da productos con alta porosidad que son fácilmente sinterizados a vidrio sin fractura. Por otro lado, un gel obtenido por hidrólisis usando agua que contiene un catalizador ácido es muy puro con respecto a residuos orgánicos, pero tiene baja porosidad y es difícilmente sinterizan a vidrio sin fractura. Los geles obtenidos por hidrólisis con agua sin catalizador presentan propiedades intermedias entre los dos anteriores.

Una vez preparados, estos geles reciben ciertos tratamientos para la obtención de materiales sólidos ya sea cristalinos o amorfos. Como estos geles son preparados usando alcohol como medio líquido, al gel formado se le llama alcogel (15) y este es sometido a la eliminación de líquido para formar un material sólido llamado xerogel. Este xerogel es un gel del cual se ha removido el medio líquido, provocando una compresión de la estructura y una reducción en la porosidad como consecuencia de las fuerzas de tensión superficial con el líquido que está siendo retirado.

I I - 4 E S P E C T R O S C O P I A D E V I D R I O S .

A partir de xerogeles obtenidos por el método sol-gel usando alcoholóxido de silicio es posible la obtención de vidrios -

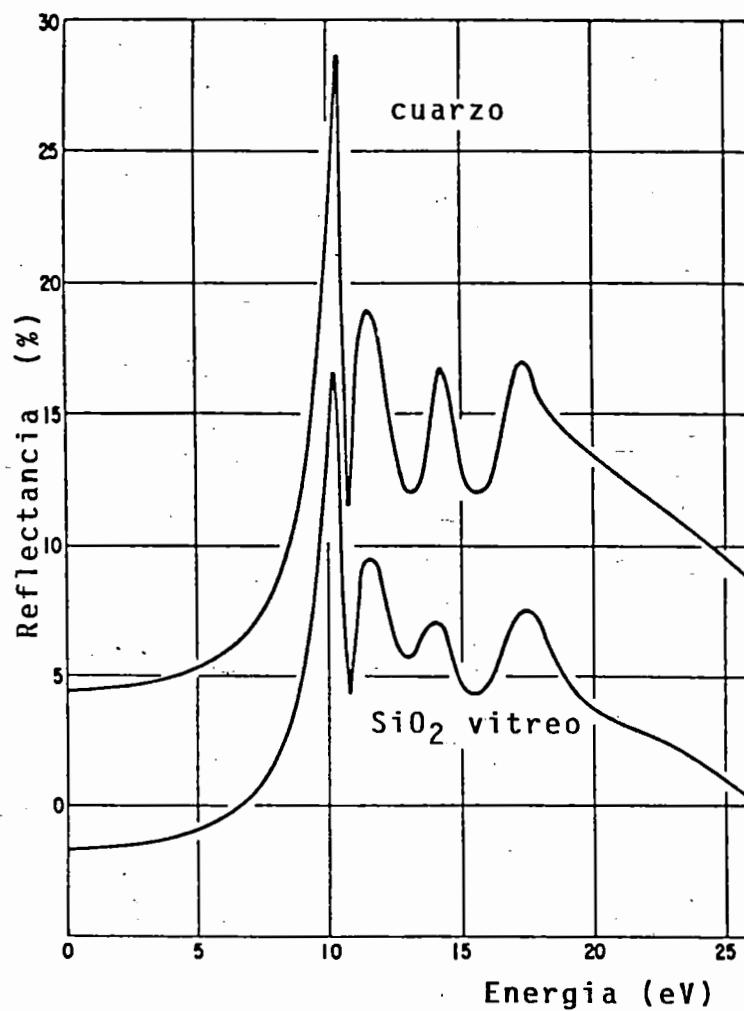
de SiO_2 . Como se mencionó al principio de este capítulo, un vidrio es un material amorfo y en estos materiales no hay regularidad en el arreglo de los constituyentes moleculares a una distancia mayor que unas pocas veces la medida de esos grupos. En el caso de vidrios de sílice (SiO_2), por ejemplo, la distancia promedio entre átomos de silicio es de alrededor de $3.6 \text{ \AA}$, y no existe un orden de estos átomos a distancias mayores que alrededor de $10 \text{ \AA}$ (16).

La evolución en la estructura de los vidrios de SiO_2 formados a partir de xerogeles, puede ser seguida por medio de ciertas técnicas espectroscópicas como las explicadas brevemente a continuación.

I I - 4 . a E S P E C T R O S C O P I A U L T R A V I O L E T A (U V) .

La absorción en el UV depende de un proceso de naturaleza electrónica en el cual un electrón localizado en el orbital de un ión, átomo o molécula es promovido a otro orbital de mayor energía. Este electrón excitado puede estar localizado en el mismo ión o puede ser transferido a otra especie y entonces la absorción observada se conoce como un proceso de transferencia de carga.

La técnica de reflectancia representa una gran ayuda en el estudio espectroscópico de sólidos vítreos en la región UV. El espectro de reflectancia del SiO_2 cristalino (cuarzo) presenta una gran similitud con el del SiO_2 vítreo como se puede observar en la figura 1, lo que indica que las bandas de absorción no dependen fuertemente de la periodicidad de la red a grandes distancias. Los espectros muestran cuatro bandas de absorción alrededor de 121.6, 106.0, 86.8 y 72.1 nm. y todos muestran un desplazamiento de menos de 0.1 nm de los



F I G U R A 1

Espectro de reflectancia del SiO₂ cristalino (cuarzo) y del SiO₂ vitreo (los valores para SiO₂ vitreo han sido bajados 5% para mayor claridad).

correspondientes máximos de reflectancia (17).

Hasta la fecha no se ha hecho una asignación universal de todas las transiciones electrónicas que se presentan en SiO_2 . Sigel (18) ha asignado la banda de 106.0 nm a una transición de un nivel enlazante a uno antienlazante característico del tetraedro SiO_4 . La banda de 121.6 nm la atribuye a una transición de un orbital no enlazante del oxígeno a uno antienlazante. El también ha medido el espectro de reflectancia de algunos vidrios de silicatos alcalinos y alcalinoterreos y observó cambios significativos con respecto al espectro del SiO_2 . La introducción de pequeñas cantidades (0.05 a 0.5% en moles) de Li, Na o K en SiO_2 produce un desplazamiento significativo de las bandas en el UV hacia longitudes de onda mayores y dicho desplazamiento aumenta conforme crece la concentración del ión alcalino en el vidrio. Estos espectros se caracterizarán por tres máximos de reflectancia a aproximadamente 143, 128 y 106 nm. La posición de la nueva banda a 143 nm no se ve influenciada por el tipo de catión ya sea alcalino o alcalinoterreos y se atribuye a oxígenos no enlazados creados por la introducción de cationes diferentes del Si en la red del SiO_2 . La banda de 128 nm es similar en forma a la de 121.6 nm y tiene la misma asignación que en SiO_2 puro, al igual que la de 106 nm. La observación del espectro UV de silicato de plomo vítreo y los correspondientes productos cristalizados también muestra que la única diferencia entre los productos vítreos y cristalizados es la intensidad en las bandas la cual siempre es mayor para cristales. Las posiciones de los máximos de reflectancia para los tripletes en muestras con alto contenido de PbO son: 262, 268 y 278 nm y 268, 277 y 288 nm para 50 y 70% en moles de PbO respectivamente. Además se ha observado que impurezas tales como hierro férrico o titanio influyen grandemente la absorción en el UV aun cuando su concentración sea del orden de 1 ppm. Tales impurezas provocan que

los iones oxígeno no enlazantes en la estructura del vidrio - sea responsable de una banda de absorción a 278 nm en vidrios ordinarios.

El espectro de absorción de un gran número de óxidos metálicos introducidos en vidrios de $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ de alta pureza ha sido estudiado por Smith y colaboradores (19). Los vidrios dopados fueron preparados bajo diferentes condiciones de oxidación y reducción para estudiar el espectro a varios estados de oxidación de los iones metálicos. En la tabla 1 se resumen los valores de los máximos de absorción debidos a oxígenos no enlazantes para algunos de los vidrios. La concentración de los óxidos dopados varia de 0.007 a 10% en moles.

De todo lo anterior puede resumirse que la introducción de impurezas en vidrios de SiO_2 provoca un desplazamiento que -- puede ser considerable en la banda de 121.6 nm debido a la -- transición de un nivel no enlazante del oxígeno a uno antienlazante del mismo.

I I - 4 . E S P E C T R O S C O P I A V I S I B L E - I R C E R C A N O (1 7) .

El SiO_2 vítreo y cristalino no presentan absorciones en la región Visible-IR cercano, inclusive muchos silicatos son -- transparentes en dicha región. Para que dichos materiales -- presenten absorciones es necesario introducir ciertas impurezas en sus estructuras.

La medida de los espectros de absorción de los vidrios pue de hacerse preparando estos materiales de diferentes formas, por ejemplo la elaboración de muestras sólidas de un espesor determinado, la formación de películas muy delgadas sobre un determinado soporte o por medio de polvos usando la técnica -

TABLA 1

OXIDO METALICO DO- PADO EN $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$	LIMITE DE TRANS- PARENCIA (nm)	MAXIMO DE ABSOR- CION (nm)
CuO	310	800
Cu_2O	245	---
Ag O	264	---
ZnO	214	230
VO_2	354	620
V_2O_3	253	689,451
MnO	269	420
Mn_2O_3	288	469
FeO	313	1127
NiO	227	344

La segunda columna muestra el límite de -
transparencia de los diferentes óxidos --
debido a la transferencia de carga entre
el metal y los oxígenos no enlazados (17).

de reflectancia.

Para considerar la absorción de radiación de energía de la región visible - IR cercano, se puede hacer una clasificación de los distintos tipos de transiciones electrónicas. Hay aquellas que involucran transiciones interiónicas en las cuales - un electrón deja un orbital localizado sobre un ión o átomo - para ocupar un orbital localizado sobre otro ión o átomo. Estas transiciones, usualmente denotadas como de transferencia de carga, son permitidas y las bandas de absorción asociadas con ellas son muy intensas, y aunque sus máximos se encuentran en la región UV, la anchura de la banda puede abarcar -- parte de la región visible y producir coloración en los materiales. Un ejemplo de lo anterior es la solución diluida de iones férricos en silicato de sodio ($3 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{ SiO}_2$). El color que presenta dicho vidrio es debido a una banda de absorción centrada en el UV (en aproximadamente 210 nm) y extendida hasta el visible ocasionada por la transferencia de carga Fe - - (III) - oxígeno.

Otra clase de transición responsable del color en vidrios es aquella debida a la presencia de electrones y "huecos positivos" atrapados en pozos de potencial dentro de la estructura del material vítreo.

También hay transiciones que tienen un carácter intraiónico. Un tipo de transiciones intraiónicas las cuales son semejantes en intensidad y energía a las transiciones interiónicas, implican la excitación de los electrones de los ligandos a niveles de menor energía dentro del mismo ligando. Un segundo y mas importante tipo de transiciones intraiónicas es - aquel en el cual el coloreado de los vidrios se debe a las -- transiciones que ocurren entre niveles no degenerados de iones con capas de electrones sin llenar. De estas transiciones, -

aquellas que ocurren entre los niveles 3 d en iones de la primera serie de metales de transición son de un valor especial para el estudio de la estructura de vidrios debido a que las energías de estas transiciones son muy sensibles a la intensidad y simetría del medio ambiente eléctrico del ión.

Al introducir iones de metales de transición en un vidrio, estos ocuparan ciertos sitios en la red y sus orbitales d, que son degenerados en el ión libre, se desdoblaran de diversas formas dependiendo de la simetría que los iones vecinos adquieran alrededor de dicho ión. La figura 2 muestra algunos desdoblamientos para los orbitales d en diferentes simetrías.

En la práctica los espectros de los iones en vidrios pueden ser interpretados en términos de desdoblamiento de niveles de energía de orbitales d debido a simetrías aproximadamente octaédricas o tetraédricas (en vidrios el arreglo cuadrado de los grupos ligantes es muy improbable debido a que el empaquetamiento es demasiado ineficiente). Una de las causas de cambios en la simetría del arreglo de los grupos ligantes en vidrios es la presencia de uno o más ligandos de carácter químico diferente de los restantes, por ejemplo oxígenos no enlazantes, que causan una elongación o contracción de los tetraedros y disminuyen la simetría del arreglo. Otra causa importante de disminución en la simetría es el desdoblamiento que sufren los estados electrónicos degenerados siguiendo el teorema de Jahn-Teller. Una explicación física a este teorema puede hacerse en términos del apantallamiento de la carga positiva del ión central por los electrones de orbitales doblemente ocupados. Cuando la distorsión ocurre, también ocurre una disminución en la energía y esta solo puede ocurrir en casos en los cuales el número de electrones d y su distribución orbital son adecuados. En vidrios, algunos iones que sufren distorsión debida al efecto de Jahn-Teller en el estado

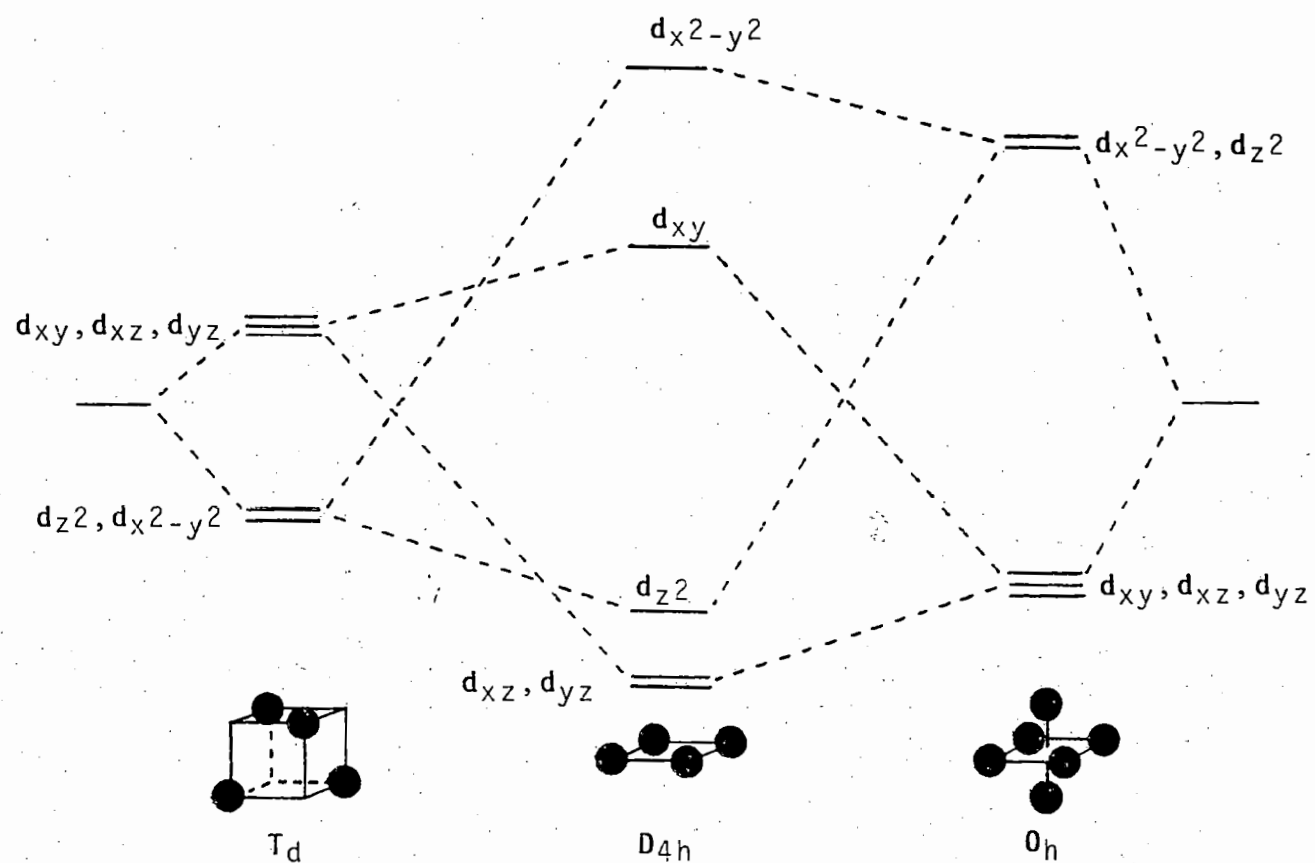


FIGURA 2

Diagrama para los niveles del ión Cu(II) en diferentes simetrias.

base son: Cu(II) y Co(II) y Mn (III) en configuraciones de -- alto y bajo espín respectivamente.

El ión Cu(II) es un ión d^9 y el arreglo de ligandos alrededor de este podría ser un octaedro distorcionado, que en el límite puede llegar a ser cuadrado o tetraédrico.

El estado base del ión Cu(II) octaédricamente coordinado sería ${}^2E_g(t_{2g})^6(e_g)^3$ y el estado excitado debería ser ${}^2T_{2g}(t_{2g})^5(e_g)^4$ y, por lo tanto, solo se esperaría una transición electrónica, pero debido al efecto de Jahn-Teller se observa un desdoblamiento de la banda esperada y este desdoblamiento precisamente es debido a la distorsión en la geometría que presenta el arreglo de los ligandos alrededor del ión central. Dependiendo de la magnitud del efecto, puede observarse una banda de absorción distorcionada como en el caso de vidrios de boro o una serie de tres bandas como en algunos silicatos alcalinos. En vidrios los iones Cu(II) pueden ocupar posiciones con simetría octaédrica o tetraédrica (o una simetría aproximada a estas) pero nunca cuadrada porque como ya se dijo en materiales sólidos este tipo de arreglo de ligandos provoca un empaquetamiento demasiado deficiente. La preferencia de sitios con geometría octaédrica o tetraédrica depende de algunos factores como son: la relación radio del catión-radio del anión, la formación de enlaces covalentes, el tipo de vidrio (silicatos, boratos, fosfatos, etc.), la composición y la presión y temperatura.

La espectroscopía Visible -IR cercano puede ayudarnos a determinar que tipo de sitio ocupa el ión si la determinación del espectro se hace usando la técnica de absorción, pero en el caso de la reflectancia esta ayuda en la diferenciación se hace mas difícil debido a que la intensidad de absorción pierde sentido y en este caso se necesita de la ayuda de una téc-

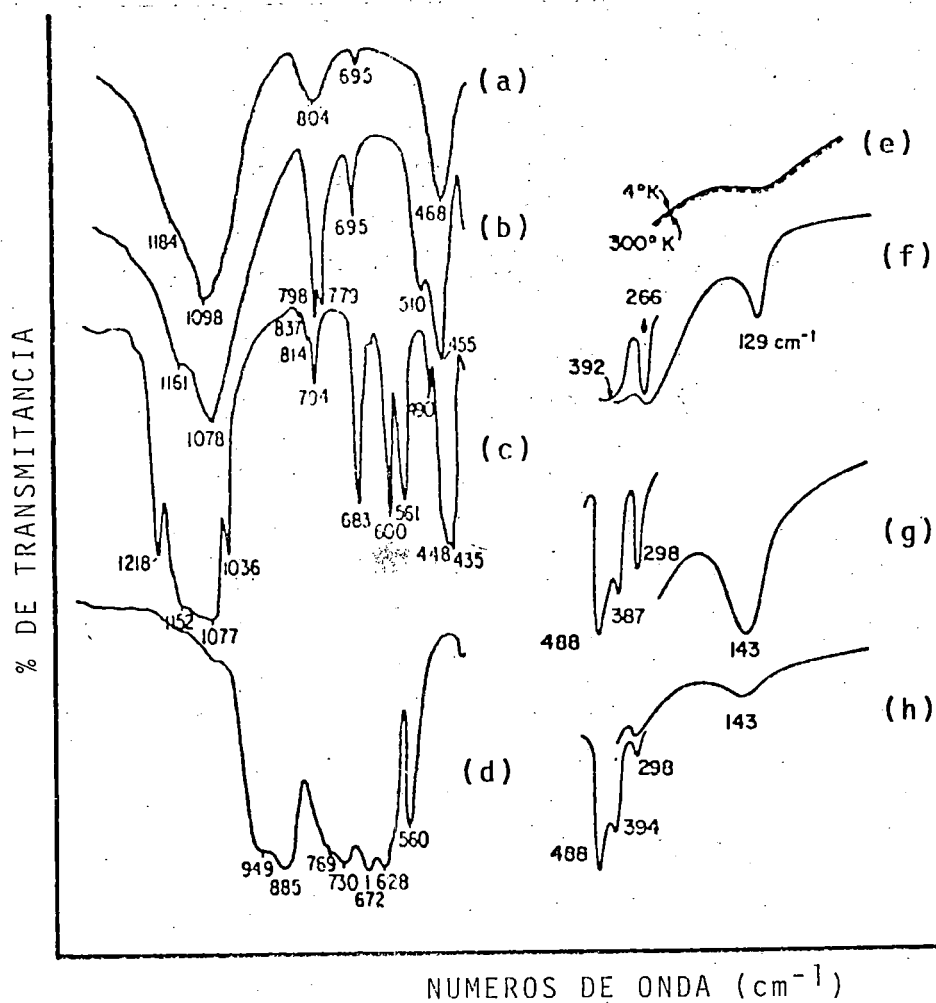
nica diferente como puede ser la Resonancia Paramagnética - - Electrónica (RPE).

I I - 4 . C E S P E C T R O S C O P I A I N F R A R R O J A (I R)

Los estudios de espectroscopia vibracional en el estado vítreo ocupan una posición importante en la determinación de la estructura de los vidrios.

La absorción de luz en la región IR se debe al cambio en la frecuencia de vibración de un conjunto de átomos al ser -- irradiados con luz IR de la frecuencia adecuada. Existen varios tipos de vibración que un grupo de átomos puede presentar, algunos de los cuales son: alargamiento, deformación (que incluye vibraciones de tijera, de balanceo, de torción y en fase), distorsión, inclinación, etc. Las muestras pueden ser preparadas en pastillas de KBr o corridas directamente en polvos por medio de la técnica de reflectancia. Además existen técnicas mas elaboradas por medio de las cuales se forman películas para estudios de transmisión, por ejemplo por inmersión de arillos de platino en un sólido fundido, deposición de vapores en ventanas, apretado de una gota de líquido fundido entre dos ventanas, etc. El uso de pastillas de KBr presenta la desventaja de que se puede producir un intercambio iónico entre la muestra y el KBr (17).

Lyon (20) reportó el espectro de transmisión en IR medio del SiO_2 vítreo y varias de sus formas cristalinas. Estos espectros pueden verse en la figura (3). La asignación de la banda a 1098 cm^{-1} es a estiramiento Si-O, la banda a 804 cm^{-1} es debida a la deformación de ciclos Si-O-Si y la banda de 468 cm^{-1} se atribuye al balanceo O-Si-O.



F I G U R A 3

Espectros de absorción en el infrarrojo de:

- a) SiO_2 vitreo b) cuarzo c) coesita
- d) estishovita e) SiO_2 vitreo f) α -cuarzo
- g) α -cristobalita h) tridimite

Otra asignación hecha por Ferraro y Manghnani (21) atribuye la banda de 1098 cm^{-1} a un estiramiento Si-O, la de 804 cm^{-1} a un balanceo O-Si-O y la 468 cm^{-1} a un balanceo Si-O-Si.

Cuando el SiO_2 es dopado con iones de carga diferente a la del silicio y si la concentración es apropiada entonces aparece una banda en aproximadamente 960 cm^{-1} y se atribuye a un estiramiento Si-O donde el oxígeno es no enlazante, además de las bandas debidas al estiramiento y balanceo del grupo O-M-O.

I I - 4 . d E S P E C T R O S C O P I A D E R E S O N A N C I A P A R A M A G N E T I C A E L E C T R O N I C A (R P E)

Las primeras observaciones de RPE en sólidos vítreos fueron reportadas por Sands (22) quien obtuvo los espectros de varios iones de metales de transición y tierras raras en varios vidrios de silicato de sodio. Los iones paramagnéticos fueron introducidos como óxidos en cantidades que varían entre 0.005 y 0.4% en peso.

El paramagnetismo electrónico ocurre siempre que un sistema posee un momento angular total diferente de cero en su parte electrónica. Este paramagnetismo se encuentra en todos los átomos, moléculas y radicales libres que tienen un número impar de electrones; en moléculas con número par de electrones pero que no tienen todos sus espines apareados; en iones que tienen sus capas electrónicas internas parcialmente llenas. El paramagnetismo electrónico también puede ser inducido en sólidos y soluciones por irradiación o bombardeo con partículas de alta energía dando lugar a centros de color. En todos los casos el estado base del centro paramagnético es desdoblado por un campo magnético externo y las transiciones-

entre estos niveles da lugar a la absorción resonante de radiación electromagnética en la región de microondas y precisamente este fenómeno constituye el área de la espectroscopía conocida como Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).

Un ión extensamente estudiado en vidrios es el Cu(II). El estado para el ión Cu(II) libre es $^2D_{5/2}$. En un campo octaédrico este se desdobra en un doblete (e_g) y un triplete (t_{2g}). Un campo tetragonal o rómbico desdobra el doblete e_g , dando dos dobletes de Kramers y la resonancia paramagnética es observada para el menor de ellos. En óxidos vítreos tales como algunos boratos, silicatos y fosfatos el espectro de RPE de Cu(II) consiste de una banda ancha a $g \approx 2$ con dos conjuntos de cuatro picos igualmente espaciados. Sands (22) encontró que los iones Cu(II) en vidrios de silicato de sodio ocupan posiciones catiónicas modificadas y están coordinados octaédricamente. Los datos observados se ajustan a la condición de desdoblamiento fuerte de campo cristalino junto con un acoplamiento espin-orbita y una interacción nuclear hiperfina, con $g_{||}=2.32$, $g_{\perp}=2.02$, $A_{||}=146 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ y $A_{\perp}=33 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ que están de acuerdo con los resultados reportados para cobre en otras sales.

Se ha encontrado que otras configuraciones conocidas para complejos cupricos son incompatibles con las observadas para Cu(II) en óxidos vítreos. Si el octaedro de ligandos es comprimido a lo largo de un eje, se encuentra que $g_{\perp} > g_{||}=2$, mientras que en coordinación tetraédrica los valores observados fueron $g_{||}=0.74$ y $g_{\perp}=1.531$. De esto se ve que la interpretación correcta de un espectro de RPE nos puede ayudar a determinar la geometría en que se encuentra un ión paramagnético.

III PARTE EXPERIMENTAL

III - I SINTESIS.

Los vidrios fueron preparados por una técnica para la obtención de polvos como se describe a continuación:

En un matraz de fondo redondo equipado con refrigerante - para reflujo, se colocan 4.4 g (0.096 moles) de etanol, 0.45 g (0.025 moles) de agua y 0.023 g (1.14×10^{-4} moles) de acetato de cobre equivalentes a 0.5% en peso de Cu(II) sobre la cantidad teórica de óxido de silicio que se tiene a partir del tetraetoxisilano que se agrega (la cantidad de acetato de cobre correspondiente a la muestra que contiene 1.0% en peso de Cu(II) fué de 0.046 g (2.30×10^{-4} moles), 0.242 g - - - (1.21×10^{-3} moles) para la de 5.0% y 0.517 g (2.59×10^{-3} moles) para la de 10%). Sobre esta solución se agrega hidróxido de amonio como catalizador. La mezcla se pone a reflujo y gota a gota se agregan 5.0 g (0.024 moles) de tetraetoxisilano y la mezcla inmediatamente empieza a mostrar turbidez. Después de 1 h de reflujo, la mezcla es transferida a una caja de Petri y después de aproximadamente un día el vidrio se precipita, dejando un líquido incoloro sobrenadando dicho precipitado. La fase líquida es retirada y la fase semisólida se deja secar en la caja de Petri a temperatura y atmósfera - ambientes. El resultado es un polvo fino de color azul. Este polvo es dividido en cinco partes iguales, una de las cuales se deja en una mufla a 200°C por 72 h, otra a 400°C, una tercera a 600°C y la cuarta a 800°C cada una también por 72 h. La quinta porción del material se deja sin tratamiento térmico y sobre estas cinco muestras de cada concentración de - - Cu(II) se realizan los estudios que se indican a continuación.

III - 2. RESULTADOS.

Se determinó el espectro infrarrojo de cada muestra en un aparato Nicolet MX-1 en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} . Las --- muestras fueron preparadas en pastillas de K Br y los espectros son mostrados en las figuras 4 a 7, en la tabla 2 se dan los resultados.

El análisis termogravimétrico de las muestras sin tratamiento térmico y con diferente contenido de Cu(II) se llevó a cabo en un analizador térmico Dupont modelo 990 acoplado a -- una balanza modelo 951 en el rango de temperatura ambiente a 900°C en atmósfera ambiente y con una velocidad de calenta--- miento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Los gráficos peso contra temperatura -- son mostrados en las figuras 8-a a 11-a y los resultados son resumidos en la tabla 3.

El análisis termodiferencial de los materiales sin tratamiento térmico se efectuó en un aparato Shimadzu modelo DT-30 conectado a un graficador R-123 T en el rango de temperatura ambiente a 900°C en atmósfera ambiente con una velocidad de - calentamiento de 20°C y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fué usado como referencia. Las figuras 8-b a 11-b muestran los gráficos exotérmico/endo-térmico contra temperatura. La tabla 3 resume los resultados.

La medida de los espectros en la región UV-visible-IR cer cano se realizó en un aparato Cary 17-D equipado con un adita^umento de reflectancia difusa. Los espectros se determinaron- de las muestras como polvos y MgO recién preparado fue usado como referencia. Los espectros se muestran en las figuras 12 a 15 y la tabla 4 resume los resultados.

La susceptibilidad magnética de las muestras se determinó por el metodo de F araday usando una electrobalanza Cahn y un electroim an Cahn/Ventron modelo M7C 60-30 OVE. Las referen-- cias usadas fueron $[\text{Ni(en)}_3]\text{S}_2\text{O}_3$ y $\text{Hg}[\text{Co(SCN)}_4]$. Los re-- sultados son resumidos en la tabla 5. Todas las medidas fue-

ron hechas a temperatura ambiente.

Los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica --- fueron obtenidos en un aparato Bruker modelo 200-D SRC-A con un electroimán de trece pulgadas. Estos espectros se determinaron a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido. Los espectros se muestran en las figuras 16 a 19 y la tabla 6 resume los resultados.

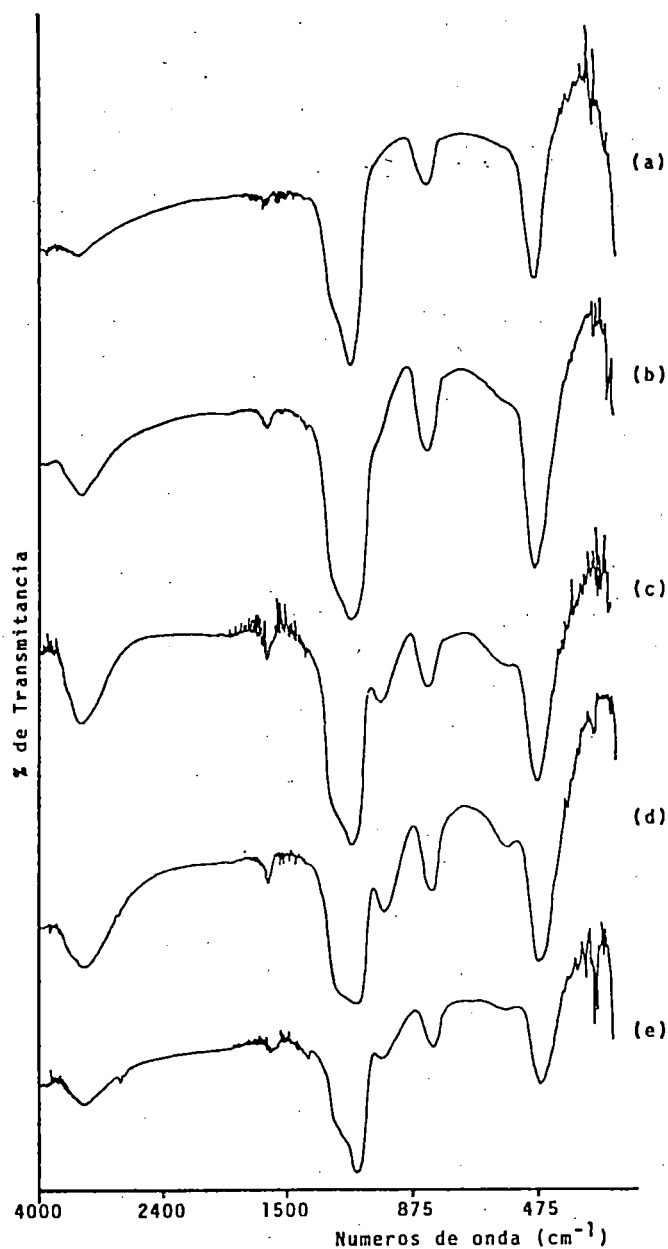


FIGURA 4

Espectros IR para las muestras con 0.5% de Cu(II) tratadas a:

- a) 800°C b) 600°C c) 400°C
d) 200°C e) sin tratamiento térmico

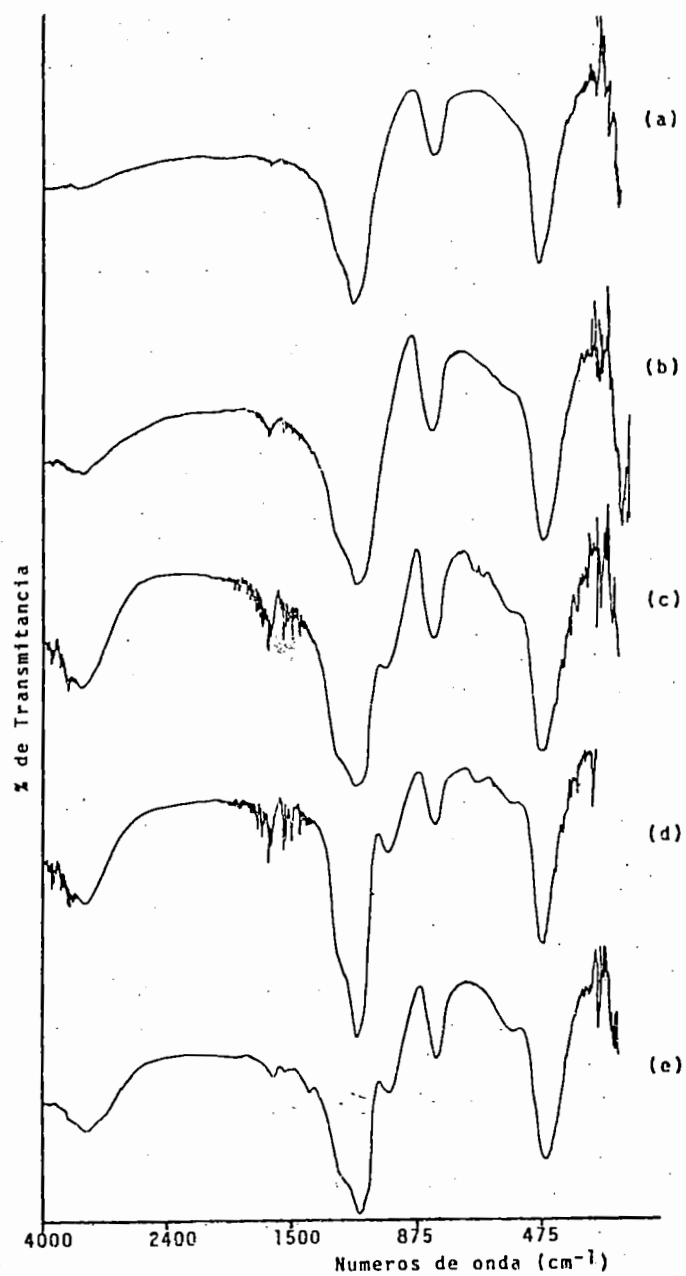


FIGURA 5

Espectros IR para las muestras con
1.0% de Cu(II) tratadas a:

- a) 800°C b) 600°C c) 400°C
d) 200°C e) sin tratamiento térmico

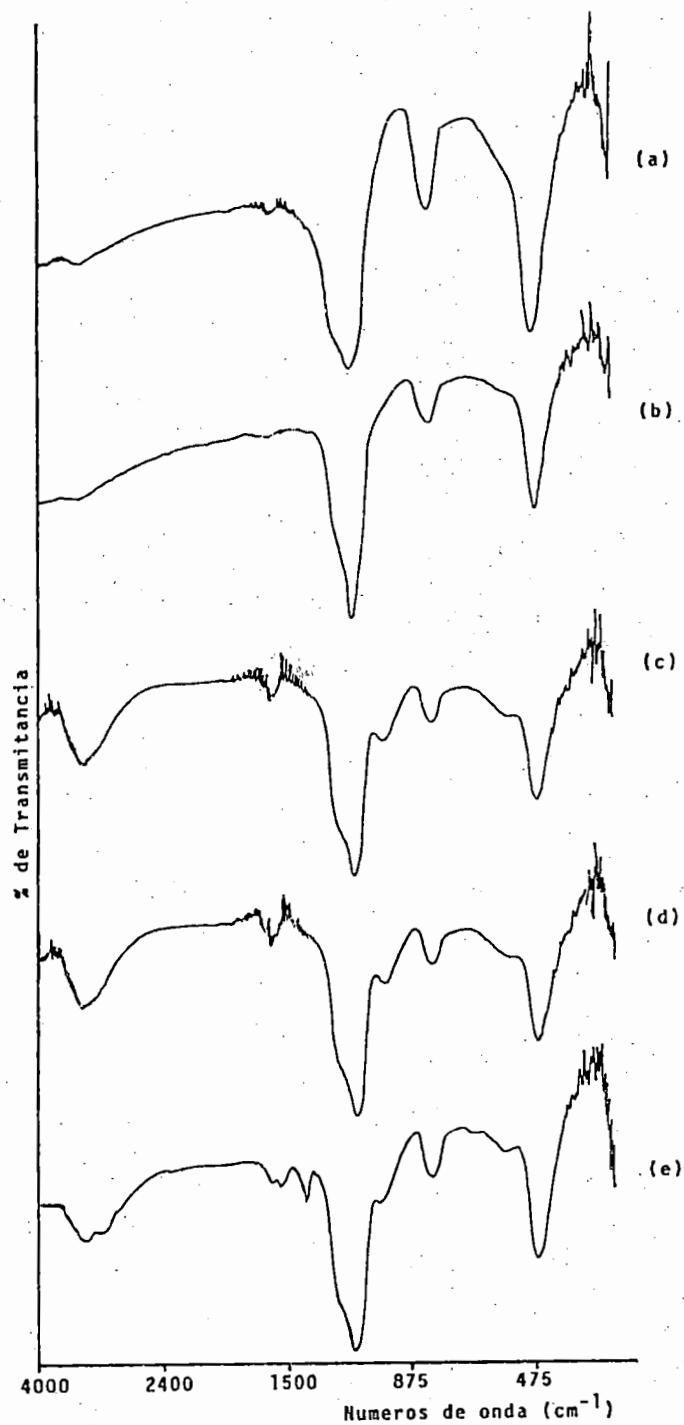


FIGURA 6

Espectros IR para las muestras con 5.0% de Cu(II) tratadas a:

- a) 800°C b) 600°C c) 400°C
d) 200°C e) sin tratamiento térmico

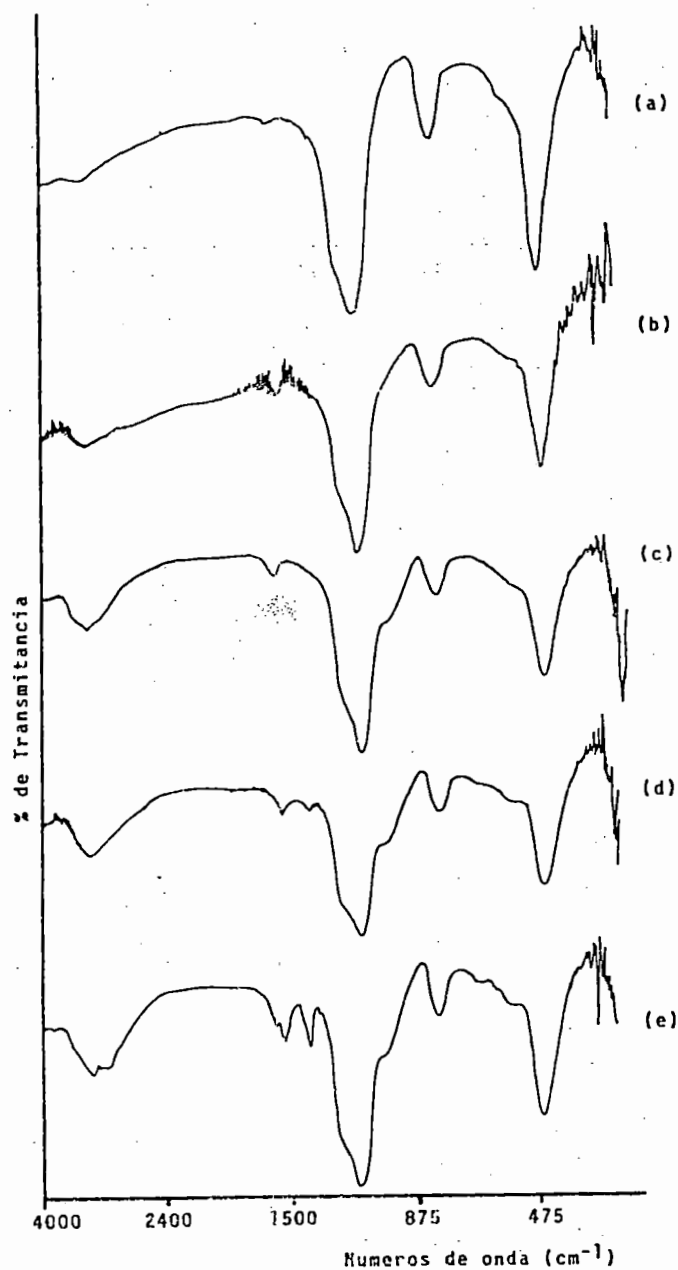


FIGURA 7

Espectros IR para las muestras con 10.0% de Cu(II) tratadas a:

- a) 800°C b) 600°C c) 400°C
d) 200°C e) sin tratamiento térmico

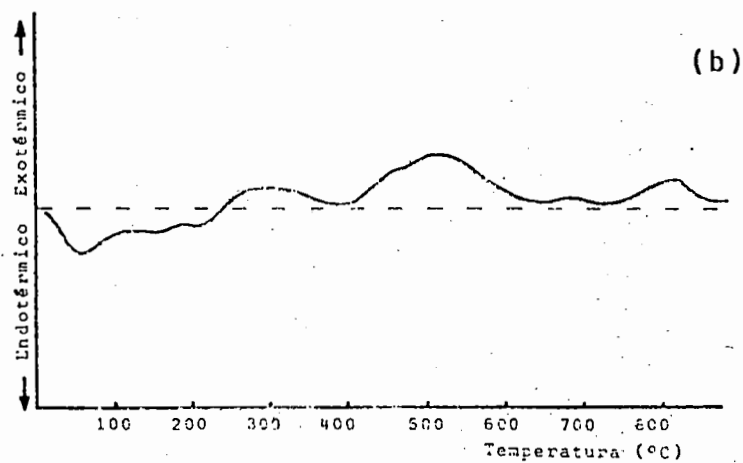
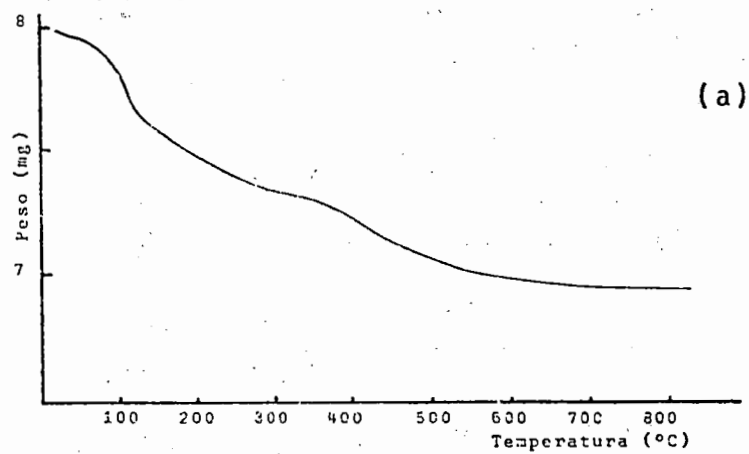


FIGURA 8

Análisis Termogravimétrico (a) y Termodiferen_ cial (b) para la muestra con 0.5% de Cu(II) sin tratamiento térmico.

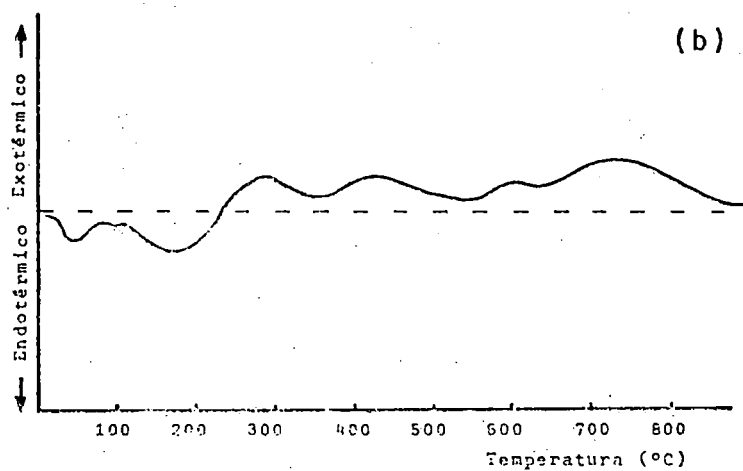
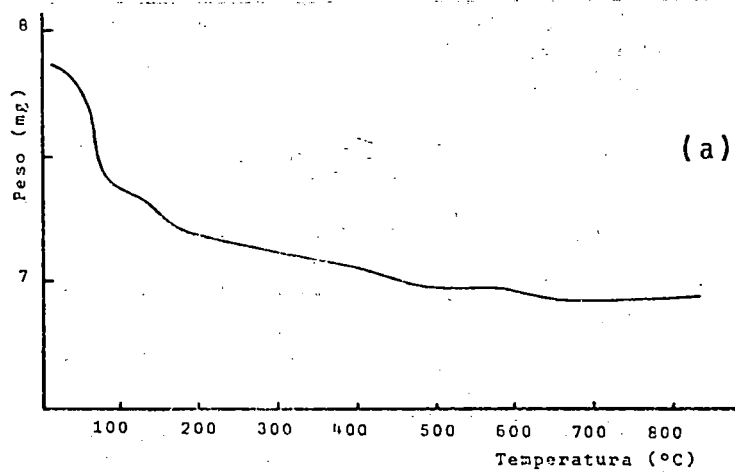


FIGURA 9

Análisis Termogravimétrico (a) y Termodiferen_{cial} (b) para la muestra con 1.0% de Cu(II) sin tratamiento térmico.

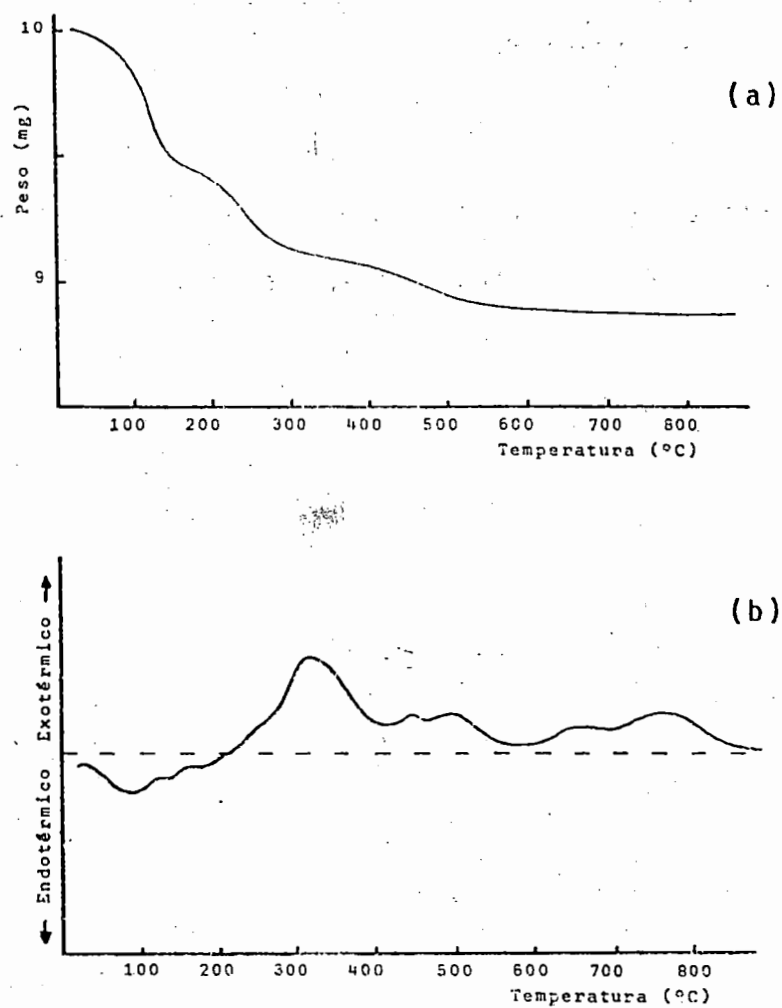


FIGURA 10

Análisis Termogravimétrico (a) y Termodiferen
cial (b) para la muestra con 5.0% de Cu(II)
sin tratamiento térmico.

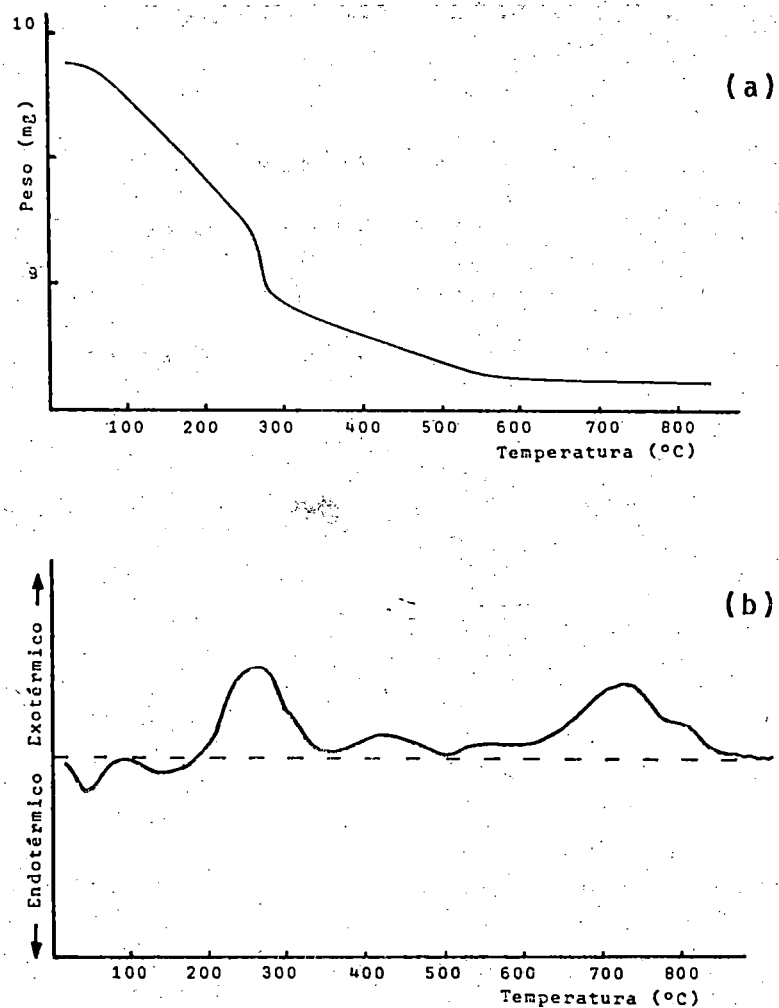


FIGURA 11

Análisis Termogravimétrico (a) y Termogravimétrico Diferencial (b) para la muestra con 10.0% de Cu(II) sin tratamiento térmico.

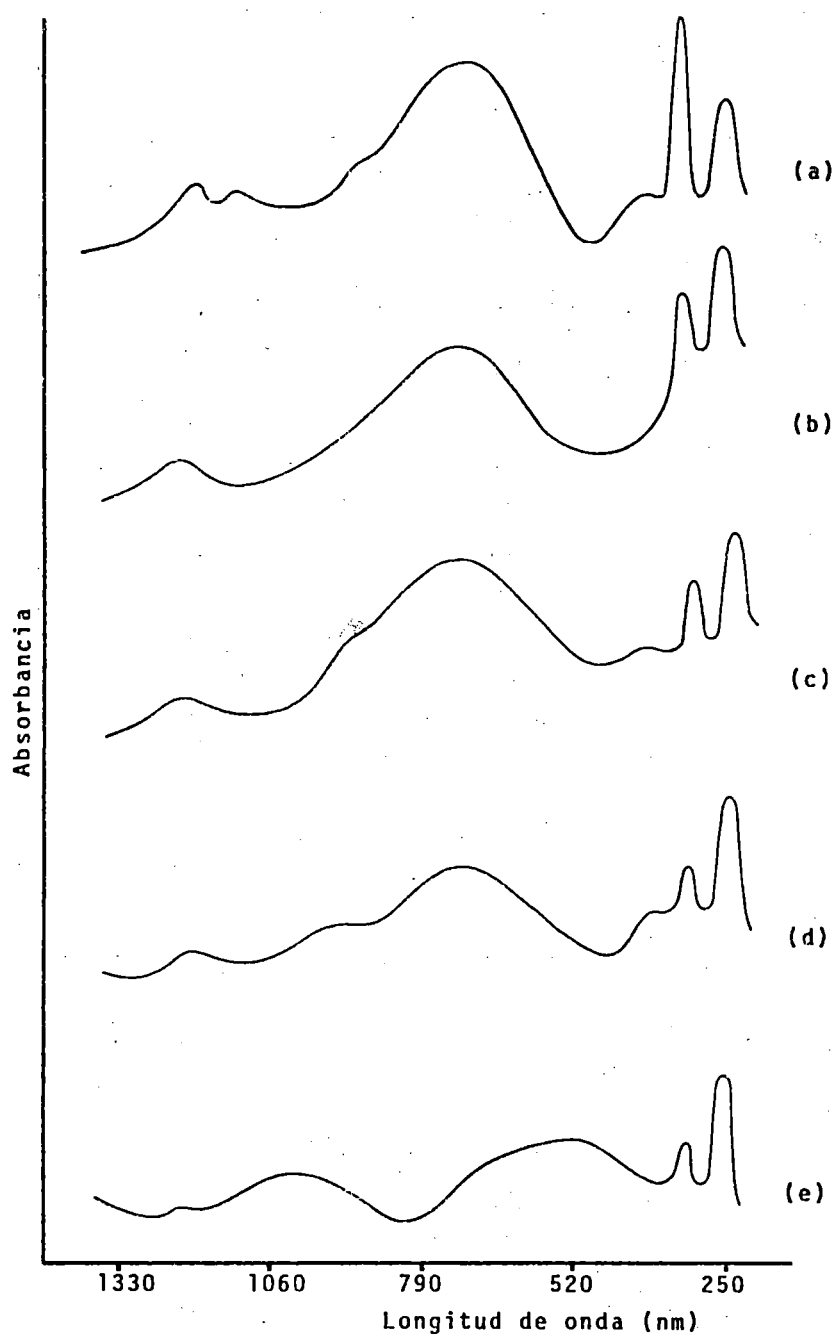


FIGURA 12

Espectros electrónicos para las muestras con 0.5% de Cu(II) tratadas a:

- a) sin tratamiento térmico b) 200°C
c) 400°C d) 600°C e) 800°C

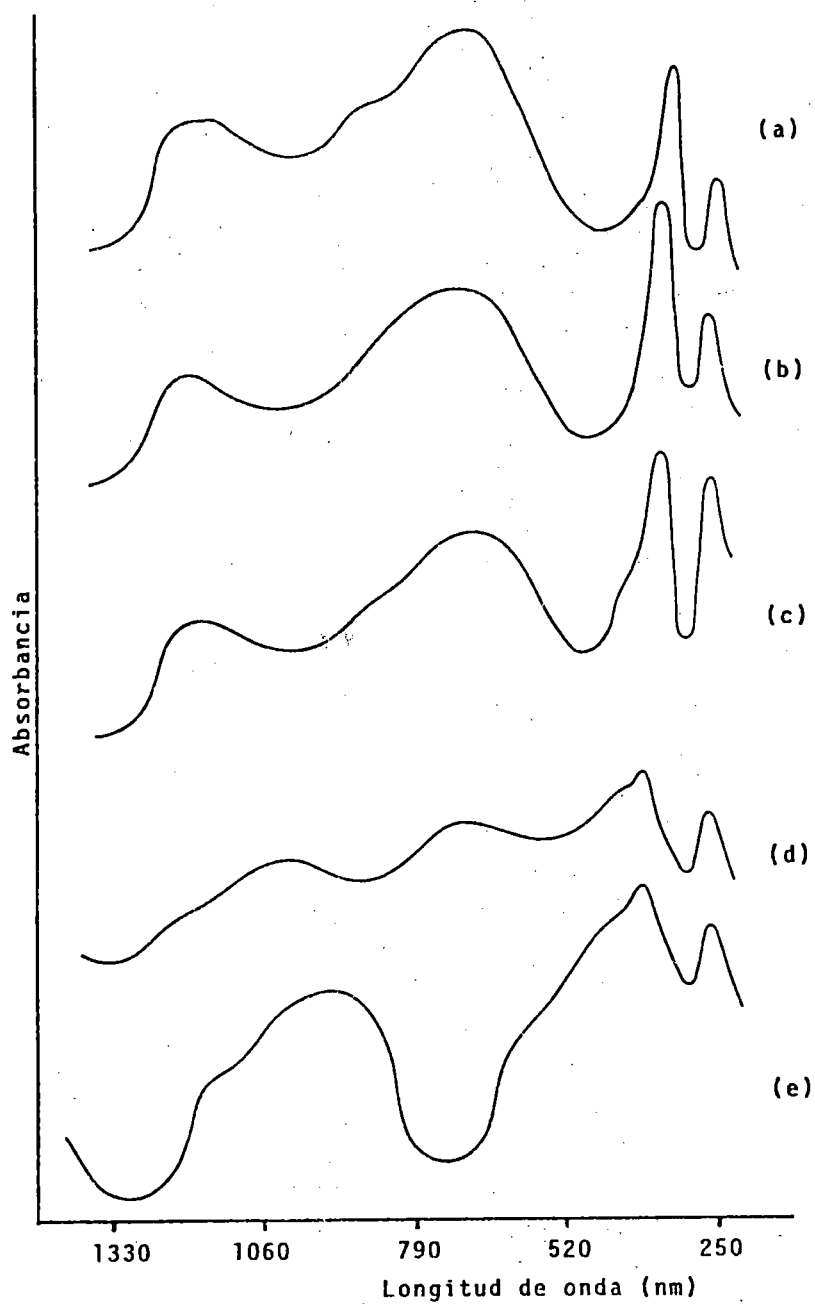


FIGURA 13

Espectros electrónicos para las muestras con 1.0% de Cu(II) tratadas a:

- a) sin tratamiento térmico b) 200°C
c) 400°C d) 600°C e) 800°C

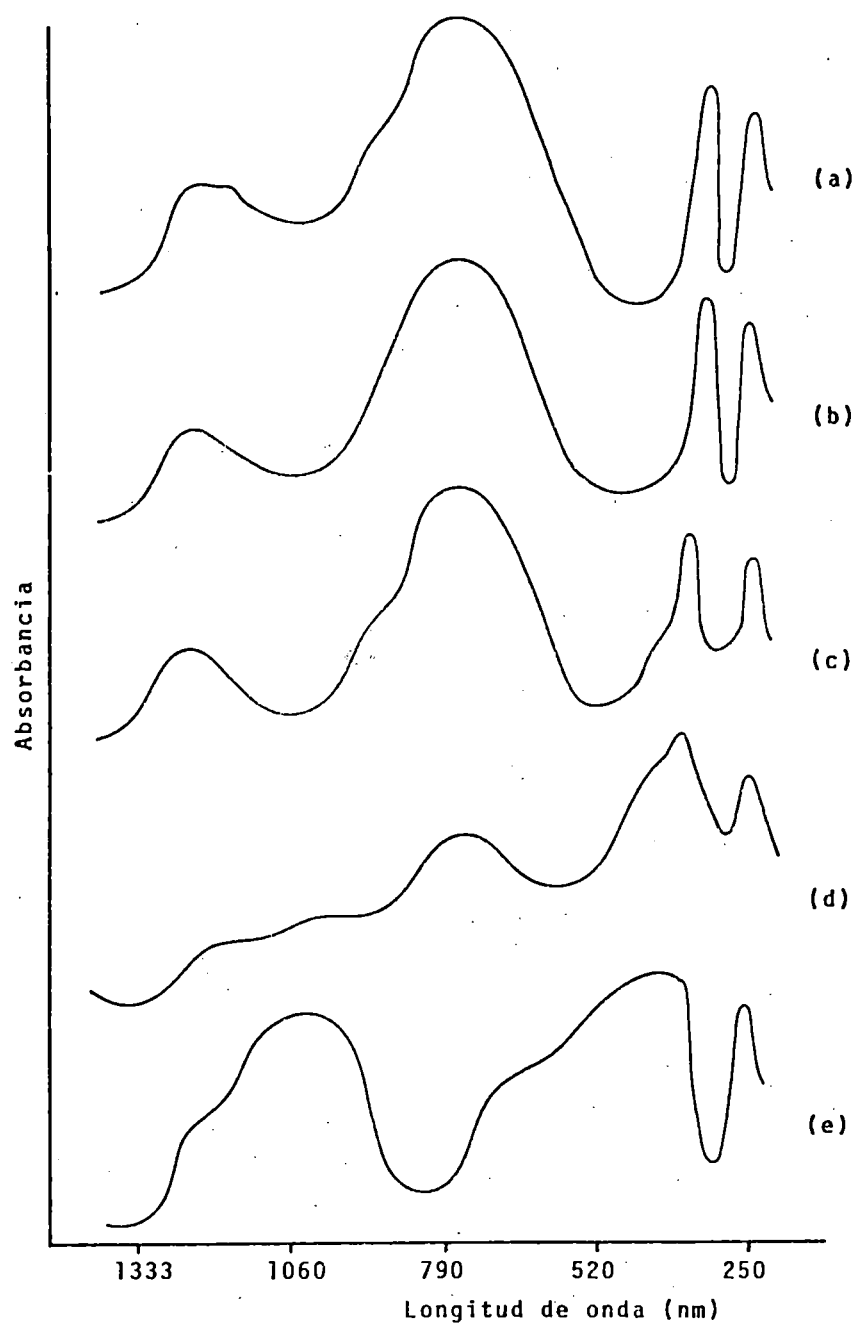


FIGURA 14

Espectros electrónicos para las muestras con 5.0% de Cu(II) tratadas a:

- a) sin tratamiento térmico b) 200°C
c) 400°C d) 600°C e) 800°C

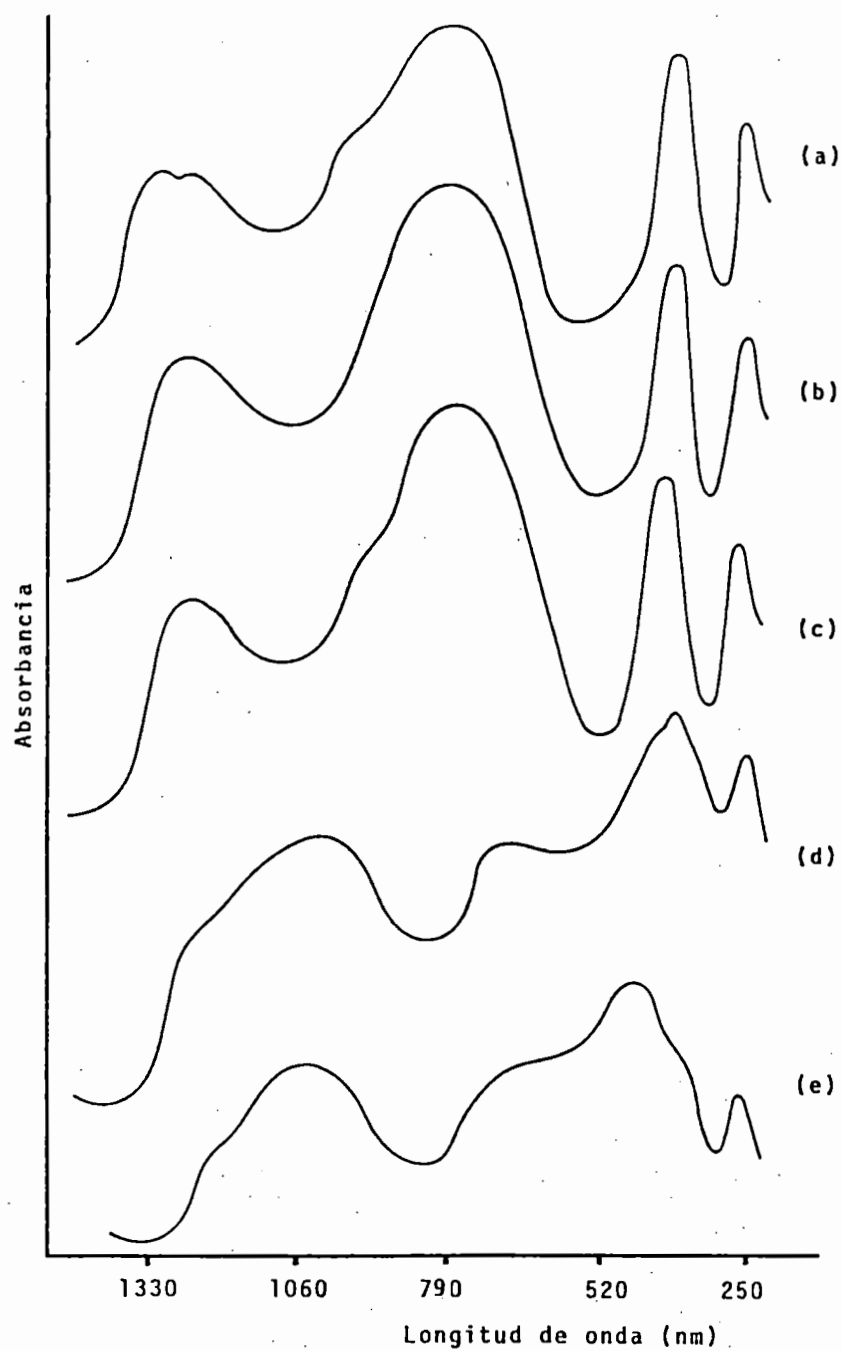


FIGURA 15

Espectros electrónicos para las muestras con 10.0% de Cu(II) tratadas a:

a) sin tratamiento térmico b) 200°C

c) 400°C d) 600°C e) 800°C

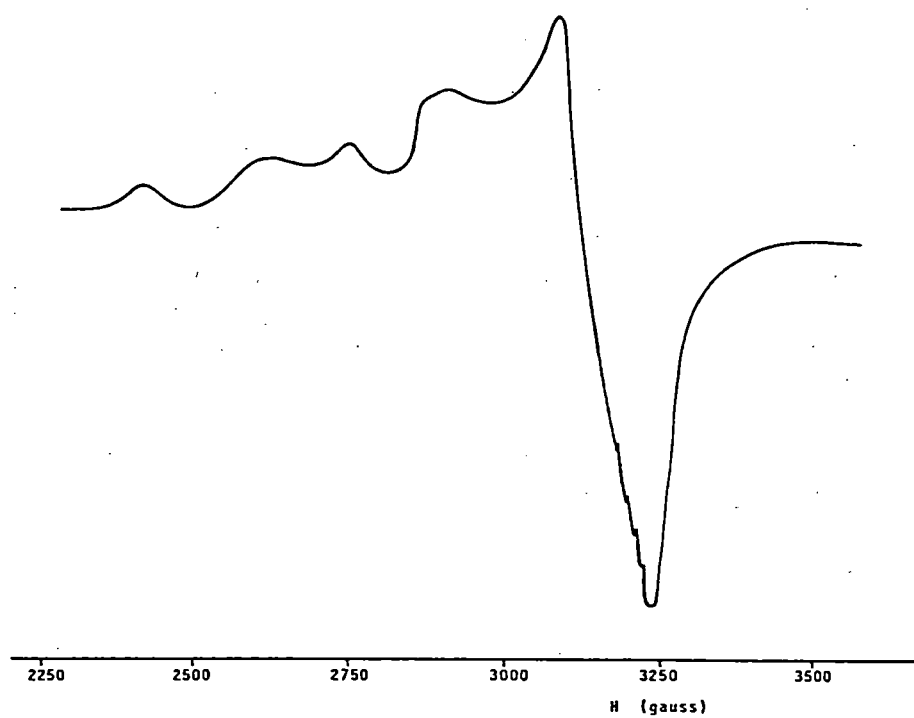


FIGURA 16

Espectro de RPE para la muestra con
0.5% de Cu(II) sin tratamiento tér-
mico.

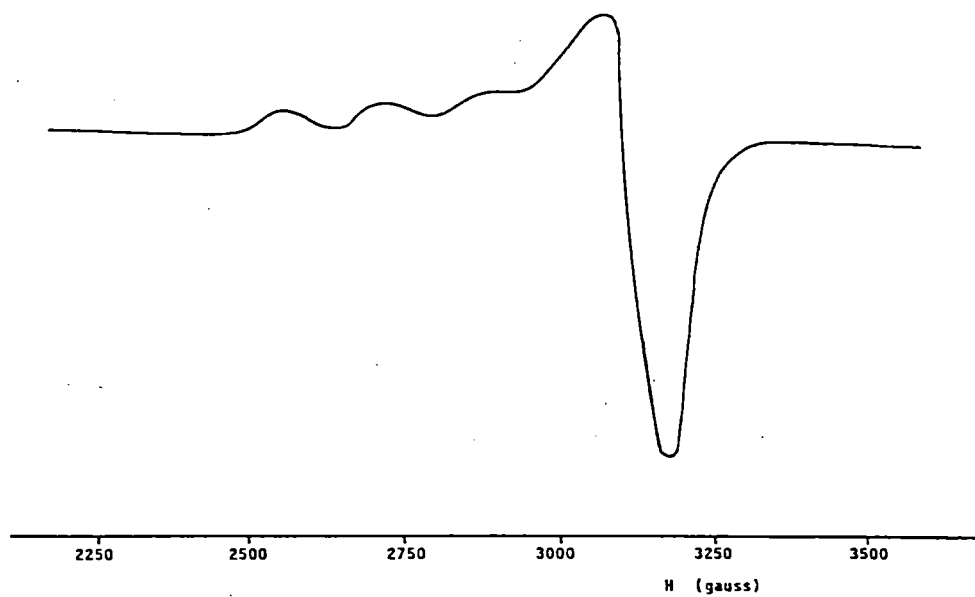


FIGURA 17

Espectro de RPE para la muestra con
1.0% de Cu(II) sin tratamiento tér-
mico.

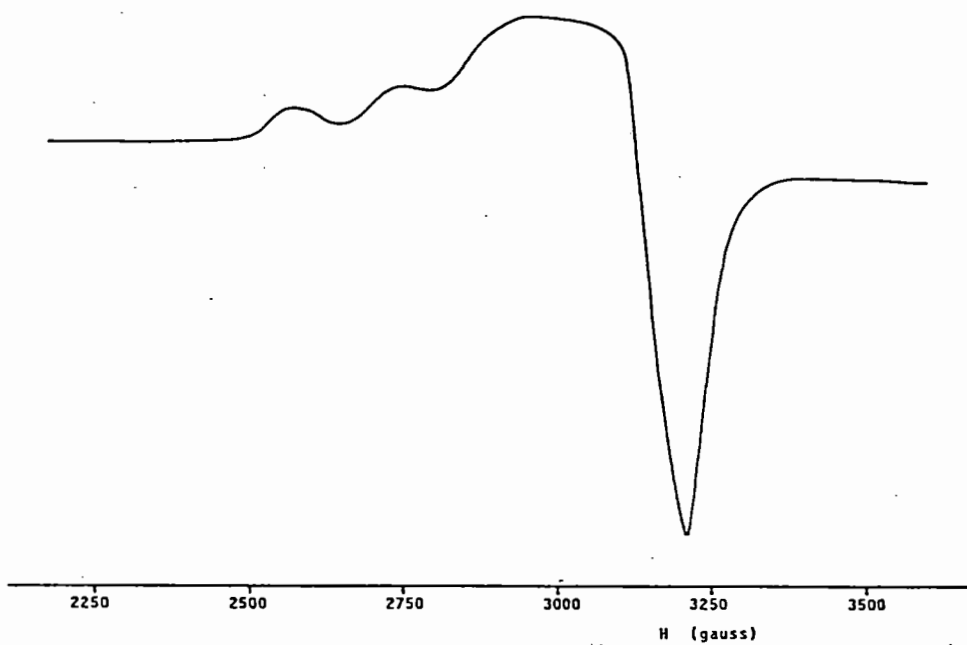


FIGURA 18

Espectro de RPE para la muestra con
5.0% de Cu(II) sin tratamiento tér-
mico.

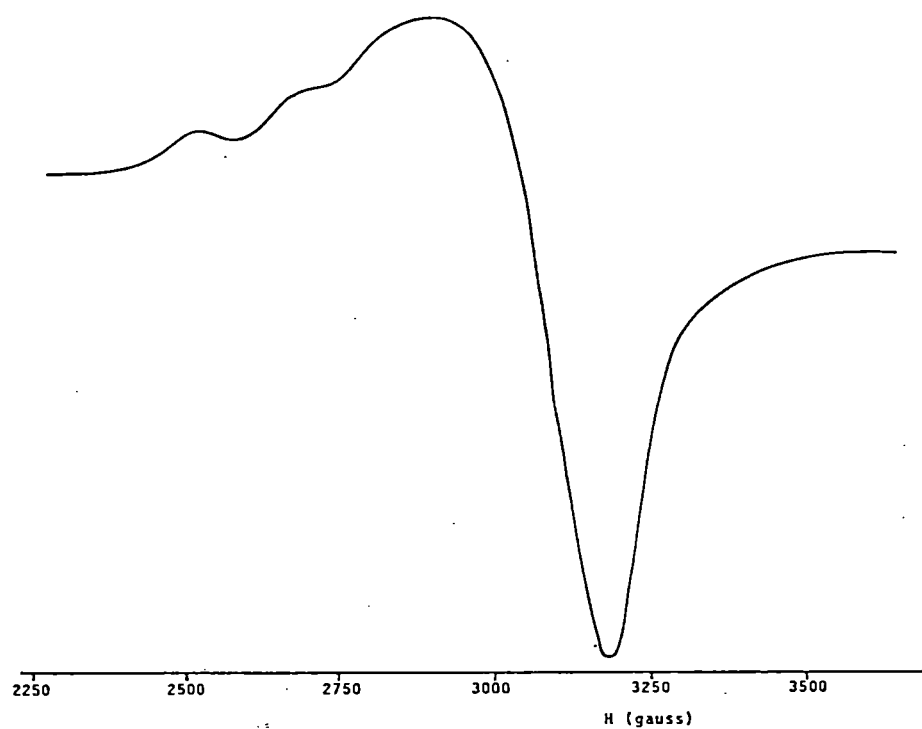


FIGURA 19

Espectro de RPE para la muestra con
10.0% de Cu(II) sin tratamiento térmico.

IV DISCUSION DE RESULTADOS

IV-1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

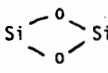
La asignación de las frecuencias de vibración para los materiales preparados, se puede observar en la tabla 2 y los espectros de infrarrojo correspondientes a dichos materiales -- son mostrados en las figuras 4 a 7. Estos espectros muestran bandas de absorción alrededor de 1090, 802 y 470 cm^{-1} pertene--cientes a las vibraciones de SiO_2 amorfo según se puede observar de una comparación de estos espectros con el mostrado en la figura 3 para este tipo de SiO_2 (20), además los espectros de los materiales sin tratamiento térmico y los de aquellos -- calentados a 200 y 400°C exhiben un par de bandas alrededor -- de 950 y 565 cm^{-1} que se relacionan con vibraciones caracte--rísticas de grupos con oxígenos no enlazados (23) y dichas -- bandas desaparecen en muestras con tratamientos térmicos de -- 600°C ó mayores debido al rearrreglo de la red del SiO_2 . Los materiales sin tratamiento térmico y los calentados a 200°C -- presentan dos bandas cerca de 2988 y 1385 cm^{-1} que se asignan a vibraciones de alargamiento y deformación de grupos C-H respectivamente, las cuales se atribuyen a la presencia de resi--duos orgánicos producto de la hidrólisis y condensación incom--pletas de los grupos Si-OR. Estas bandas desaparecen para -- los vidrios calentados a 400°C en adelante debido a la carbo--nización de estos residuos orgánicos.

Las bandas que aparecen en 3450 y 1630 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de alargamiento del grupo O-H y a agua molecu--lar respectivamente. La intensidad relativa de estas bandas disminuye conforme se aumenta la temperatura de calentamiento de los vidrios, debido a la eliminación de agua adsorbida y -- agua que se desprende como resultado de la condensación de -- grupos silanol (15). La presencia de una pequeña cantidad de agua en los materiales calentados a 800°C, mostrada por la -- banda de aproximadamente 1630 cm^{-1} , se atribuye a agua atrapa

TABLA 2

ASIGNACION DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACION PARA LAS DIFERENTES MUESTRAS

(LA ENERGIA VIENE DADA EN cm^{-1})

% de Cu(II) en el material	Tratado (°C)	ESTIRAMIENTO				DEFORMACION				
		O-H	C-H	Si-O	Si-O ⁻	H ₂ O	-CH ₂ -	-OSiO ⁻	OSiO	
0.5	---	3438	2987 2922	1093	960	1643	1393	572	466	802
0.5	200	3440	2988	1091	950	1632	1388	565	469	802
0.5	400	3429	----	1099	952	1620	----	~555	466	804
0.5	600	3437	----	1091	---	1632	----	~565	469	802
0.5	800	3463	----	1106	---	1632	----	---	469	810
1.0	---	3484 ~3250	~2990 ~2920	1091	949	1645 1547	1398	561	463	800
1.0	200	3444	~2990	1092	947	1634	~1388	~563	462	802
1.0	400	3457	----	1095	955	1634	----	~549	468	800
1.0	600	3461	----	1097	---	1654	----	~568	464	806
1.0	800	3477	----	1107	---	1655	----	---	469	803
5.0	---	3384 3184	~2992 ~2920	1095	964	1621 1569	1406	562	465	799
5.0	200	3459	~2990	1101	964	1628	~1390	~556	471	802
5.0	400	3480	----	1093	951	1635	---	~561	463	798
5.0	600	3420	----	1092	---	1640	----	~565	464	800
5.0	800	3480	----	1094	---	1641	----	~565	464	802
10.0	---	3382 3191	~3006 ~2895	1087	~969	1618 1560	1404	~563	460	800
10.0	200	3463	~3000	1098	~975	1637	1383	~565	464	801
10.0	400	3475	----	1090	~958	1637	----	~560	467	801
10.0	600	3470	----	1098	---	1639	----	~560	461	805
10.0	800	3480	----	1093	---	1640	----	~560	464	801

da en los poros (24). Las bandas pertenecientes a las vibraciones Cu(II)-O aparecen alrededor de 610, 500 y 410 cm^{-1} con intensidades media, débil y media respectivamente (25) y en nuestro caso difícilmente podrían ser observadas debido a la baja concentración de Cu(II) en los vidrios. En la figura 20 se muestran los espectros de los materiales con diferentes contenidos de Cu(II) calentados a 800°C y puede notarse que conforme aumenta la cantidad de Cu(II) en los vidrios aparece un hombro aproximadamente a 600 cm^{-1} que podría atribuirse a una de las bandas Cu-O esperadas. Las dos bandas restantes (500 y 410 cm^{-1}) quedan completamente apantalladas por la banda intensa de 470 cm^{-1} que presenta el SiO_2 .

IV - 2 T E R M O G R A V I M E T R I A Y C A L O R I M E T R I A D I F E R E N C I A L .

Los resultados termogravimétricos y de calorimetría diferencial se muestran en la tabla 3 y los gráficos peso contra temperatura se dan en las figuras 8 a 11.

Cuando el proceso sol-gel es usado para la preparación de vidrios, la transición gel $\rightarrow$ xerogel implica la eliminación de solvente pero la transición xerogel $\rightarrow$ vidrio no es tan simple ya que aquí se tienen que eliminar desde los residuos de solvente hasta agua que resulta como producto de la condensación de -OH residuales debido al rearrreglo estructural. Además de lo anterior, ocurren otros procesos como son la eliminación de agua adsorbida, la carbonización y oxidación de residuos orgánicos y el rearrreglo en la red. Cada uno de estos procesos ocurre a diferentes temperaturas y dependiendo de su naturaleza presentan absorción o desprendimiento de calor.

Los procesos de evaporación y desorción son endotérmicos (24) y en nuestro caso ocurren entre 30 y 200°C. El primer pico endotérmico entre 30 y 80°C va acompañado de una pérdida

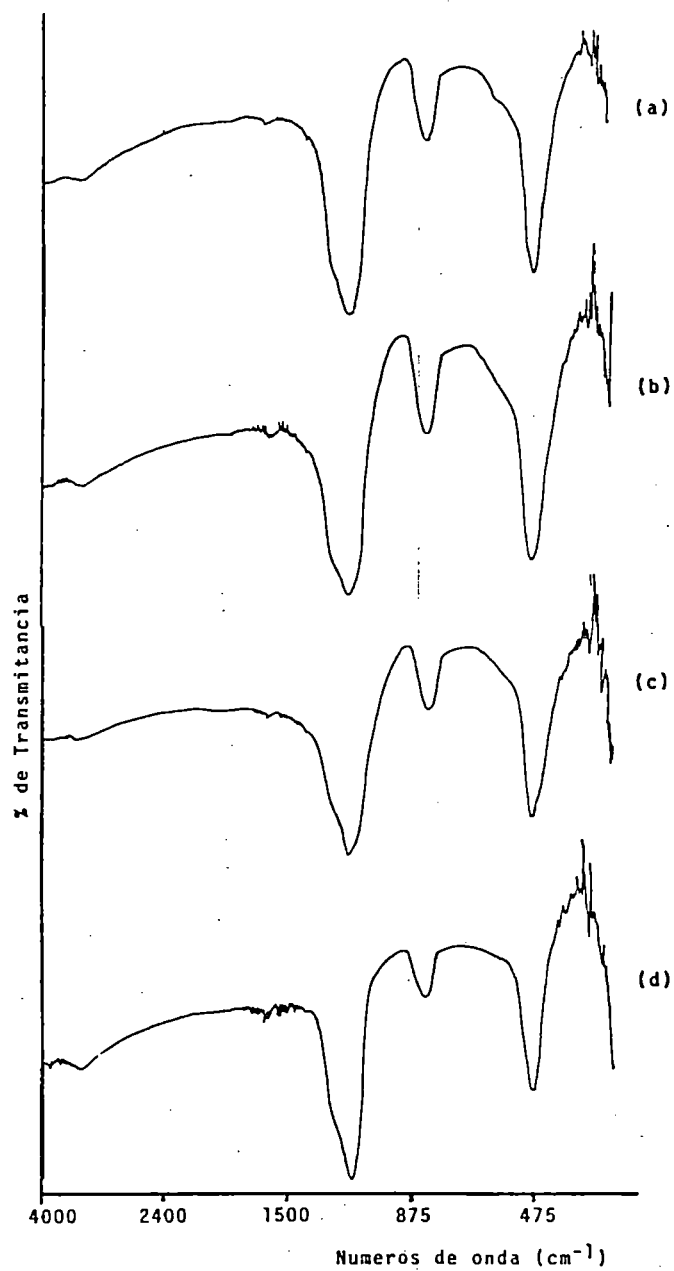


FIGURA 20

Espectros IR para las muestras tratadas a 800°C y con los siguientes contenidos de Cu(II) :

a) 10.0% b) 5.0% c) 1.0% d) 0.5%

TABLA 3

RESULTADOS DE ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO Y TERMODIFERENCIAL

Contenido de Cu(II) en el material (%)	Rango de Temperatura (°C)	Perdida de peso (%)	Tipo de proceso	Explicación	Observaciones
0.5	25-110	3.5	Endotérmico	Evaporación de agua,	
1.0	25-90	5.6		etanol y otros sub--	
5.0	25-125	5.0		productos de la - -	
10.0	25-115	2.8		reacción	
0.5	110-200	3.3	Endotérmico	Eliminación de agua,	Este proceso ocurre a mayor Temperatura debido a que las -- sustancias se encuentran adsorbidas
1.0	90-180	2.2		amoníaco y subpro---	
5.0	125-225	1.9		ductos adsorbidos.	
10.0	115-240	3.9			
0.5	200-400	2.9	Endotérmico	Carbonización de re-	Estos residuos provienen de la hidrólisis incompleta -- del tetraetoxisilano.
1.0	180-420	2.2		síduos orgánicos.	
5.0	225-450	3.1			
10.0	240-300	3.6			
0.5	400-650	2.7	Exotérmico	Oxidación de los -	
1.0	420-610	1.4		productos de la - -	
0.5	450-570	1.1		Carbonización.	
10.0	300-560	2.7			
0.5	650-850	muy pequeña	Exotérmico	Condensación del -	La pequeña pérdida de peso se debe a la condensación de grupos -- -OH residuales.
1.0	610-830			para formar el vi-	
5.0	570-820			drio.	
10.0	560-820				

de peso y se atribuye a la evaporación de etanol. El segundo pico endotérmico se presenta entre 90 y 200°C acompañado por pérdida de peso que se explica por la desorción y eliminación de agua y amoníaco adsorbidos.

La carbonización y oxidación de residuos orgánicos, así como el rearrreglo en la red, son procesos exotérmicos (24) y en nuestro caso ocurren entre 200 y 800°C. El primer pico -- exotérmico se presenta entre 200 y 350°C y muestra un incremento en la intensidad conforme crece la cantidad de Cu(II) en el material. Este pico sucede con una pérdida de peso y se asigna a la carbonización de los grupos acetato (30) que es la forma en que se agrega el Cu(II) como material de partida.

En seguida se tienen dos picos anchos entre 350 y 500°C -- el primero y entre 500 y 600°C el segundo, los cuales se presentan con pérdida de peso y se asignan a la carbonización de los grupos alcoholóxido residuales y a la oxidación de los productos de carbonización respectivamente (24).

Los últimos se tiene un par de picos exotérmicos entre -- 550 y 850°C el primero de los cuales se presenta con una leve pérdida de peso. El primer pico se asigna a la condensación de grupos -OH en la superficie con desprendimiento de agua y el segundo al rearrreglo de la red con lo que desaparecen los oxígenos no enlazados.

Todo lo anterior concuerda bien con los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja de los xerogeles durante -- los tratamientos térmicos.

I V - 3 S U S C E P T I B I L I D A D M A G N E T E C A .

La tabla 5 muestra el valor de la susceptibilidad magnética y el valor del momento magnético efectivo (en unidades de magnetones de Bohr) calculado para los materiales tratados a

800°C por 72 h. Las correcciones diamagnéticas fueron realizadas en base a la referencia (26).

Los momentos magnéticos obtenidos concuerdan bastante --- bien con los calculados a partir del espin solamente ($\mu_{SO} = 1.73$) para una configuración d^9 (26), excepto para la muestra con 0.5% de Cu(II). Esta desviación del valor esperado podría explicarse de varias formas. La primera sería considerar que existe un acoplamiento entre los espines de los electrones de iones Cu(II) muy cercanos y con esto se anula parte del paramagnetismo presentado por el total de iones Cu(II).

Esta posibilidad debe ser descartada ya que esto es mas probable de suceder en muestras con un mayor contenido de cobre y observando la tabla 5 puede notarse que para concentraciones de cobre mayores que 0.5% el valor de μ_{ef} cae en el rango esperado experimentalmente que es de 1.80 a 2.20 (26). Una segunda posibilidad es la existencia de una pequeña cantidad de iones Cu(I) o átomos de cobre metálico con los que la cantidad de centros paramagnéticos bajaría y con ello el valor de susceptibilidad magnética de los materiales. Esta posibilidad también puede desecharse debido a los espectros --- electrónicos de los materiales. En dichos espectros no aparece evidencia notable de iones Cu(I) o átomos de cobre como se vera mas adelante. La tercera posibilidad esta relacionada con la pequeña cantidad de cobre en el vidrio ya que un pequeño error en la medida de la susceptibilidad magnética de dicho material influiría considerablemente en la determinación de μ_{ef} . Este error puede provenir de no restar el diamagnetismo del agua presente en el vidrio. Esta pequeña cantidad de agua esta atrapada en los poros del material como ya se --- menciono en la discusión de los resultados de IR y el diamagnetismo presentado por esta agua debería ser restado a la susceptibilidad del vidrio y aumentaría el paramagnetismo de los iones cobre y con esto crecería el valor de μ_{ef} calculado --- para estos. Esta última posibilidad parece la mas adecuada -

TABLA 4

ASIGNACION DE LAS TRANSICIONES ELECTRONICAS DE LOS MATERIALES

(Los valores corresponden a longitud de onda en nm).

Temperatura del tratami- ento (°C).	% de Cu(II) en el material				Asignación	Observaciones
	0.5	1.0	5.0	10.0		
Sin tratami- ento de tér- mico.	1220	1230	1260	1245	$2B_{1g} \rightarrow 2A_{1g}$	Las primeras tres transiciones - corresponden a Cu(II) en la su- perficie y con simetría octaé- drica deformada, las tres si- guientes se asignan a Cu(II) en el volumen y con una simetría -- tetraédrica deformada.
	960(h)*	950(h)	950(h)	960(h)	$2B_{1g} \rightarrow 2B_{2g}$	
	400	-----	-----	-----	$2B_{1g} \rightarrow 2E_g$	
	1280	1275	1300	1290	$2B_1 \rightarrow 2B_2$	
	755	725	725	710	$2B_1 \rightarrow 2A_1$	
	340	310	335	325	$2B_1 \rightarrow 2E$	
	250	255	250	250	Transferen- cia de carga	
200	1320	1290	1310	1300	$2B_1 \rightarrow 2B_2$	La eliminación de sustancias ad- sorbidas provoca que los iones - en la superficie pasen a ocupar sitios similares a los de los - iones en el volumen.
	760	765	770	750	$2B_1 \rightarrow 2A_1$	
	330	320	315	325	$2B_1 \rightarrow 2E$	
	250	255	250	250	Transferen- cia de carga	
400	1330	1285	1300	1260	$2B_1 \rightarrow 2B_2$	Al iniciar el rearrreglo de la red, los iones en el volumen sufren mar- cadamente estos cambios en su me- dio ambiente y en los iones que -- están casi en la superficie cambia- ran menos su geometría y a estos - se asignaran las primeras tres -- transiciones de cada grupo de mues- tras. Las siguientes tres transi- ciones de cada grupo tienen dife- rentes asignaciones debido a que - los tratamientos térmicos provocan diferentes cambios en la red y por lo tanto varía la geometría alrre- dedor de los iones Cu(II).
	780	765	770	775	$2B_1 \rightarrow 2A_1$	
	310	320	315	325	$2B_1 \rightarrow 2E$	
	-----	-----	-----	1280	$2B_1 \rightarrow 2B_2$	
	965(h)	970	970(h)	960(h)	$2B_1 \rightarrow 2E$	
	380	380	420(h)	-----	$2B_1 \rightarrow 2A_1$	
	250	255	250	250	Transferen- cia de carga	
600	1300	1325	1250	1290(h)	$2B_1 \rightarrow 2B_2$	
	755	760	750	675	$2B_1 \rightarrow 2A_1$	
	300	340	350	340	$2B_1 \rightarrow 2E$	
	-----	-----	-----	-----	$2B_2 \rightarrow 2B_1$	
	1010	1090	1080	1030	$2B_2 \rightarrow 2E$	
	400	410	400(h)	400(h)	$2B_2 \rightarrow 2A_1$	
	255	255	250	250	Trasferen- cia de carga	

TABLA 4
(CONTINUACION)

Temperatura del tratami- ento (°C).	% de Cu(II) en el material				Asignación	Observaciones
	0.5	1.0	5.0	10.0		
800	1315	1280(h)	1300	1280(h)	2B_1 ---- 2B_2	
	----	675(h)	680(h)	650(h)	2B_1 ---- 2A_1	
	320	350	380(h)	310(h)	2B_1 ---- 2E	
	----	----	-----	-----	2B_2 ---- 2B_1	
	1085	980	1075	1040	2B_2 ---- 2E	
	520	475(h)	410(h)	420	2B_2 ---- 2A_1	
	250	250	250	255	Transferen- cia de carga	

*h Significa que la señal aparece como un hombro

TABLA 5

RESULTADOS DE LA MEDIDA DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA
DE LOS MATERIALES TRATADOS A 800°C

Contenido de Cu(II) en el material (%)	Peso de muestra (mg)	Temperatura (°K)	Susc. mag. de la mues-- tra ($\times 10^{-9}$ uem)	Corrección - diamagnética ($\times 10^{-9}$ uem)	Susc. mag. corregida ($\times 10^{-9}$ uem)	μ_{ef} * Calculado (MB)
0.5	4.9	297.65	-1.653	-2.035	0.382	1.536
1.0	6.1	296.15	-0.880	-2.529	1.649	2.022
5.0	5.7	296.15	3.657	-2.326	5.983	1.777
10.0	5.9	293.15	13.169	-2.361	15.530	1.980

* μ_{so} para Cu(II) vale 1.732 magnetones de Bohr (MB)

para la explicación del bajo valor de μ_{ef} presentado por la muestra con 0.5% de Cu(II). En base a la desminución en el valor de μ_{ef} esperado, la cantidad de agua presente seria de alrededor de 2.9% lo cual parece razonable.

Como conclusión de esta parte de la discusión de resultados podemos decir que el cobre presenta un estado de oxidación de dos y por lo tanto un electron desapareado.

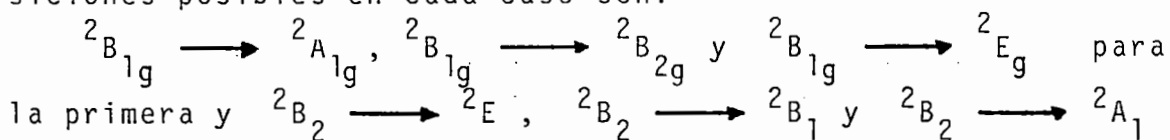
I V - 4 E S P E C T R O S C O P I A E L E C T R O N I C A Y D E R P E .

Una vez que se han analizado los cambios sufridos por la matriz de SiO_2 de los materiales como resultado de los tratamientos térmicos y además de que se ha mostrado que los iones cobre se encuentran dentro de los vidrios en un estado de oxidación de dos, pasaremos a estudiar los cambios sufridos por los estados electrónicos de los iones Cu(II) como consecuencia de los cambios en la red.

El ión Cu(II) tiene una configuración $[\text{Ar}]3d^9$ y por lo tanto $S=1/2$. Dicho ión en sus compuestos se encuentra rodeado de ligantes que presentan diferentes geometrias alrededor de este. En la figura 2 se muestra un diagrama para los niveles de energía del ión Cu(II) en diferentes simetrias. Los ligantes alrededor del ión Cu(II) no presentan simetrias de octaedro o tetraedro regulares, en el primer caso por el efecto de Jahn Teller y en el segundo por la interacción entre los ligandos mas que por dicho efecto (27). La simetria cuadrada regular en nuestro caso tampoco es probable debido a la baja eficiencia en empaquetamiento que presenta en vidrios (17).

En el caso de distorsión por alejamiento de los ligandos axiales en simetría octaédrica, el estado base es ${}^2B_{1g}$ y en la compresión de la geometría tetraedrica es 2B_2 . Las tran-

siciones posibles en cada caso son:



para la segunda. Los espectros electrónicos de los vidrios--preparados en este trabajo se muestran en las figuras 12 a 15 y de ellos puede notarse la existencia de Cu(II) en dos diferentes medios. Con ayuda de los resultados de RPE mostrados--en la tabla 6 es posible distinguir entre los dos tipos de --Cu(II). El valor de la relación R mostrado en la penúltima --columna de la tabla 6 se encuentra asociado con la geometría en que se localizan los iones Cu(II) dentro de sus compuestos (28). Comparando los valores de R con la grafica mostrada en la figura 22 (28) pude verse que en el material con 0.5% de --Cu(II) sin tratamiento térmico tenemos un tipo de cobre con --simetría casi cuadrada (octaedro deformado) y otro con sime--tría de un tetraedro aplastado. En base a ésto las bandas --del espectro electrónico para dicho material se asignan como se muestra en la tabla 4, tres transiciones se asignan a --Cu(II) en la superficie, con simetría de octaedro deformado, otra se asocia a una tranferencia de carga y las tres restan--tes a Cu(II) en el volumen del sólido, con simetría de un cua--drado deformado (un tetraedro muy comprimido) (28,29).

Cuando el material es calentado a 200°C, el espectro sólo muestra transiciones correspondientes a un tipo de Cu(II) y --la banda asignada a transferencia de carga. Esto puede expli--carse considerando que la eliminación de solvente, agua y --otros residuos volatiles provoca que los iones Cu(II) en la --superficie se coloquen en una geometría similar a la de los --iones en el volumen (29) como se muestra en la figura 21. Con base en lo anterior podemos decir que en muestras sin trata--miento térmico se presentan los dos tipos de Cu(II) y en los materiales calentados a 200°C solo hay un tipo como ya se ex--plico antes. En las muestras tratadas a 400, 600 y 800°C --

TABLA 6

RESULTADOS DE RPE PARA LAS MUESTRAS SIN TRATAMIENTO TERMICO

Contenido de Cu(II) en el material (%)	g_{II}	g_I	A_{II} ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	A_I ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	R^* (cm)	OBSERVACIONES
0.5	2.382	2.096	166.3	12.5	143.2	El valor de R se relaciona con - el grado de distorsión en el ca- so de coordinación tetraédrica - (28). En base a esto, tenemos - Cu(II) en simetría tetraédrica - deformada para todos los casos - excepto para el segundo, cuyo -- conjunto de valores y junto con los resultados de espectroscopia electrónica se pueden asignar a una geometría octaédrica deforma da (con distorsión tetraonal).
	2.234	-----	194.8	----	114.7	
1.0	2.413	2.132	156.2	----	154.5	
5.0	2.422	2.121	164.3	----	147.4	
10.0	2.401	2.124	158.2	----	151.8	

* R corresponde al cociente g_{II}/A_{II}

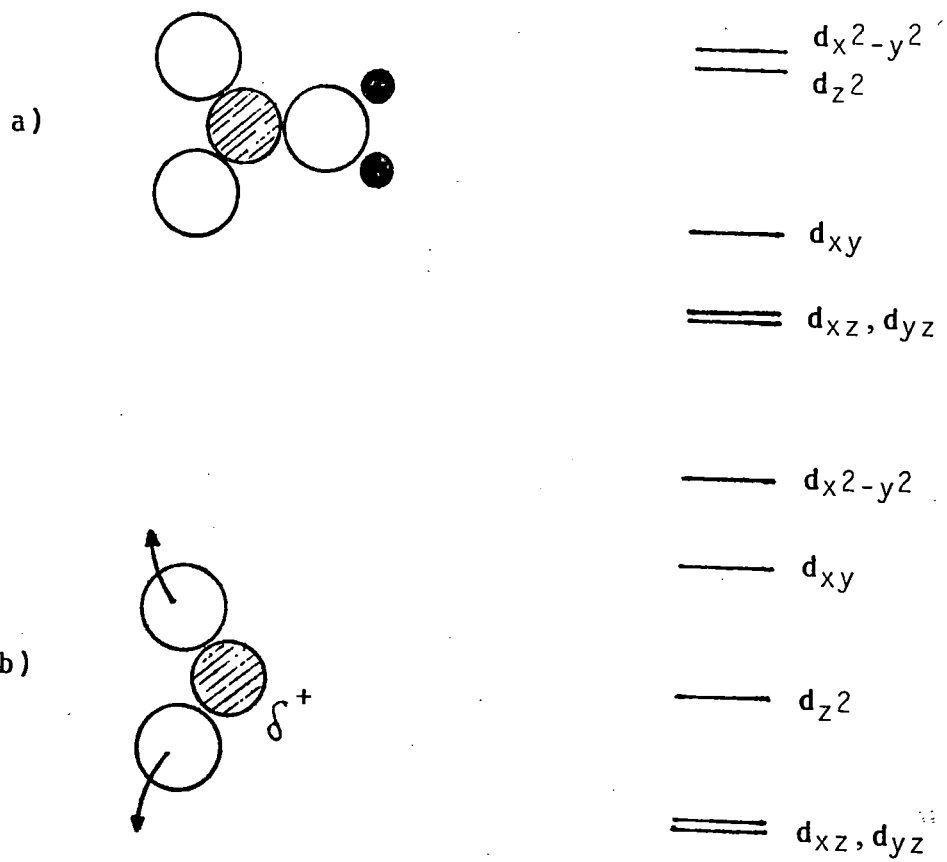


FIGURA 21

Desdoblamiento de campo cristalino de los niveles de Cu^{+2}

a) hidratado

b) deshidratado

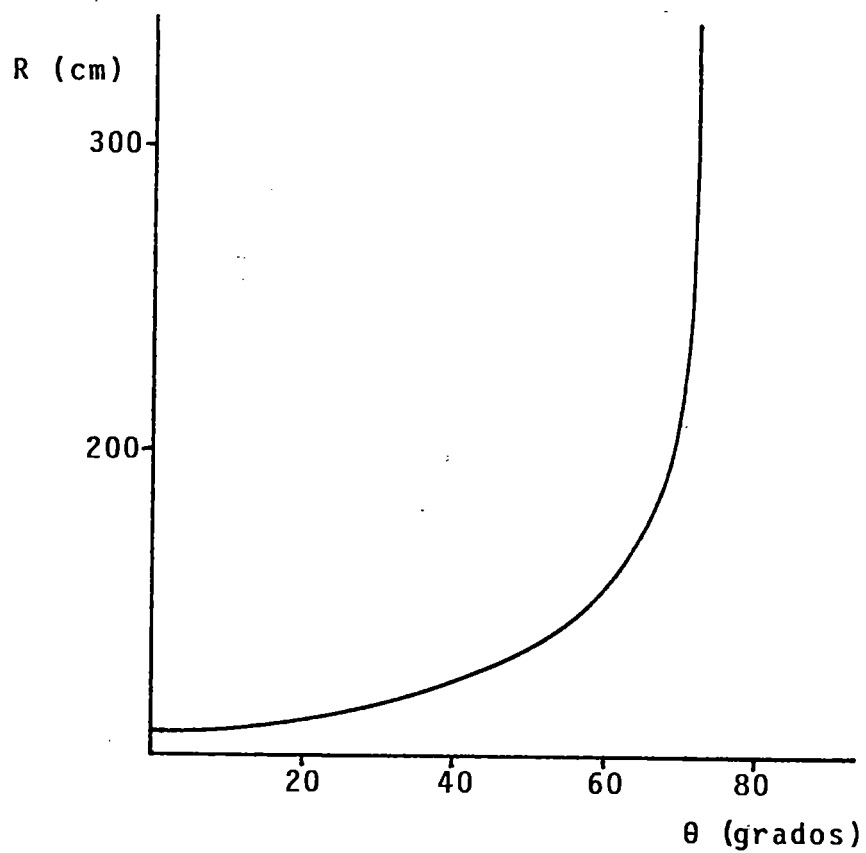


FIGURA 22

Curva de variación de $R = g_{II}/A_{II}$ con respecto a los valores del ángulo de distorsión de la geometría cuadrada.

aparecen nuevamente dos tipos de Cu(II) debido a que solo los iones que se encuentran en el volumen sufren cambios como resultado de la evolución de la estructura y los iones de la superficie no cambian considerablemente ya que los cambios en la matriz de SiO₂ no afectan la geometría en que se encuentran dichos iones Cu(II).

En el caso de los resultados de RPE tenemos que para muestras con más de 0.5% de Cu(II) sólo aparece la señal debida a un tipo de iones, que según los valores de la tabla 6 ocupan sitios con geometría tetraédrica deformada. Aunque solo un tipo de Cu(II) sea detectado por RPE, todas las muestras presentan dos tipos de este ión como puede verse por los resultados de espectroscopía electrónica.

El hecho de que solo un tipo de Cu(II) sea detectado por RPE, probablemente se deba a que la cantidad de cobre superficial es muy pequeña por lo que la señal debida a estos iones se ve opacada por la señal mas intensa de los iones en el volumen cuya cantidad es mayor (en los espectros electrónicos no sucede lo mismo ya que en la técnica de reflectancia solo se mide la absorción de luz en la parte más cercana a la superficie de la muestra).

Entonces, en base a los resultados de RPE y espectroscopía electrónica podemos decir que los iones Cu(II) se encuentran en dos diferentes sitios dentro de las muestras, uno superficial y en baja cantidad y el otro en el volumen en mayor cantidad, además de que la evolución de la red de los materiales solo afecta los iones en el volumen y los superficiales únicamente son afectados por la eliminación de sustancias adsorbidas la cual ocurre normalmente entre temperatura ambiente y -220°C.

V CONCLUSIONES

Por medio del método sol-gel, usando tetraetoxisilano y acetato de cobre como materiales de partida, se logró la preparación de SiO_2 dopado con diferentes cantidades de Cu(II) .

Los estudios de termogravimetría, calorimetría diferencial y espectroscopía infrarroja, muestran que la transición gel-vidrio ocurre a una temperatura de alrededor de 800°C que es menor a la requerida para la preparación de este tipo de materiales por el método de fusión. Además, de los espectros infrarrojos puede verse que aún después de calentar a 800°C , los vidrios contienen una pequeña cantidad de agua que se considera se encuentra atrapada en los poros de dichos materiales.

Los resultados de Resonancia Paramagnética Electrónica y espectroscopía electrónica muestran que los iones Cu(II) se encuentran en dos diferentes sitios dentro de la red de los vidrios, uno superficial y otro dentro del volumen.

Se encontró que durante la transición gel-vidrio ocurre un cambio gradual en la geometría local de los iones Cu(II) que se encuentran en el volumen, pasando de una geometría casi cuadrada cuando se tiene el xerogel, a una casi tetraédrica cuando se tiene el vidrio.

Los datos de susceptibilidad magnética y Resonancia Paramagnética Electrónica indican la ausencia de interacciones Cu-Cu , lo que podría ser una señal de la gran homogeneidad que presentan los materiales preparados por el método sol-gel.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- A.K. Galwey, "Chemistry of Solids" , Science Paperbacks (1967).
- 2.- D.L. Seegal, J. Non-Crystalline Solids 63, (1984) 183.
- 3.- K. Kamiya, S. Sakka y Y. Tatemichi, J. Mat. Sci. 15 - - (1980) 1765.
- 4.- H. Schmidt, H. Scholze y A. Kaiser, J. Non-Crystalline - Solids 63 (1984) 1.
- 5.- Ebelmen, Ann. 57 (1846) 319.
- 6.- C. Friedel y A. Ladenburg, Ann. 143 (1867) 118.
- 7.- E. Konrad, D. Bachle y R. Singer, Ann. 474 (1929) 276.
- 8.- M. F. Bechtold, R.D. Vest y L.P. Plambeck Jr., J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 4590.
- 9.- S. Sakka y K. Kamiya, J. Non-Crystalline Solids 48 (1982) 31.
- 10.- B.E. Yoldas, J. Non-Crystalline Solids 51 (1982) 105.
- 11.- H. Schmidt y A. Kaiser, Glastechn. Ber. 54 (1981) 338.
- 12.- R. Aclion, A. Loebel y F. Eiridi, J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950) 5705.
- 13.- M. Yamane, S. Inove y A. Yasumori, J. Non Crystalline -- Solids 63 (1984) 13.
- 14.- E.J.A. Pope y J. D. Mackenzie. Por publicar.
- 15.- R.K. Iler "The Chemistry of Silica", John Wiley and Sons, E.U.A., (1979).
- 17.- J. Wong, C.A. Angel, "Glass estructura by spectroscopy", Marcel Dekker, Inc., E.U.A., 1976.
- 18.- G.H. Sigel, Jr., J. Phys. Chem. Solids 32 (1971) 1935.
- 19.- H.L. Smith y A.J. Cohen, Phys. Chem. Glasses 4 (1963) 173.
- 20.- R. Lyon, Nature 196, 266 (1962).
- 21.- J. Ferraro y M. Manghnari, J. Appl. Phys. 43, 4595 (1972).
- 22.- R.H. Sands, Phys. Rev. 99 , (1955) 1222.
- 23.- N. Tohge, G.S. Moore y J.D. Mackenzie, J. Non-Crystalline

- Solids 63 (1984) 95.
24. Z. Congshen, H. Lisong, G. Fuxi y J. Zhonghong, J. Non--Crystalline Solids 63 (1984) 105.
 25. F.F. Bentley, L.D. Smithson y A. L. Rozek, "Infrared -- Spectro and Characteristic Frequencies 700-300 cm^{-1} ", -- INTERSCIENCE Publishers, E.U.A. (1965).
 26. L.N. Mulay, "Magnetic susceptibility", INTERSCIENCE -- Publishers, E.U.A., (1963).
 27. C.J. Ballhausen, "INTRODUCTION TO LIGAND FIELD THEORY", Mc Graw Hill, E.U.A., (1962).
 - 28.- J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin, J. Livage y C. -- Sanchez, Inorg. Chem. 23 (1984) 3387.
 29. J. T. Richardson, J. Catal. 9 (1967) 178.
 30. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez y J. Livage, J. Non-Crystalline Solids, (por publicar).