



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA

**ESTUDIO DE SOLES DE Si-Ti-Zr Y SU
POLIMERIZACION**

**TESIS QUE PRESENTA
LUCILA VALDEZ CASTRO
PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
MAESTRO EN QUIMICA**

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

ASESOR: Dr. JUAN MENDEZ VIVAR

14 de Septiembre de 1999.

El presente Trabajo se realizó gracias a:

**El apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
CONACYT (Proyecto 400200-5-25387A).**

Quiero expresar mi más sincera gratitud a los
miembros del jurado del Examen de Grado:

Dr. JACOBO GOMEZ LARA
Dr. RUBEN ARROYO MURILLO
Dr. JUAN MENDEZ VIVAR

INDICE

1.- OBJETIVO	1
2.- INTRODUCCION	1
2.1 El proceso sol-gel y la química de los metales de transición Ti y Zr.	1
2.2 Número de oxidación y número de coordinación.	3
2.3 Agentes quelantes como controladores de la reactividad química.	3
2.3.1 Colores de los Quelatos.	7
2.3.2 Clases de Ligandos.	8
2.4 Trabajos previos sobre Ti y Zr.	9
2.4.1 Oxidos mixtos.	9
2.4.2 Mezclas de óxidos.	10
2.5 Importancia y aplicaciones potenciales.	11
2.6 Originalidad de nuestra investigación.	11
3.- INSTRUMENTACION	12
3.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible.	12
3.2 Espectroscopía Infrarroja.	12
3.3 Análisis por Difracción de Rayos X.	13
3.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.	13
3.5 Análisis Termogravimétrico.	14
3.6 Análisis Térmico Diferencial.	14
4.- PARTE EXPERIMENTAL	15
4.1 Trabajo previo.	16
4.1.1 Obtención del sistema homogéneo.	17
4.2 Estrategia única para la preparación de los soles.	19
4.2.1 Estrategia Experimental.	19
5.- RESULTADOS	23
5.1 UV-Vis.	23
5.2 TGA y DTA.	45
5.3 ²⁹ Si NMR de líquidos.	48
5.4 FTIR.	51
5.4.1 Espectroscopía FTIR de Líquidos.	51
5.4.2 Espectroscopía FTIR de Sólidos.	67
5.5 Estudios de Rayos X.	76
5.5.1 SAXS.	76
5.5.2 XRD.	76
6.- DISCUSION	78
7.- CONCLUSIONES	86
8.- BIBLIOGRAFIA	

1. OBJETIVO

Estudiar la estabilidad de soles multicomponentes de Si, Ti y Zr empleando agentes quelantes (A.Q.) como modificadores químicos, y caracterizar los sistemas por técnicas espectroscópicas.

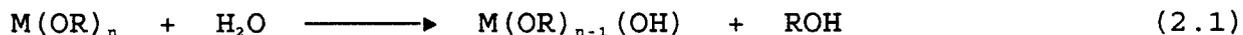
2. INTRODUCCION

En este trabajo desarrollamos una estrategia experimental para obtener sistemas poliméricos de Si-Ti-Zr usando el proceso sol-gel, basada en estudios previos de sistemas de Si-Zr [1,2] y Si-Ti [3,4]. Cuando se emplean alcóxidos de metales de transición, las reacciones de hidrólisis-condensación generalmente conducen a la formación de los óxidos correspondientes, como precipitados.

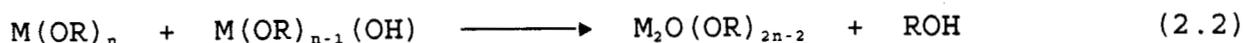
2.1 EL PROCESO SOL-GEL Y LA QUIMICA DE LOS METALES DE TRANSICION Ti Y Zr.

El proceso sol-gel brinda la posibilidad de un control químico de la velocidad de las reacciones que ocurren durante una polimerización (gelación). Sol-Gel, es el nombre aplicado a gran número de procesos que involucran un SOL (solución coloidal que se puede definir como una dispersión de partículas sólidas las cuales tienen un diámetro generalmente de $1-10^3$ nm en un medio líquido) el cual pasa a formar un GEL (coloide liofílico, generalmente estable, pero que se puede inducir a coagularse parcialmente bajo ciertas condiciones), mediante reacciones de hidrólisis y condensación [5].

Hidrólisis



Condensación



Para producir soles homogéneos, transparentes y estables es necesario controlar la reactividad química de los precursores de los metales de transición; en este caso Ti y Zr. El control de la reactividad química se puede lograr empleando agentes quelantes que satisfagan el máximo número de coordinación de Ti, que es VI y de Zr, que es VIII [6].

Las ventajas de preparar vídrios por el método sol-gel, con respecto a los métodos tradicionales se reportan en la tabla 1.

Tabla 1. Ventajas del método sol-gel.

ALGUNAS VENTAJAS DEL METODO SOL-GEL SOBRE METODOS CONVENCIONALES PARA PREPARAR VIDRIOS [7]
1.- Mayor homogeneidad de materia prima.
2.- Mayor pureza de materia prima.
3.- Baja temperatura de preparación:
a) Ahorro de energía.
b) Mínimas pérdidas por evaporación.
c) Mínima contaminación del aire.
d) No hay reacciones con los (envases).
e) Se evita la separación de fases.
f) Se evita la separación por cristalización.
4.- Se obtienen nuevos sólidos no cristalinos con propiedades diferentes a las de los vídrios normales.
5.- Se obtienen nuevas fases cristalinas a partir de nuevos sólidos no cristalinos.
6.- Mejores productos vítreos a partir de las propiedades especiales del gel.
7.- Productos especiales tales como películas.

2.2 NUMERO DE OXIDACION Y NUMERO DE COORDINACION.

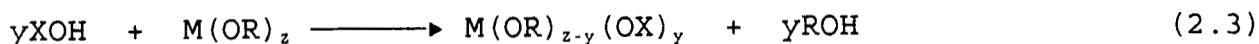
Un ion metálico se caracteriza por dos valencias que denominó Alfred Werner [8], principal y auxiliar. La valencia principal se llama ahora número de oxidación o estado de oxidación del metal (Z). La valencia auxiliar representa el número de átomos de ligando asociados con el átomo metálico central y por lo tanto es igual al número de coordinación del metal (N). Generalmente el número de coordinación es 4 ó 6 sin embargo, se han encontrado otros valores como (2, 3, 5, 7, 8, 9, 10). En los alcóxidos metálicos $M(OR)_n$ no siempre está satisfecho el número de coordinación. Esto es debido a que el número de oxidación del metal usualmente es menor que el número de coordinación [9]. En muchos casos la expansión de coordinación del metal ocurre via una oligomerización o una transferencia de carga en la formación de complejos [5].

2.3 AGENTES QUELANTES COMO CONTROLADORES DE LA REACTIVIDAD QUIMICA

En este trabajo se usaron los siguientes agentes quelantes separadamente:

1. acetilacetona (2,4-pentanodiona, acacH).
2. isoeugenol (2-metoxi-4-propenilfenol, isoH).
3. salicilaldehido (2-hidroxibenzaldehido, salH).
4. catecol (1,2-bencenodiol, catH).
5. anhídrido itacónico (anhídrido 2-metilensuccínico, anhH).

La finalidad de utilizar agentes quelantes es disminuir las velocidades de hidrólisis y condensación con el fin de controlar las rutas de condensación de los polímeros. Generalmente la modificación química ocurre mediante una reacción de sustitución nucleofílica (S_N) entre un reactivo nucleofílico (XOH) y el alcóxido metálico para producir un nuevo precursor:

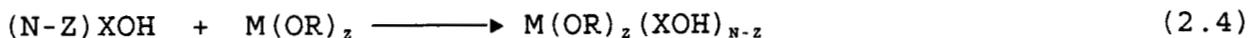


donde: X= Grupo Nucleofílico.

M= Metal.

R= Grupo Alquilo.

O bien, cuando M está coordinativamente insaturado ($N-Z > 1$) por adición nucleofílica (AN):



La reactividad de los alcóxidos aumenta cuando:

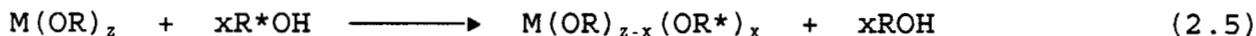
$\delta(M) > 1$ y $(N-Z) > 1$ y XOH es un nucleófilo fuerte.

donde: δ = Carga Parcial.

Para un grupo de la tabla periódica $(N-Z)$ aumenta de arriba hacia abajo, ejemplo:

Ti	N=6	Z=4	N-Z=2
Zr	N=8	Z=4	N-Z=4

Las reacciones de intercambio de alcoholes son muy comunes y constituyen una forma de preparación de los alcóxidos:

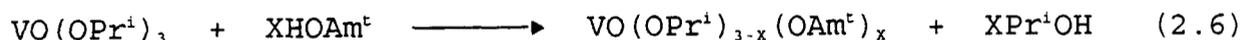


El intercambio se facilita cuando $\delta(M) > 1$ y cuando R^* es menos voluminoso que R, ejemplo:

La velocidad de intercambio ocurre en el orden:



La modificación química de un alcóxido que ocurre mediante el intercambio de un ligante voluminoso por otro menos voluminoso hace que la reacción de hidrólisis del alcóxido modificado sea lenta, por ejemplo:



Como V es muy electrofílico en $\text{VO}(\text{OR})_3$, ($\delta(\text{V}) \approx +0.46$), esta reacción ocurre en unos segundos a temperatura ambiente sin catalizador [5,10].

Las reacciones 2.3, 2.4 y 2.5 ocurren en nuestras síntesis porque agregamos A.Q. disueltos en EtOH a soles de Ti y Zr donde los grupos alcóxido son (OPr^i) y (OPr^n) , respectivamente. Así pues, los A.Q. sirven para satisfacer los números de coordinación de Ti y Zr, y las moléculas de EtOH sustituyen parcialmente a los grupos OPr^i y OPr^n .

Una descripción simple de la naturaleza del enlace entre un ligando y un metal, considera al ligando como un donador de un par de electrones (base de Lewis) y al metal como un receptor de ese par (ácido de Lewis). La donación de ese par de electrones del ligando al metal determina un enlace coordinado. Una parte importante del enlace en muchos complejos, proviene de la atracción electrostática ejercida entre el ion metálico y el ligando aniónico o polar. En el caso de ligandos como el cloruro y el amoníaco, solo un par de electrones participa en la formación del enlace con el metal. Este tipo de ligando se conoce con el nombre de unidentado (de un solo diente). Hay muchas moléculas o muchos iones que contienen más de un átomo donador y es factible, desde el punto de vista estérico, coordinar un átomo de metal en dos o más posiciones en su capa de coordinación (multidentada). En algunas situaciones en las que se dispone de electrones y orbitales de simetría adecuada en el metal y en el ligando, los enlaces Π establecen una contribución adicional. Cuando los electrones d del metal interactúan con orbitales vacíos del ligando para formar un enlace Π , esto representa una transferencia de carga electrónica del metal al ligando, o sea en la dirección inversa a la que se tiene cuando se produce un enlace σ .

En general, los componentes metálicos que contienen ligandos bidentados son más fáciles de preparar y más difíciles de descomponerse que los que comprenden moléculas unidentadas semejantes. Por lo común, en el caso de un ligando quelante que contiene átomos donadores capaces de establecer una coordinación con un solo ion metálico, se formarán (Z-1), anillos de quelato, y mientras mayor sea el valor de Z mayor será la estabilidad del complejo resultante. El valor de Z para un ligando dado se indica mediante el prefijo latino correspondiente; bi- (2), tri- (3), así sucesivamente [8].

El propósito de usar diferentes agentes quelantes fue el de comparar la estabilidad que proporcionan a los soles, dando diferentes resultados, entre ellos el tiempo de gelación.

Las fórmulas de los agentes quelantes se muestran en la figura 2.1. En todos los casos se usó un sol prehidrolizado de TEOS, el cual se hizo reaccionar con precursores monoméricos de Ti y Zr [11], $Ti(OPr^i)_4$ ($OPr^i: OCH(CH_3)_2$) y $Zr(OPr^n)_4$, respectivamente, controlando su reactividad química.

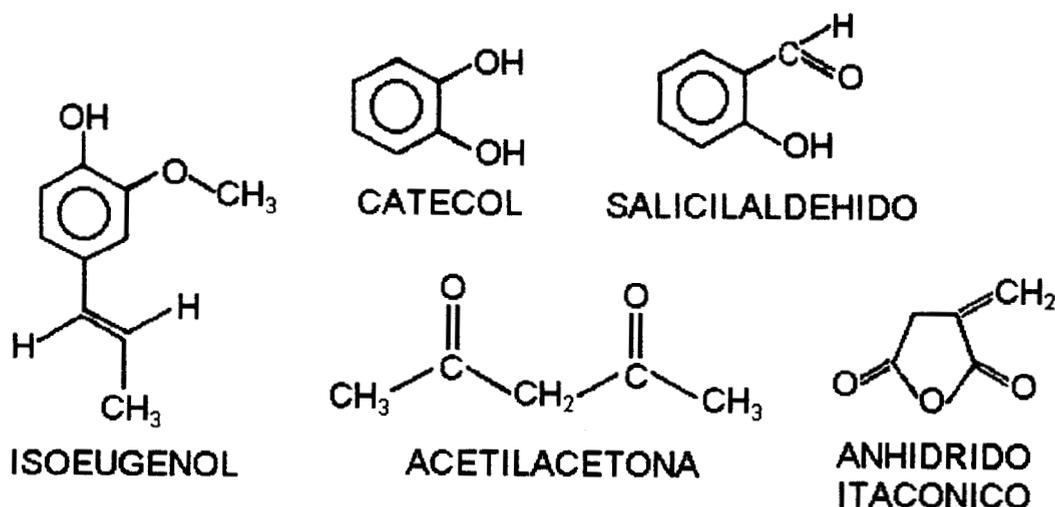


Figura 2.1. AGENTES QUELANTES.

2.3.1 Colores de los Quelatos.

Uno de los aspectos más fascinantes de la química de los quelatos metálicos es la variedad casi infinita de colores que manifiestan. El color se debe a la absorción de radiación en cierta parte de la región visible del espectro electromagnético. Generalmente la absorción alcanza hasta las regiones del infrarrojo cercano y el ultravioleta, y se asocia con la excitación de electrones del complejo, desde niveles bajos de energía a otros de mayor contenido energético.

Pueden diferenciarse tres tipos de transiciones electrónicas que dan origen a espectros de absorción, aunque no siempre es posible definirlos por separado, en un complejo específico.

- Transiciones d-d. Se producen entre orbitales d y orbitales d vacíos, o parcialmente llenos del ion metálico. Los colores que presentan los iones de los metales de transición, tanto en fase sólida como en solución, se atribuye comúnmente a estas transiciones. El número y la energía de las transiciones electrónicas dependen del metal, de su estado de oxidación y de los ligandos con los que se combina.

- Transiciones dentro de los ligandos. Los ligandos orgánicos que contienen sistemas de electrones π deslocalizados, manifiestan una absorción característica en la región ultravioleta o en la de longitudes de onda más corta del espectro visible. Esto se manifiesta generalmente por la aparición de bandas de absorción intensas que son resultado de transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$. En el caso de los ligandos quelantes que contienen electrones π deslocalizados, sus colores y los de sus quelatos metálicos se intensifican cuando se introducen uno o más grupos cromofóricos en la estructura molecular. Estos grupos incluyen: C=O.

- Transiciones de transferencia de carga. Como lo indica su nombre,

éstas son transiciones en las que ocurren la transferencia de un electrón del ligando al metal o bien en dirección opuesta. La transferencia del ligando al metal realmente es una reducción del metal, y la transferencia del metal al ligando es un proceso de oxidación [12].

2.3.2 Clases de Ligandos.

Los ligandos se clasifican de acuerdo con los átomos donadores presentes y luego se subdividen según los tipos particulares de grupos funcionales.

Ligandos Bidentados. Existen tres clases principales de ligandos bidentados, los que tienen dos grupos básicos, uno ácido y uno básico, o dos grupos ácidos. Los ligandos que poseen dos grupos básicos se coordinan como moléculas neutras y el quelato resultante tiene la misma carga que tenía originalmente el ion metálico [12]. Si el ligando contiene un grupo ácido y uno básico la coordinación de un metal comprende casi siempre la pérdida del protón ionizable. Por consiguiente, la carga del ion metálico se reduce en una unidad por cada ligando quelado. Cuando la quelación continúa con la formación de enlaces de varios ligandos, pueden formarse complejos sin carga o incluso aniónicos. En ciertas condiciones experimentales, algunos ligandos de este tipo pueden también quelarse como moléculas neutras y entonces la carga del ion metálico permanece sin alteración. Cuando hay dos grupos ácidos presentes, cada anión de ligando que se coordina reduce en dos unidades la carga positiva del metal. Cuando se tienen tales ligandos, se forman complejos aniónicos siempre que el metal reaccione con un exceso de ligando.

La quelación que comprende dos grupos funcionales con oxígeno, puede producir ligandos aromáticos en los que los grupos están sustituidos en la posición orto. Como el salicilaldehído contiene un grupo OH débilmente ácido que puede perder un protón y

coordinarse como ion cargado negativamente, la quelación se completa por medio de la coordinación simultánea con el oxígeno carbonílico del grupo aldehído. En el caso del acetilacetona (en su forma cetoenólica), el ligando contiene un grupo funcional ácido y otro básico, y se coordina como anión a través de los dos átomos de oxígeno. El isoeugenol contiene dos grupos funcionales ácidos. El catecol es un ligando aromático con dos grupos ácidos. El anhídrido itacónico que al quelar al metal ocurre una ruptura de su anillo, contiene dos grupos funcionales básicos.

2.4 TRABAJOS PREVIOS SOBRE Ti Y Zr.

Se ha realizado la preparación de algunos óxidos mixtos, ternarios y cuaternarios [13], utilizando el método sol-gel el cual se desarrolla a temperatura ambiente. Algunos ejemplos de estos óxidos son $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. El proceso sol-gel permite el control de la microestructura y por lo tanto se puede evitar la separación de fases. De aquí que sea ventajoso sobre los procesos convencionales de mezclado físico y de fusión a altas temperaturas donde se presentan problemas como los ya mencionados. Se ha logrado obtener soles homogéneos, estables mediante el entendimiento de los mecanismos de reacción de hidrólisis y condensación.

2.4.1 Oxidos Mixtos.

La preparación de óxidos mixtos a partir de alcóxidos metálicos, consiste en:

- a) La preparación de soles mediante la hidrólisis de los alcóxidos metálicos.
- b) La mezcla de los componentes en las cantidades molares adecuadas.
- c) La gelación mediante reacciones de polimerización y condensación.

- d) El secado del gel.
- e) La calcinación del xerogel para formar un óxido mixto denso.

2.4.2 Mezclas de Oxidos.

Los óxidos mixtos $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ [14] han sido preparados por el método sol-gel, usando etóxido de silicio, etóxido de titanio y n-propóxido de zirconio. El objetivo de la síntesis de materiales heterometálicos es combinar las propiedades de los diferentes óxidos metálicos en un mismo producto.

El control de la distribución de los óxidos mixtos es necesario en materiales con aplicaciones electrónicas [15]. La incorporación de zirconia en vidrios de silicato es de interés porque aumenta su durabilidad química, particularmente aumenta su resistencia a la corrosión a especies químicas alcalinas [16-18], y mejora sus propiedades de expansión térmica. La preparación mediante el proceso sol-gel se elige porque representa una ventaja en ahorro de energía, puesto que se requieren altas temperaturas para preparar vidrios de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ por métodos tradicionales.

Los vidrios de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ tienen extraordinarias propiedades las cuales son investigadas para su aplicación a nivel industrial. Se pueden obtener vidrios de ultrabaja expansión térmica (ULE^{*}) [19]. Tienen bajo coeficiente de expansión térmica y bajo índice de refracción [20]. Estas dos propiedades de los materiales de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ son utilizados en la fabricación de piezas en la industria aeroespacial (revestimientos ópticos radiantes y telescopios reflectantes). Desafortunadamente, es muy difícil producir estos vidrios por procesos clásicos que incluyen la fusión de los óxidos de silicio y de titanio.

Los titanatos y zirconatos constituyen una de las más importantes familias de materiales ferroeléctricos usados para la producción industrial de elementos cerámicos. El titanato de

zirconio policristalino ha sido investigado por sus elevadas propiedades dieléctricas, películas delgadas de titanato de zirconio tienen aplicaciones en electroóptica [21]. Como es muy difícil producir estos materiales por métodos convencionales, el proceso sol-gel se elige para su preparación.

2.5 IMPORTANCIA Y APLICACIONES POTENCIALES.

La información que se tiene en la literatura acerca del sistema vítreo $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$, obtenido a partir de alcóxidos es muy escasa [22]. El sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ requiere muy elevadas temperaturas. Además, puede ocurrir una cristalización y/o una separación de fases [23]. La variación del contenido de TiO_2 permite modificar el índice de refracción y reducir el coeficiente de expansión térmica [24]. La incorporación de ZrO_2 mejora la resistencia química a la corrosión [25,26]. Las aplicaciones en ciencia de materiales y óptica incluyen la producción de vidrios de bajo coeficiente de expansión térmica, específicamente los que contienen TiO_2 ; la deposición de películas y la fabricación de fibras, entre otros.

2.6 ORIGINALIDAD DE NUESTRA INVESTIGACION.

En este trabajo hemos desarrollado una estrategia experimental para obtener soles y geles homogéneos de Si-Ti-Zr, que consiste en el uso de agentes quelantes para estabilizar precursores monoméricos de Ti y Zr, controlando su reactividad química y evitando su precipitación.

3. INSTRUMENTACION

Las técnicas de análisis utilizadas para la caracterización de las muestras que se obtuvieron, fueron: Métodos Espectroscópicos (espectroscopía ultravioleta-visible, espectroscopía infrarrojo, difracción de rayos x, SAXS, RMN ^{29}Si).

3.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-Vis).

Este método se utiliza para determinaciones cuantitativas de antioxidantes, absorbentes, estabilizadores y en general aditivos (agentes quelantes). La zona empleada del espectro electromagnético es el rango UV-Vis de 200 - 800 nm. Este método no separa componentes ya que si dos sustancias están presentes en la muestra, absorberán energía y ambas contribuirán en el espectro final. En el caso de nuestros soles, presentan coloración, estos deben su color a la presencia de pares de electrones no enlazantes. Estos enlaces o grupos que confieren color, se denominan cromóforos, como por ejemplo: C=C, C=O, N=N [27]. Los espectros de nuestros soles se obtuvieron usando un espectrofotómetro Perkin Elmer $\lambda 2$ en la región 200-700 nm usando celdas de cuarzo. Para la caracterización de los xerogeles se utilizó un espectrofotómetro Cary 1.

3.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).

Para la caracterización de los soles se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer 1600 en la región de 4000-400 cm^{-1} , usando celdas de NaCl. Para la caracterización de xerogeles se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Paragon 100 en la región 4000-400 cm^{-1} (Región Rotación-vibración fundamental) [28]. Se hicieron pastillas de KBr, pulverizándolo con la muestra en una proporción KBr:muestra 10:1, hasta que se

mezclaron por completo. la muestra se transfirió a una matriz para ser sometida a una presión de 5 Kgf/cm² en una prensa para formar la pastilla.

3.3 ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X.

Los estudios de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Siemens D500 acoplado con un ánodo tubular de Cu. La información obtenida a partir de la dispersión para ángulos grandes describe la disposición espacial de los átomos. La dispersión de rayos X a ángulos pequeños (SAXS) se utiliza para estudiar el crecimiento y la topología de las redes macromoleculares que preceden a la gelación, la agregación de coloides y las estructuras de geles porosos [29].

Las mediciones de dispersión de rayos X a ángulos pequeños (SAXS) se realizaron en un equipo compuesto de una cámara Kratky acoplada con un ánodo tubular de Cu. Se emplearon filtros de Ni para proporcionar una selección de la longitud de onda la cual consistió en una banda estrecha alrededor de la línea Cu K α . Las curvas de rayos X a ángulos pequeños se registraron con un contador de posición proporcional.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN).

Los estudios de RMN de ²⁹Si de muestras líquidas se obtuvieron usando un espectrómetro Bruker DMX-500. Se usó como referencia externa Tetrametilsilano (TMS) y el disolvente fue CDCl₃. La concentración de Si en el disolvente fue 1.6 M. Se agregó acetilacetato de cromo(III) [Cr(C₅H₇O₂)₃, 15.7 mM] como un agente de relajación paramagnética. Se usó una secuencia de pulsos para suprimir la señal del Si del tubo de cuarzo. Todos los reactivos se adquirieron en la compañía Aldrich Chemical. La frecuencia de

resonancia del Si fue 99.3617 MHz. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente (298 K).

3.5 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

Este método utiliza una balanza que registra las pérdidas de peso que sufre la muestra durante el aumento de temperatura [30]. Estos instrumentos son muy sensibles y se utilizan principalmente para detectar las pequeñas pérdidas de peso por humedad u otros componentes volátiles.

3.6 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA)

Esta técnica se basa en el registro de la diferencia de temperaturas entre una muestra y una referencia inerte, como una función de la temperatura cuando la muestra experimenta cambios físicos o químicos. Estos cambios se deben esencialmente a:

- Reacciones Endotérmicas.
- Reacciones Exotérmicas.

Ambos análisis (TGA y DTA) se realizaron en un equipo Stanton Redcroft 780. Las muestras se analizaron en un intervalo de 30-1000 °C.

4. PARTE EXPERIMENTAL

En los últimos años el proceso Sol-Gel se a destacado como una gran alternativa para preparar materiales poliméricos de silicio-titanio-zirconio, ya que combinados representan una fuente importante de aplicaciones tecnológicas potenciales como se ha mencionado en capitulos anteriores.

En la literatura se encuentran reportadas diferentes estrategias para la preparación del sistema Si-Ti-Zr por el método sol-gel [20,22-25,27,31]. Z. Congshen et. al. [31] utilizaron $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ como precursor de Zr y observaron que la humedad del medio ambiente y el catalizador utilizado tienen un efecto importante en el proceso de gelación. W. Beier et. al. [20] obtuvieron geles claros y homogéneos a partir de alcóxidos metálicos, en un período de tiempo de gelación que varía desde instantáneo hasta 24 h a temperatura ambiente; en su preparación no reportan la utilización de algún tipo de catalizador. Posteriormente los mismos autores [22] reportan la incorporación de HCl en el sol de Si y el aumento en el tiempo de gelación, cuando se agrega Formamida (NH_2CHO) en las etapas iniciales de la preparación del sol. También resaltan en su trabajo la importancia de utilizar una tina de ultrasonido para poder obtener soles claros y homogéneos. Posteriormente [23] reportan la viscosidad y tiempo de gelación de los soles con diferentes cantidades de H_2O , HCl, EtOH y/o formamida. La formamida y la tina de ultrasonido también son utilizados por Ch. Wies et. al. [24]. W. Beier et. al. [25] reportan estudios de RMN de ^{29}Si del sistema Si-Ti-Zr y resaltan en su trabajo la influencia que sobre el tiempo de gelación del sol, tiene el tiempo de adición de la formamida. U. Wellbrock et. al. [26] desarrollaron una estrategia experimental que incluye los agentes modificadores acetilacetona, ácido acético y acetoacetato de etilo para reducir la reactividad de los alcóxidos de Zr y Ti. Demostraron que el tiempo de gelación depende fuertemente del

agente modificador utilizado. Soles obtenidos usando ácido acético tienen un tiempo de gelación de 1 día, usando acetilacetona el tiempo de gelación aumenta a 4 días y usando acetoacetato de etilo como agente modificador el tiempo de gelación aumenta a 14 días. En todos los casos utilizaron la tina de ultrasonido para la obtención de los soles.

4.1 TRABAJO PREVIO

En todos los trabajos citados en la sección previa se observa que los soles obtenidos tienen tiempos de gelación cortos; es por ello que en la primera parte de nuestra investigación nuestro propósito fue: dirigir la hidrólisis y la condensación hacia la obtención de un polímero poco ramificado, homogéneo, y estable con el tiempo. Esto se logró catalizando la reacción a pH ácido. Algunos de los aspectos que se consideraron para obtener polímeros homogéneos poco condensados, son los siguientes:

1. Es necesario prehidrolizar el precursor de Si en medio ácido, para tratar de igualar su reactividad con la de los precursores de Zr y Ti.
2. Es necesario detener el proceso de hidrólisis del TEOS después de cierto tiempo, empleando caolín como tamiz molecular para atrapar moléculas de agua, antes de agregar los precursores de Ti y Zr, ya que estos son fácilmente hidrolizables y tienen tendencia a formar precipitados en contacto con el agua [2].
3. Utilizar monómeros como precursores, ya que en general los precursores utilizados son muy reactivos. El orden de reactividad hacia las reacciones de hidrólisis-condensación es $Zr > Ti > Si$ [11,33].
4. Debido a la reactividad de los precursores de Ti y Zr, fue

necesario modificarlos químicamente, utilizando un agente quelante, en este caso 2,4-pentanediona (acetilacetona, acacH) como agente modificador [2].

Experimentalmente se ha determinado que el Ti actúa como catalizador de las especies de Si [32], por lo que el orden de adición de los precursores fue el siguiente:

a). $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$.

b). $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ + acac, en una relación molar Zr:acac 1:2 .

c). $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{acac})_2$.

4.1.1. Obtención del Sistema Homogéneo.

El procedimiento de preparación de los soles se describe a continuación. Solo se menciona el procedimiento que da como resultado soles homogéneos. En la figura 4.1, se muestra esquemáticamente el procedimiento experimental.

Preparación del polímero con las proporciones molares Si:Ti:Zr
75:10:15

1. Se preparó una solución disolviendo TEOS (98% Aldrich) en Etanol (EtOH 96 % Merck) en una relación molar 1 TEOS/3.83 Etanol; se agregaron 0.0438 mol de agua desionizada ($r=1$) donde $r = \text{moles de H}_2\text{O} / \text{moles de metal}$ y 3.198×10^{-5} mol de HCl (Baker). Esta solución se agita y se calienta a 60°C en un matraz y se mantiene a esa temperatura durante 90 minutos. A esta solución la llamamos sol stock.

2. La solución se enfría a temperatura ambiente y se le agregan 0.0438 mol de agua desionizada ($r=2$) y 2.438×10^{-3} mol de HCl y se

agitó durante 15 minutos a temperatura ambiente. El nuevo sol llamado sol A2, se deja reposar durante dos horas.

3. Se agregaron 0.452 mol de EtOH a la solución del paso 2 y se agitó durante 15 minutos. Se adicionaron 1.93×10^{-2} mol de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (caolín, Aldrich) y se dejó reposar por 15 minutos.

4. Se filtró con papel para filtración lenta y se retuvo el filtrado.

5. Se disolvieron 8.745×10^{-3} mol de n-propóxido de zirconio ($\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$) en 0.429 mol de EtOH y se agitó durante 15 minutos a temperatura ambiente.

6. Se agregaron a la solución del paso anterior 1.75×10^{-2} de acetilacetona (acacH) disuelta en 8.58×10^{-2} mol de EtOH y se agitó durante 15 minutos. Esto produce una relación molar acac:Zr 2:1 .

7. Se agregó por goteo el filtrado del paso 4 a la solución obtenida en el paso 6, lentamente (tiempo aproximado de adición: tres horas).

8. Se disolvieron 5.83×10^{-3} mol de diisopropóxido de bis 2,4-pentadionato de titanio ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{acac})_2$) en 0.172 mol de EtOH.

9. Se agregó por goteo la solución del paso 7 a la del paso 8, lentamente (tiempo aproximado de adición: tres horas).

10. Se obtuvo una solución amarilla transparente que debe mantenerse en un frasco cerrado para evitar la evaporación del disolvente y falta de control de la polimerización.

Esta estrategia experimental nos permitió obtener soles homogéneos de Si-Ti-Zr que son transparentes y estables por períodos de tiempo mayores a 100 días a temperatura ambiente. Su transparencia y

estabilidad nos indica que la polimerización es controlada [33].

4.2 ESTRATEGIA UNICA PARA LA PREPARACION DE LOS SOLES

Para encontrar una estrategia experimental que nos permitiera trabajar con los cinco agentes quelantes para poderlos comparar se tomó como base la estrategia que se muestra en la figura 4.1, en cuyo caso se utilizó como agente quelante el acacH. Este procedimiento experimental no se logró implementar para todos los A.Q. ya que por ejemplo, para la estrategia donde se utilizó el A.Q. isoeugenol, se precipitó antes de terminar el procedimiento. Posteriormente se modificaron las relaciones molares sin éxito, ya que algunos sistemas se precipitaban, por lo que se decidió modificar el orden de adición de los precursores. Después de muchas pruebas el procedimiento final es el que se describe a continuación:

- a). $Zr(OPr^n)_4$ + A.Q., en una relación molar Zr:A.Q. 1:2 .
- b). $Ti(OPr^i)_4$ + A.Q., en una relación molar Ti:A.Q. 1:2 .
- c). $Si(OCH_2CH_3)_4$.

4.2.1 Estrategia experimental

Se desarrolló un procedimiento para sintetizar soles de Si-Ti-Zr. La parte experimental se muestra en la figura 4.2. En todos los casos, la relación molar Si:Ti:Zr fue 82:7:11. Se utilizaron diferentes relaciones molares y se observó que a una mayor cantidad de Zr se forman precipitados. La composición de los soles se calculó de tal forma que su concentración en el sol es de 5.0 % en peso como SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 .

PARTE EXPERIMENTAL Si-Ti-Zr

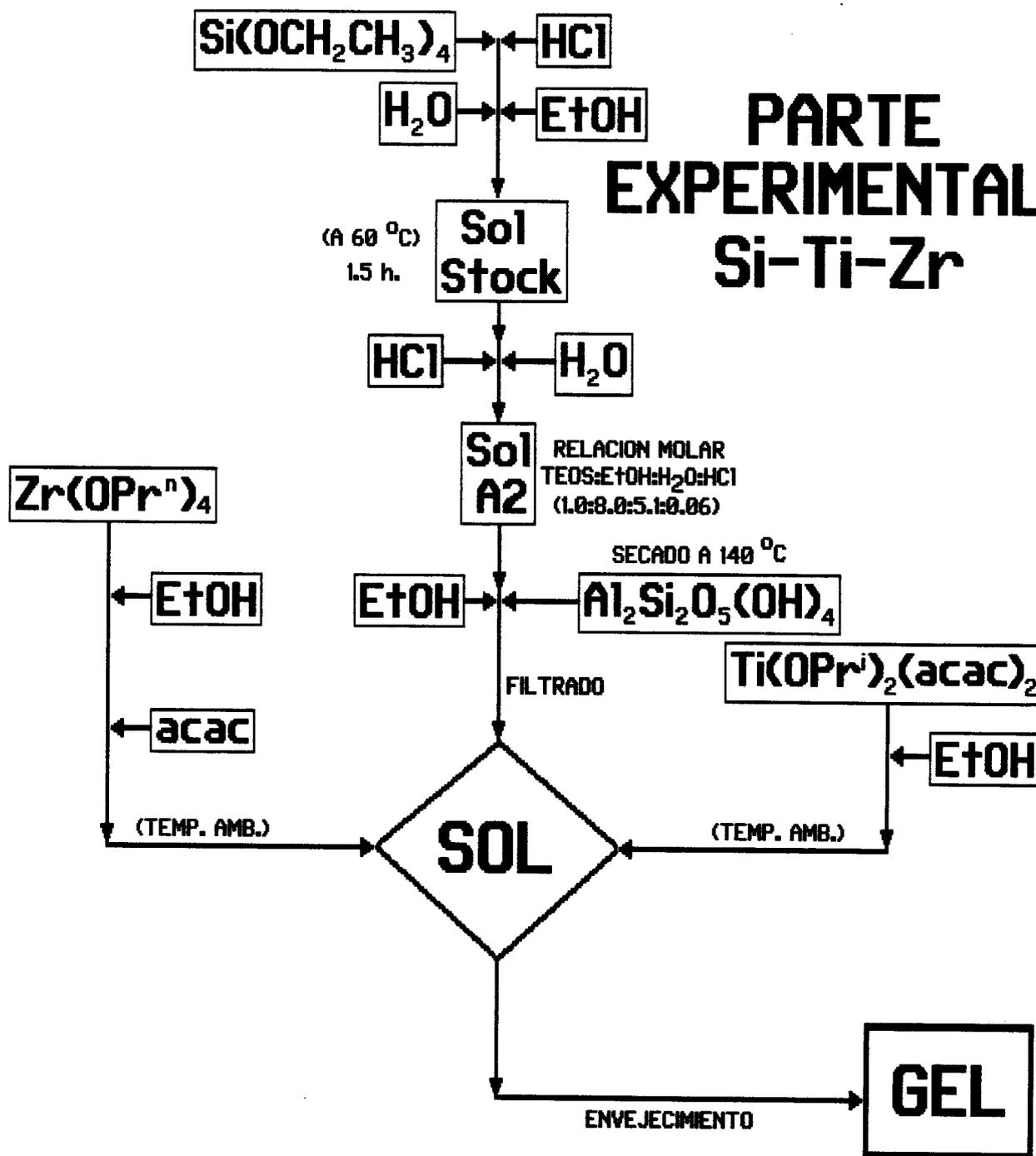


Figura 4.1. Diagrama de la preparación del sol Si-Ti-Zr.

Soles Si-Ti-Zr-A.Q.

El precursor de Ti, $Ti(OPr^i)_4$, se hizo reaccionar con el A.Q. con una relación molar A.Q./Ti = 2.0. En forma similar se preparó un sol de Zr a partir de $Zr(OPr^n)_4$, empleando también una relación molar A.Q./Zr = 2.0. El sol de Si llamado A2 fue envejecido 2 h a temperatura ambiente. La concentración de Si fue 0.78 M. La técnica experimental final fue desarrollada después de obtener los soles homogéneos de Si-Zr-A.Q. y Si-Ti-A.Q. Un sol Ti-A.Q. se adicionó por goteo (3 h) a un sol de Zr-A.Q. Un sol A2 se adicionó por goteo a la mezcla anterior y el sol final se agitó a temperatura ambiente durante una hora. La coloración de los soles finales es estable a temperatura ambiente y se reporta en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Coloración Final de los Soles Si-Ti-Zr-A.Q.

A.Q.	COLOR DEL SOL FINAL
acacH	amarillo
isoH	rojo intenso
salH	naranja
catH	café
anhH	amarillo pálido

PARTE EXPERIMENTAL

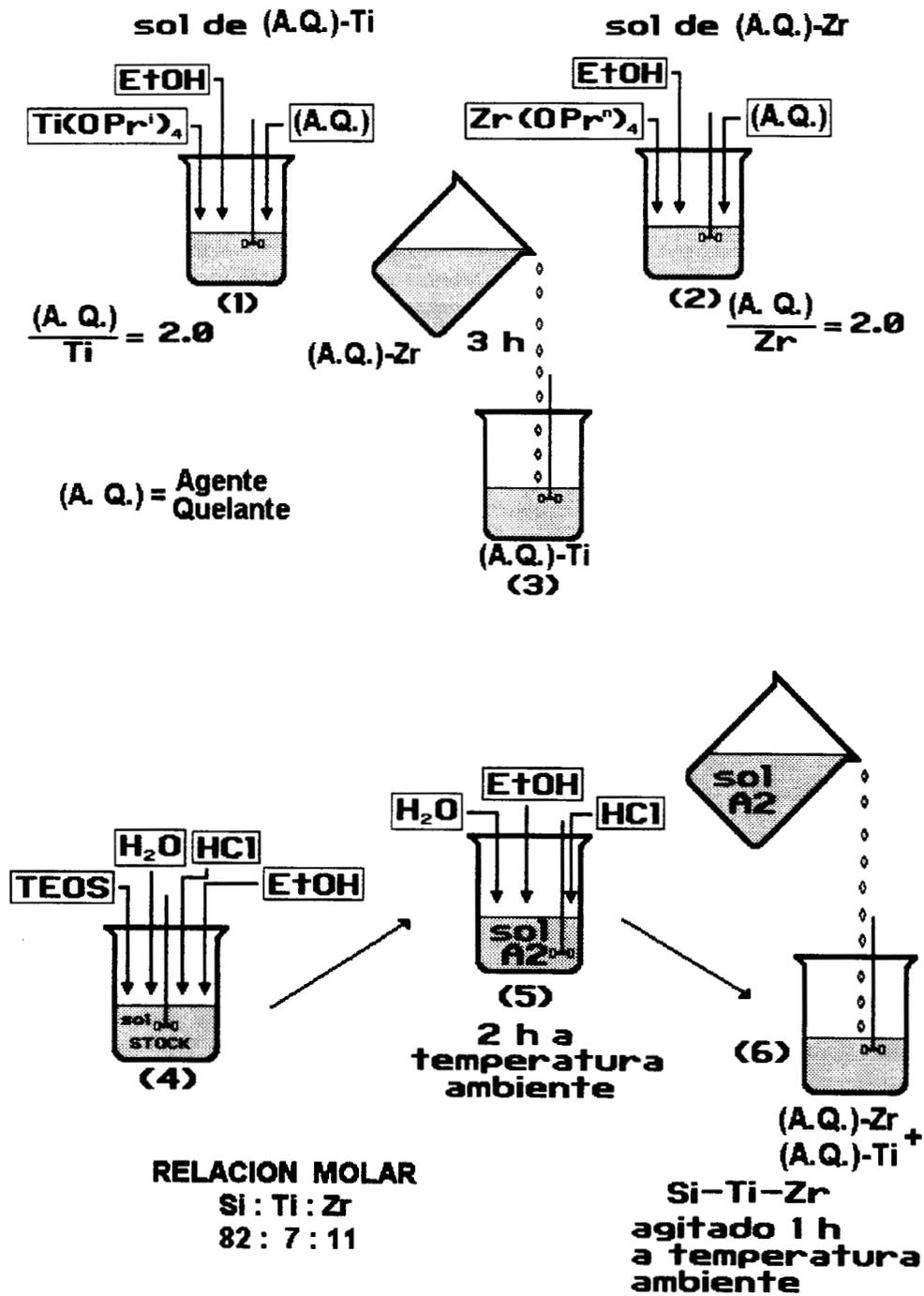


Figura 4.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

5. RESULTADOS

5.1 UV-Vis

Para cada uno de los sistemas se realizaron los estudios de UV-Vis para el A.Q., Si-Ti(A.Q.), Si-Zr(A.Q.) y Si-Zr(A.Q.)-Ti(A.Q.). Los resultados se muestran en las figuras 5.1, 5.3, 5.5, 5.7 y 5.9.

La asignación de las bandas se presenta en las tablas 5.1 a 5.5, para cada uno de los agentes quelantes. Las bandas que aparecen en la región 220-240 nm se asignan a EtOH en todos los casos [34,35]. En las figuras 5.2, 5.4, 5.6, 5.8 y 5.10 se muestran las estructuras para el caso en que se hace reaccionar el A.Q. con el precursor del metal (Ti, Zr), y la forma en que se unen ya sea como ligante monodentado o quelato [36].

En las figuras 5.11 a 5.15 se presentan los espectros de UV-Vis para soles recién preparados (a) y para soles con un tiempo de envejecimiento de 10 días (b).

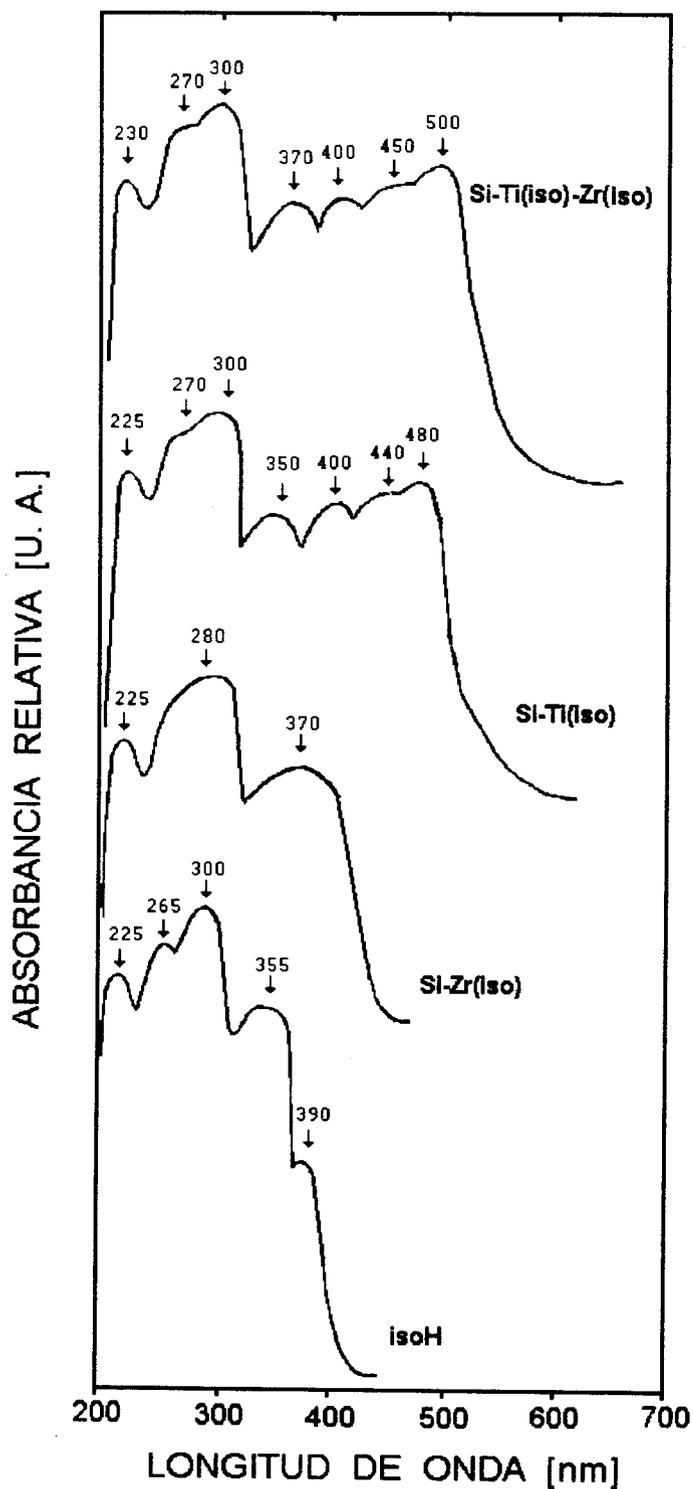


Figura 5.1. ESPECTROS UV-Vis DE SOLES RECIEN PREPARADOS CON ISOEUGENOL.

TABLA 5.1. ASIGNACION DE BANDAS DE UV-Vis DE SOLES CON isoH
 RECIEN PREPARADOS.

SOL	LONGITUD DE ONDA (nm)	ASIGNACION
isoH	225	Bandas intramoleculares de isoH.
	265	
	300	
	355	
	390	
Si-Zr(iso)	225	Bandas intramoleculares de isoH.
	280	
	370	iso ⁻ enlazado a Zr.
Si-Ti(iso)	225	Bandas intramoleculares de isoH.
	270	
	300	
	350	
	400	iso ⁻ enlazado a Ti [37]. ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ de Ti^{+3}
	440	
480		
Si-Ti(iso)-Zr(iso)	230	Bandas intramoleculares de isoH.
	270	
	300	
	370	iso ⁻ enlazado a Zr.
	400	iso ⁻ enlazado a Ti.
	450	
500		

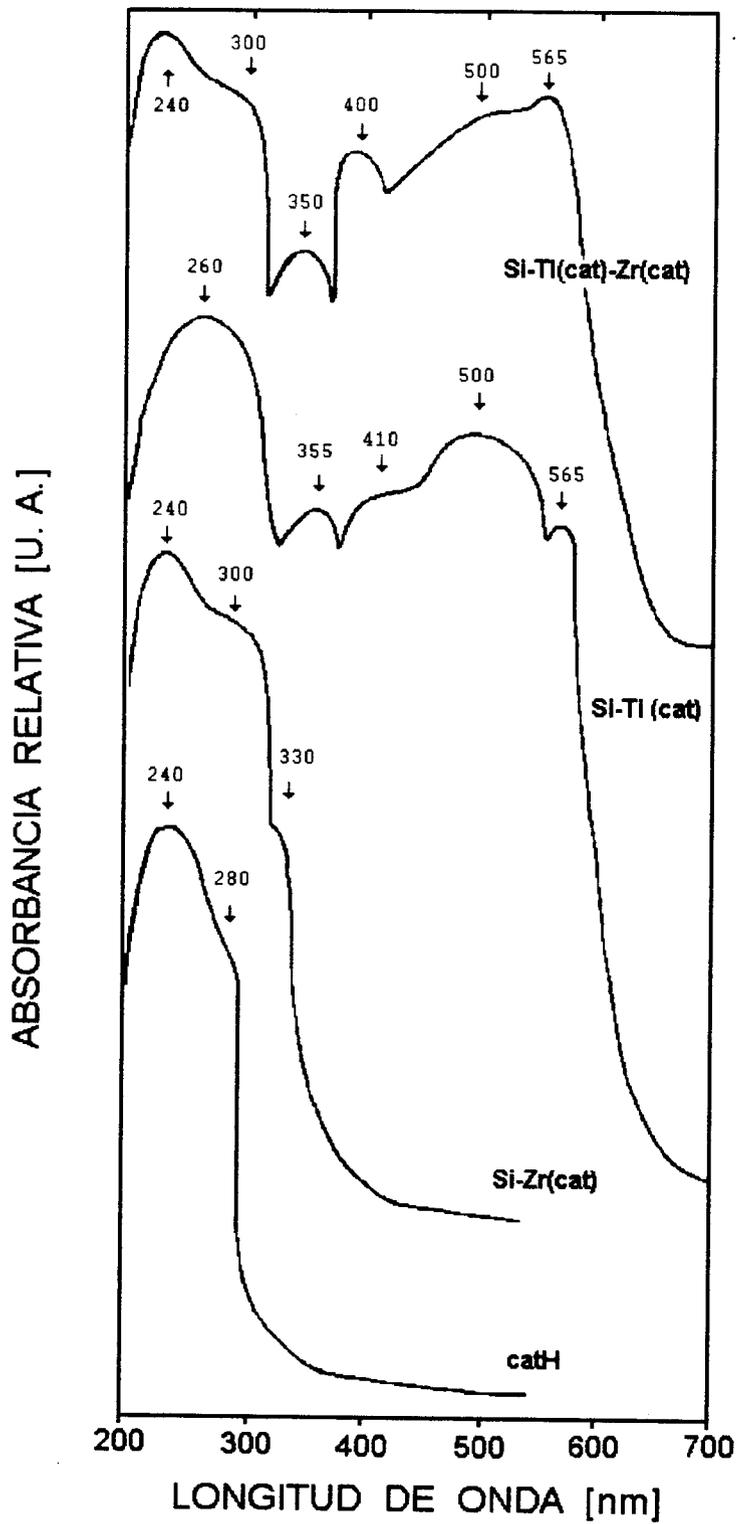


Figura 5.3. ESPECTROS UV-Vis DE SOLES RECIEN PREPARADOS CON CATECOL.

TABLA 5.2. ASIGNACION DE BANDAS DE UV-Vis DE SOLES CON catH
 RECIEN PREPARADOS.

SOL	LONGITUD DE ONDA (nm)	ASIGNACION
catH	240 280 h	Bandas intramoleculares de catH.
Si-Zr(cat)	240 300 h	Bandas intramoleculares de catH.
	330 h	cat ⁻ enlazado a Zr [Este trabajo].
Si-Ti(cat)	260	Bandas intramoleculares de catH.
	355 410 h 500 565	cat ⁻ enlazado a Ti [Este trabajo].
	240 300	Bandas intramoleculares de catH.
	350	cat ⁻ enlazado a Zr y a Ti.
Si-Ti(cat)-Zr(cat)	400 500 h 565	cat ⁻ bidentado enlazado a Ti [Este trabajo].

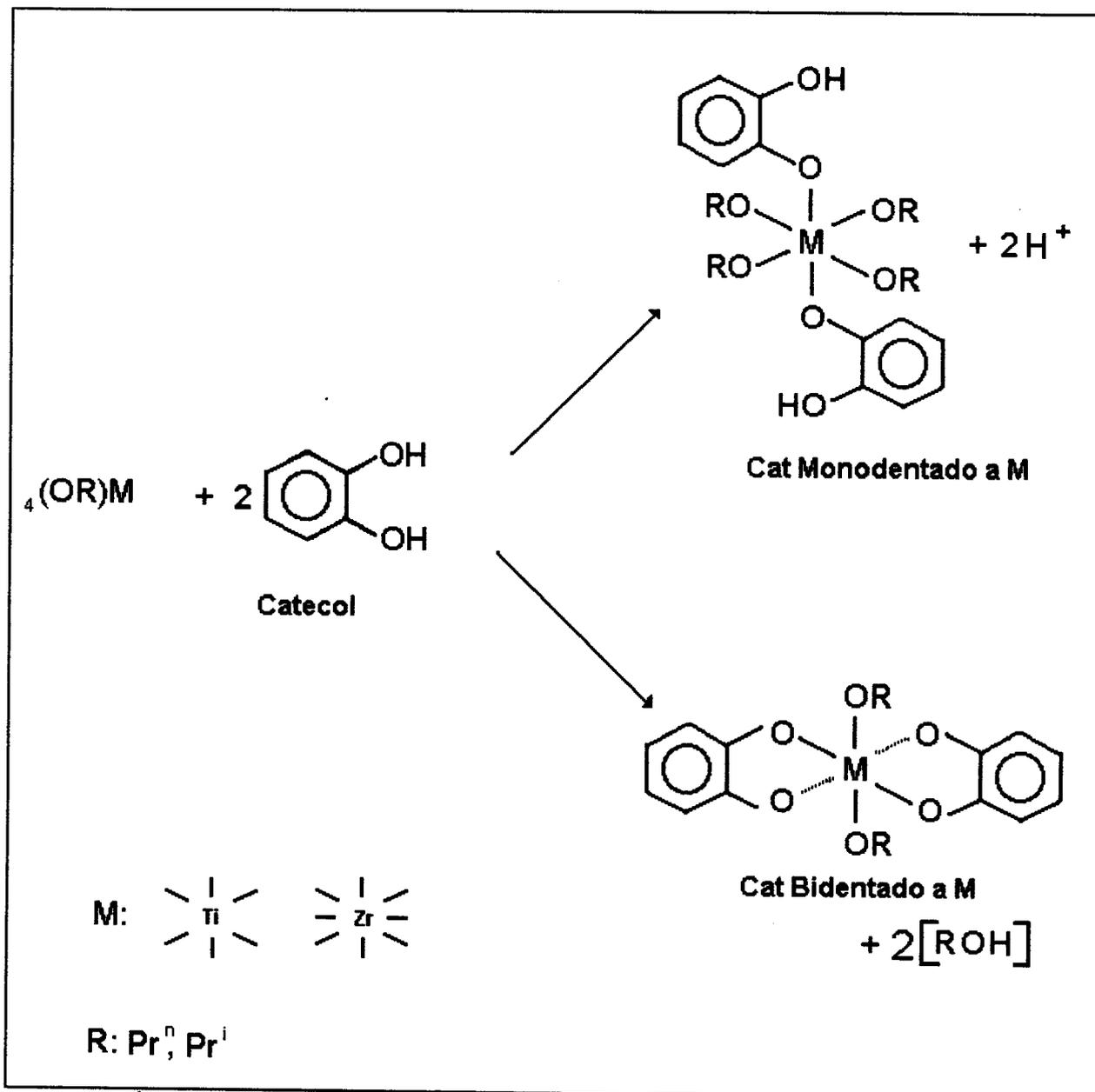


Figura. 5.4. cath ENLAZADO AL Ti COMO LIGANTE MONODENTADO Y COMO LIGANTE QUELATO.

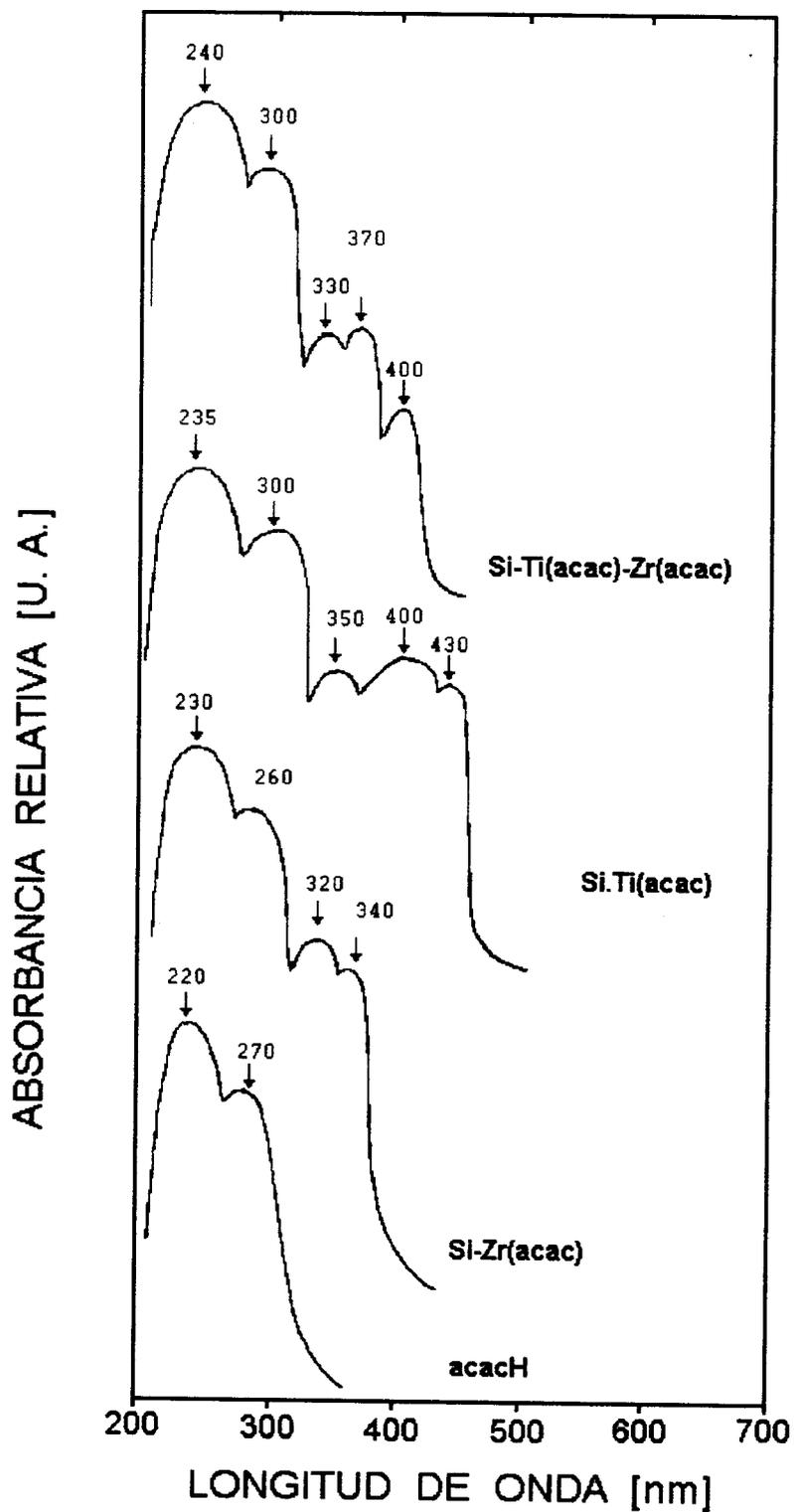


Figura 5.5. ESPECTROS UV-Vis DE SOLES RECIEN PREPARADOS CON ACETILACETONA.

TABLA 5.3. ASIGNACION DE BANDAS DE UV-Vis DE SOLES CON acacH
 RECIEN PREPARADOS.

SOL	LONGITUD DE ONDA (nm)	ASIGNACION
acacH	220	acacH libre [2].
	270	
Si-Zr(acac)	230	acacH libre
	260	
	320	transferencia de carga $0 \rightarrow$ Zr en acac bidentado [1].
	340	
Si-Ti(acac)	235	acacH libre + EtOH.
	300	acac ⁻ bidentado enlazado a Ti $\pi \rightarrow \pi$ [2].
	350	
	400	acac ⁻ monodentado [2].
430		
Si-Ti(acac)-Zr(acac)	240	acacH libre + EtOH.
	300	acac ⁻ bidentado enlazado a Ti $\pi \rightarrow \pi$.
	330	
	370	transferencia de carga $0 \rightarrow$ Zr en acac bidentado.
	400	acac ⁻ monodentado enlazado a Ti.

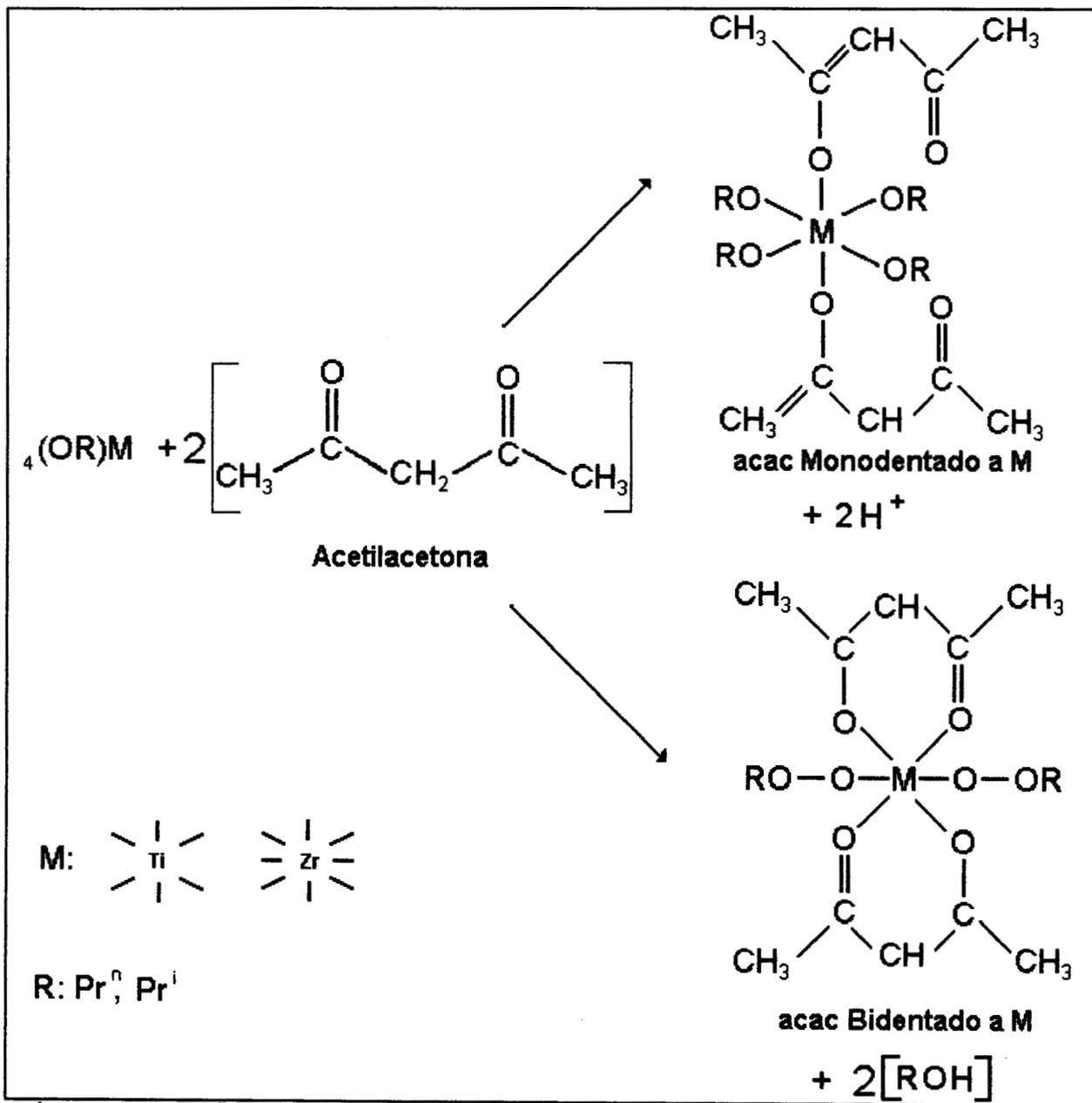


Figura. 5.6. acach ENLAZADO AL Ti COMO LIGANTE QUELATO.

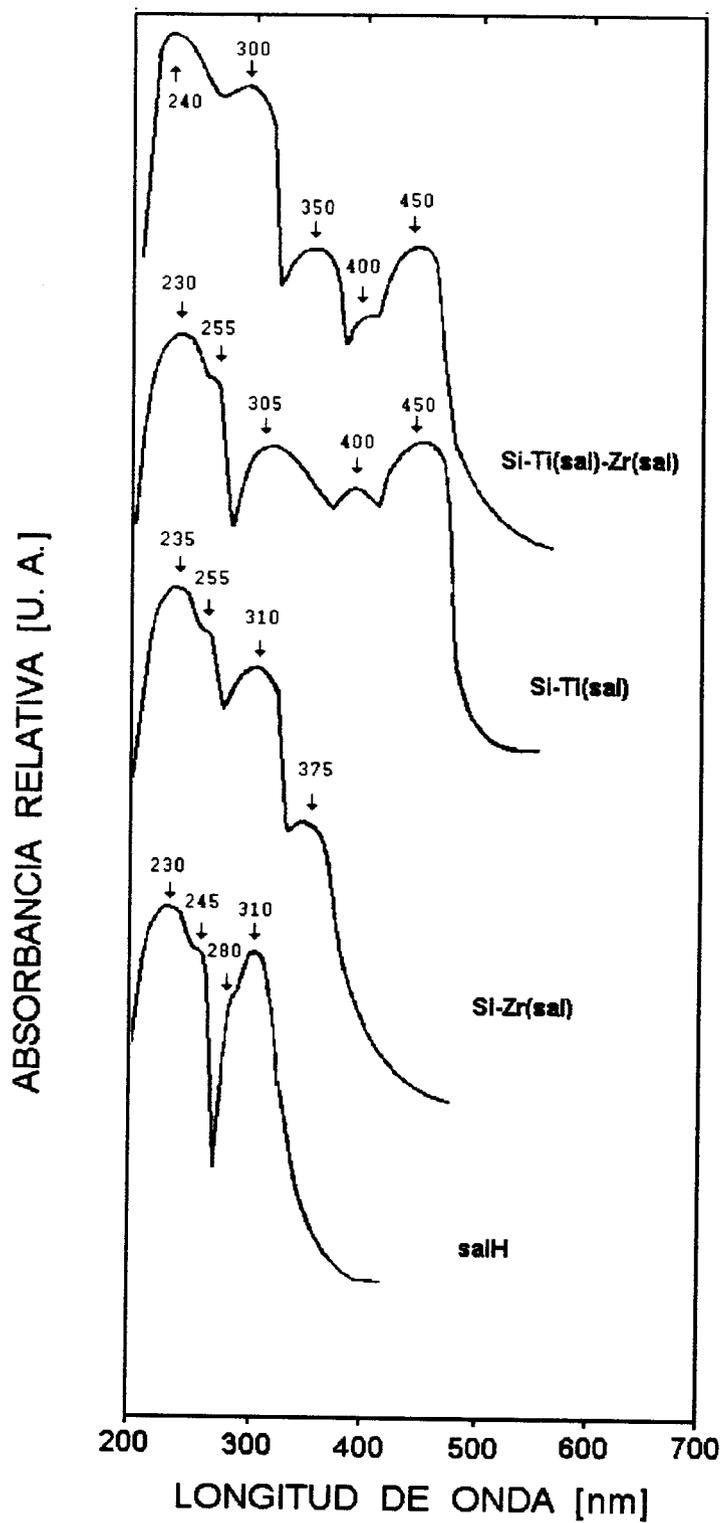


Figura 5.7. ESPECTROS UV-Vis DE SOLES RECIEN PREPARADOS CON SALICILALDEHIDO.

TABLA 5.4. ASIGNACION DE BANDAS DE UV-Vis DE SOLES CON salH RECIEN PREPARADOS.

SOL	LONGITUD DE ONDA (nm)	ASIGNACION
salH	230	Bandas intramoleculares de salH.
	245 h	
	280 h	
	310	
Si-Zr(sal)	235	Bandas intramoleculares de salH.
	255 h	
	310	
	375	sal ⁻ enlazado a Zr.
Si-Ti(sal)	230	Bandas intramoleculares de salH.
	255 h	
	305	
	400	sal ⁻ enlazado a Ti.
450		
Si-Ti(sal)-Zr(sal)	240	Bandas intramoleculares de salH.
	300	
	350	transferencia de carga $O \rightarrow Zr$ en salH
	400	sal ⁻ bidentado enlazado a Ti.
	450	sal ⁻ monodentado enlazado a Ti.

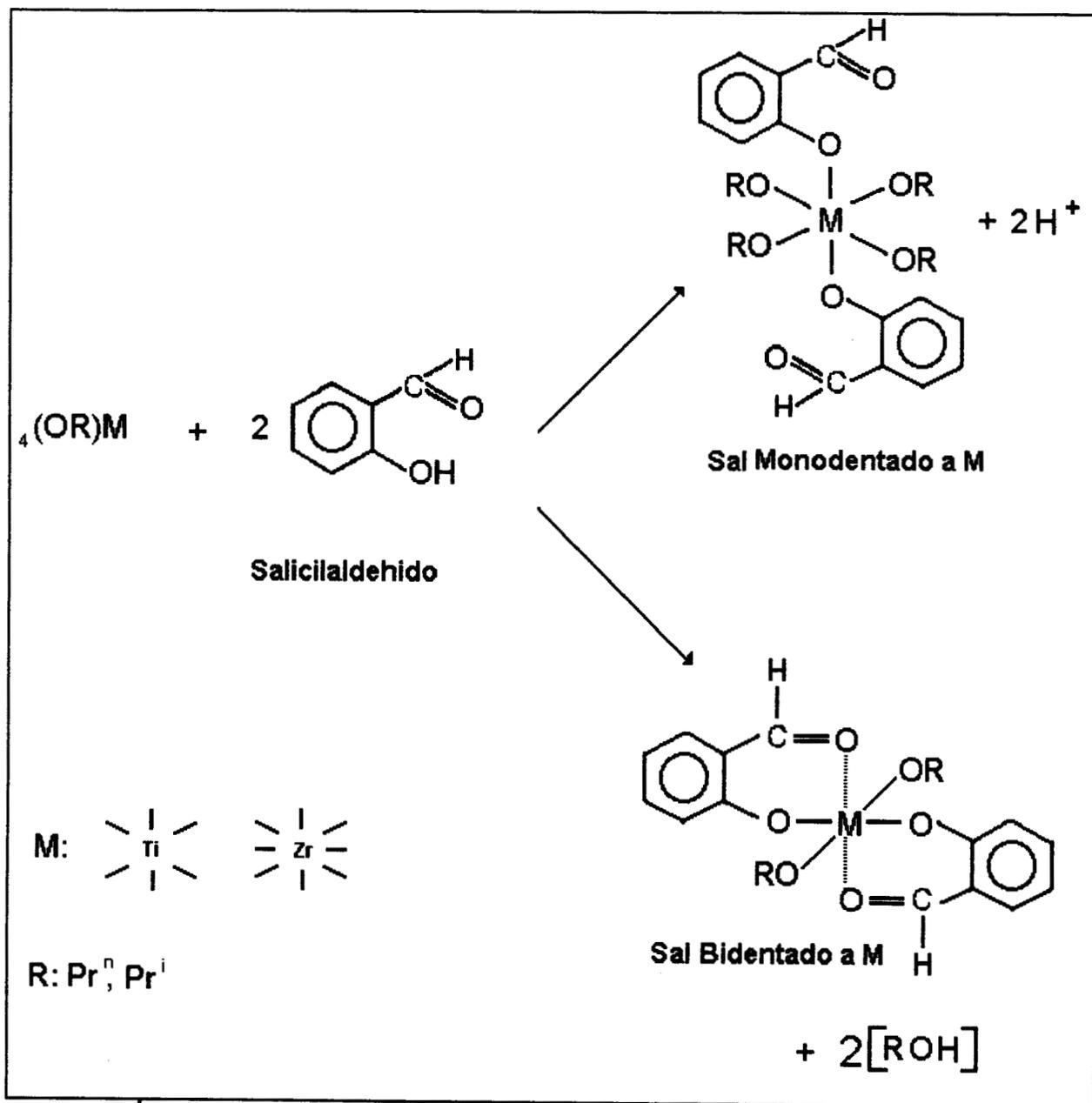


Figura. 5.8. salH ENLAZADO AL Ti COMO LIGANTE MONODENTADO Y COMO LIGANTE QUELATO.

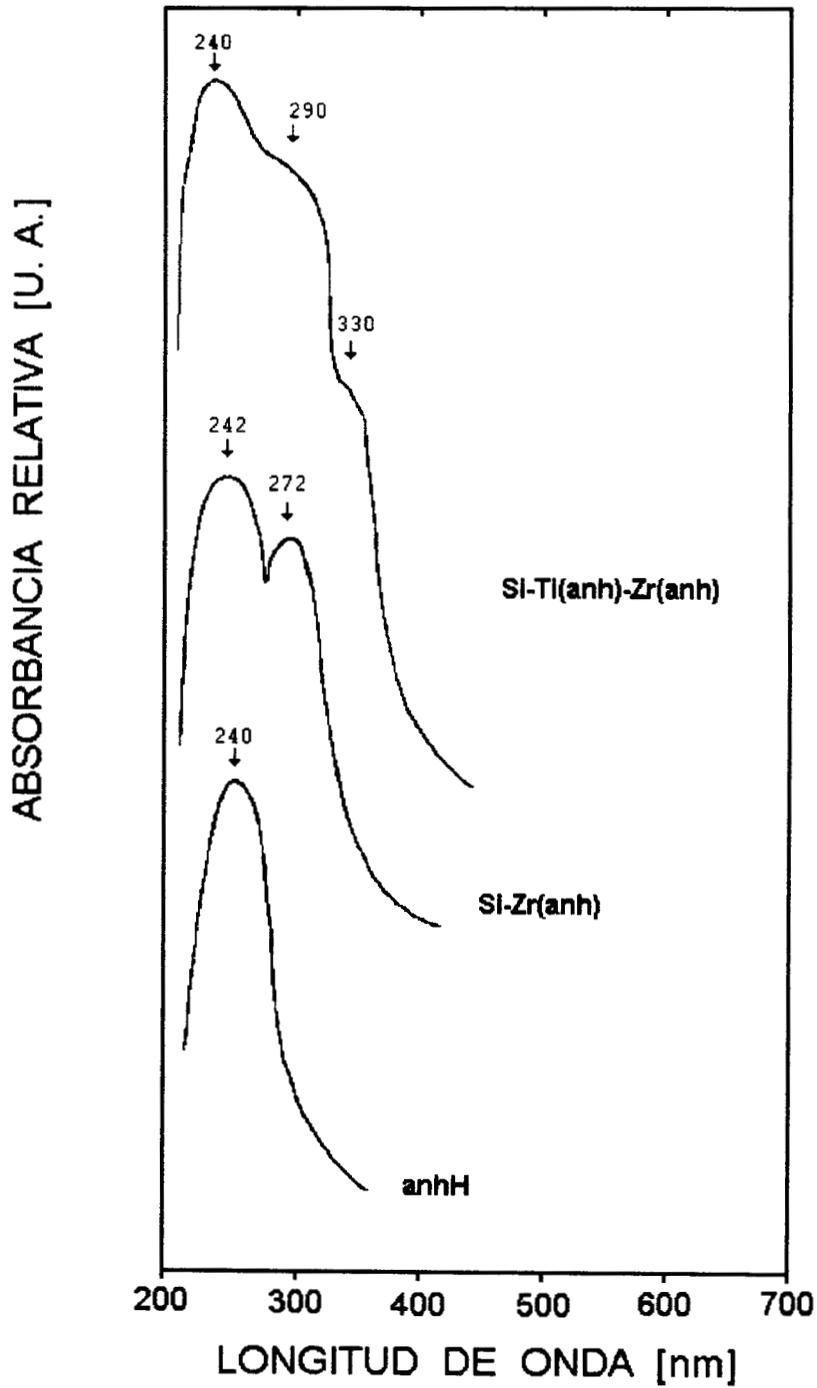


Figura 5.9. ESPECTROS UV-Vis DE SOLES RECIEN PREPARADOS CON ANHIDRIDO ITACONICO.

TABLA 5.5. ASIGNACION DE BANDAS DE UV-Vis DE SOLES CON anH RECIEN PREPARADOS.

SOL	LONGITUD DE ONDA (nm)	ASIGNACION
anH	240	anH libre + EtOH.
Si-Zr(anH)	242	anH libre + EtOH..
	272	transferencia de carga 0 → Zr en anH.
Si-Ti(anH)-Zr(anH)	240	anH libre + EtOH.
	290 h	transferencia de carga 0 → Zr en Zr(anH).
	330 h	transferencia de carga 0 → Ti en Ti(anH).

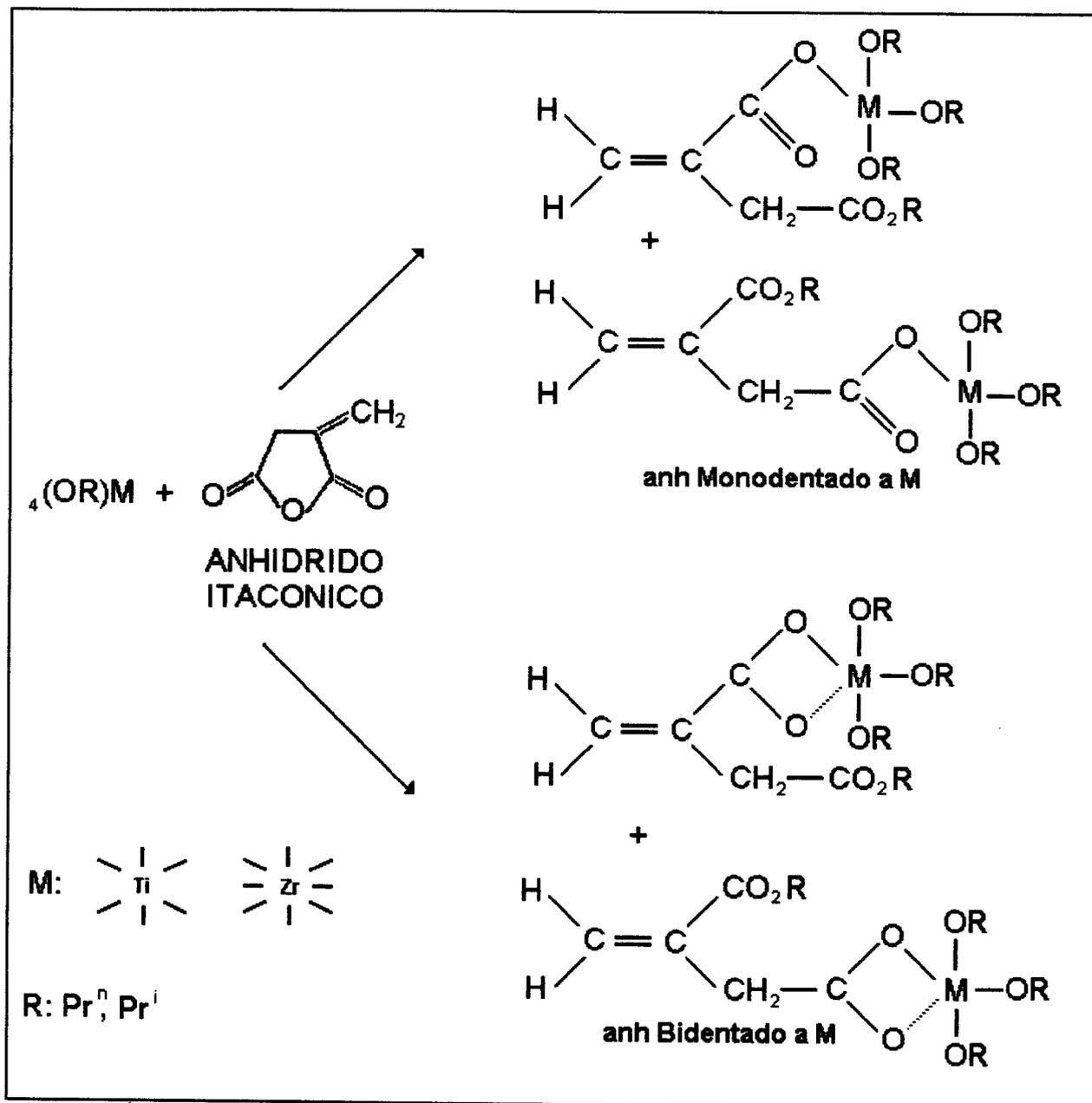


Figura. 5.10. anhH ENLAZADO AL Ti COMO LIGANTE MONODENTADO Y COMO LIGANTE QUELATO.

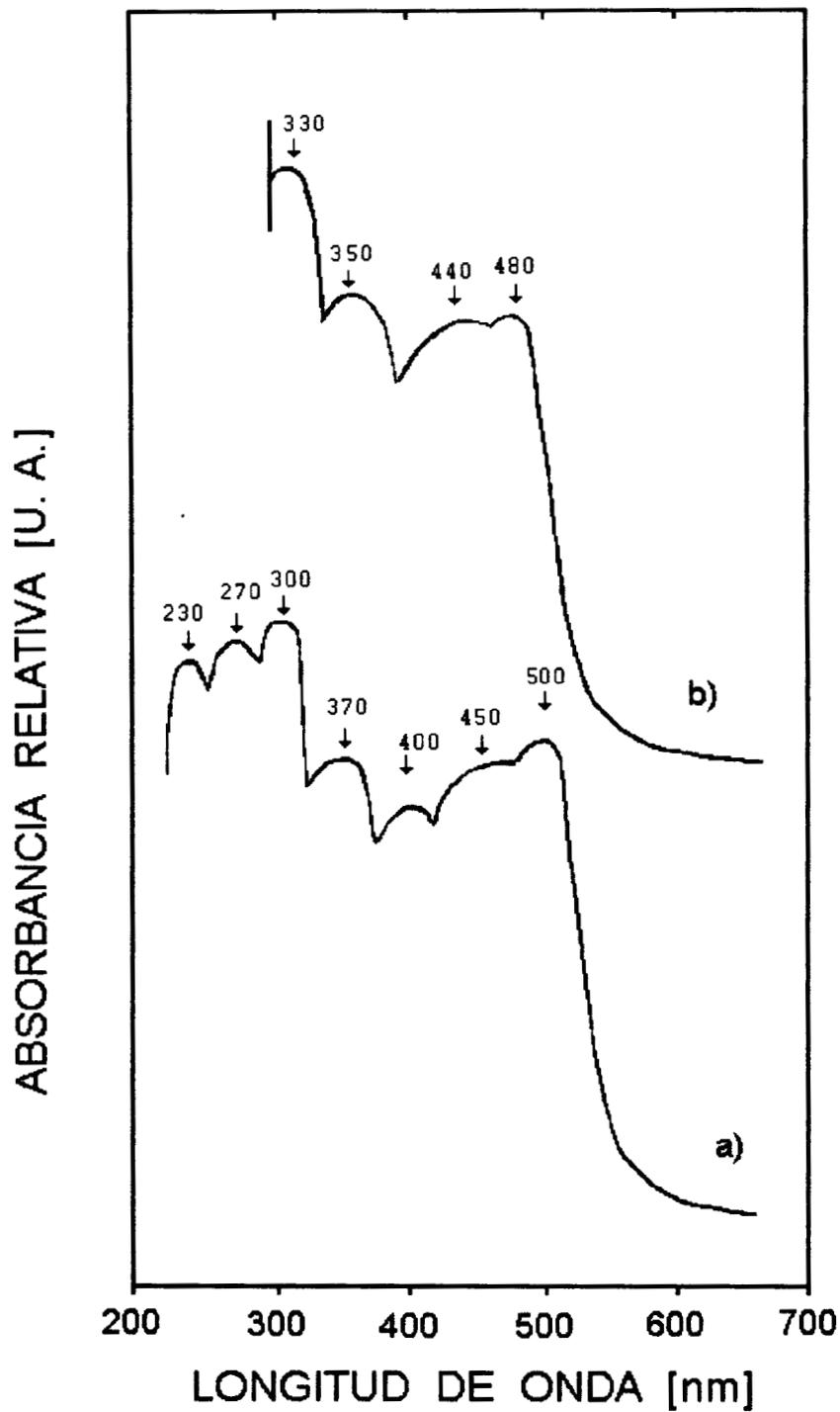


Figura 5.11. Espectro de UV-Vis para el sistema Si-Ti(iso)-Zr(iso): a) recién preparado y b) después de 10 días de reacción.

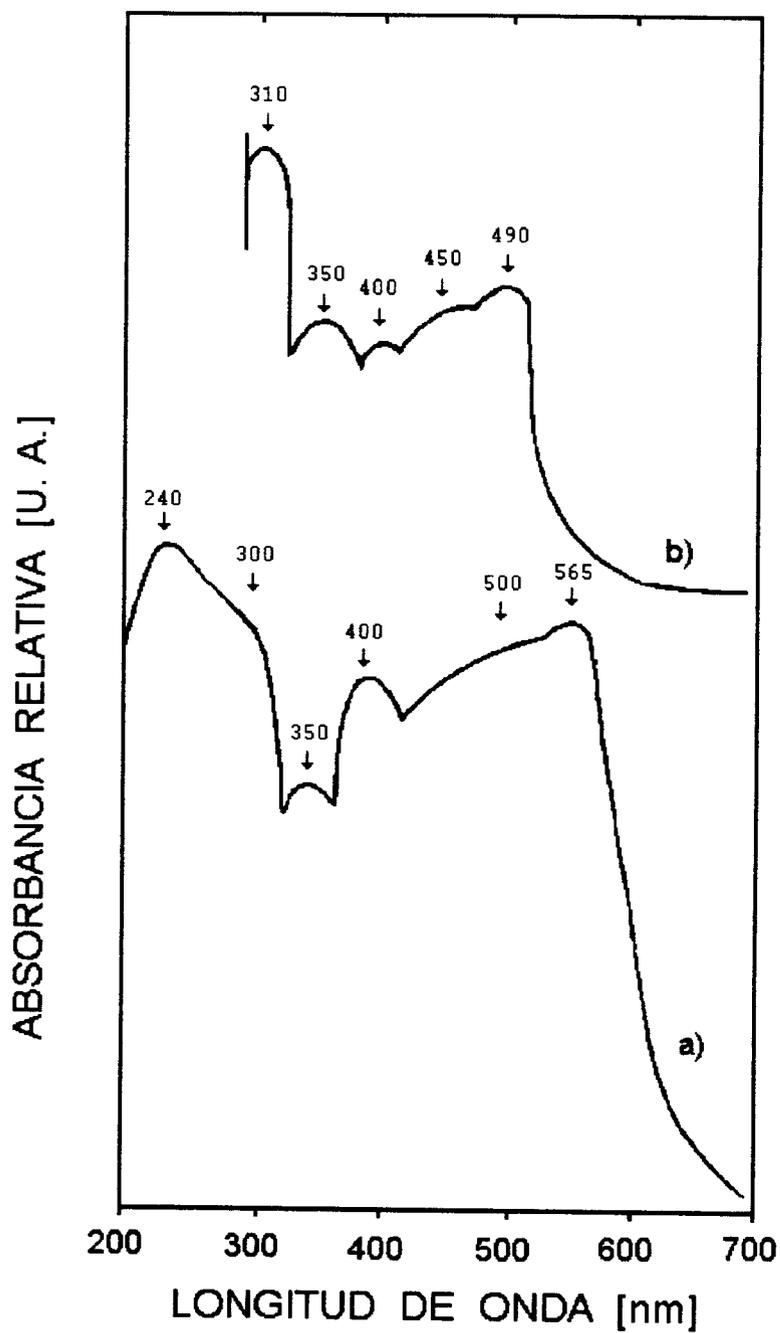


Figura 5.12. Espectro de UV-Vis para el sistema Si-Ti(cat)-Zr(cat): a) recién preparado y b) después de 10 días de reacción.

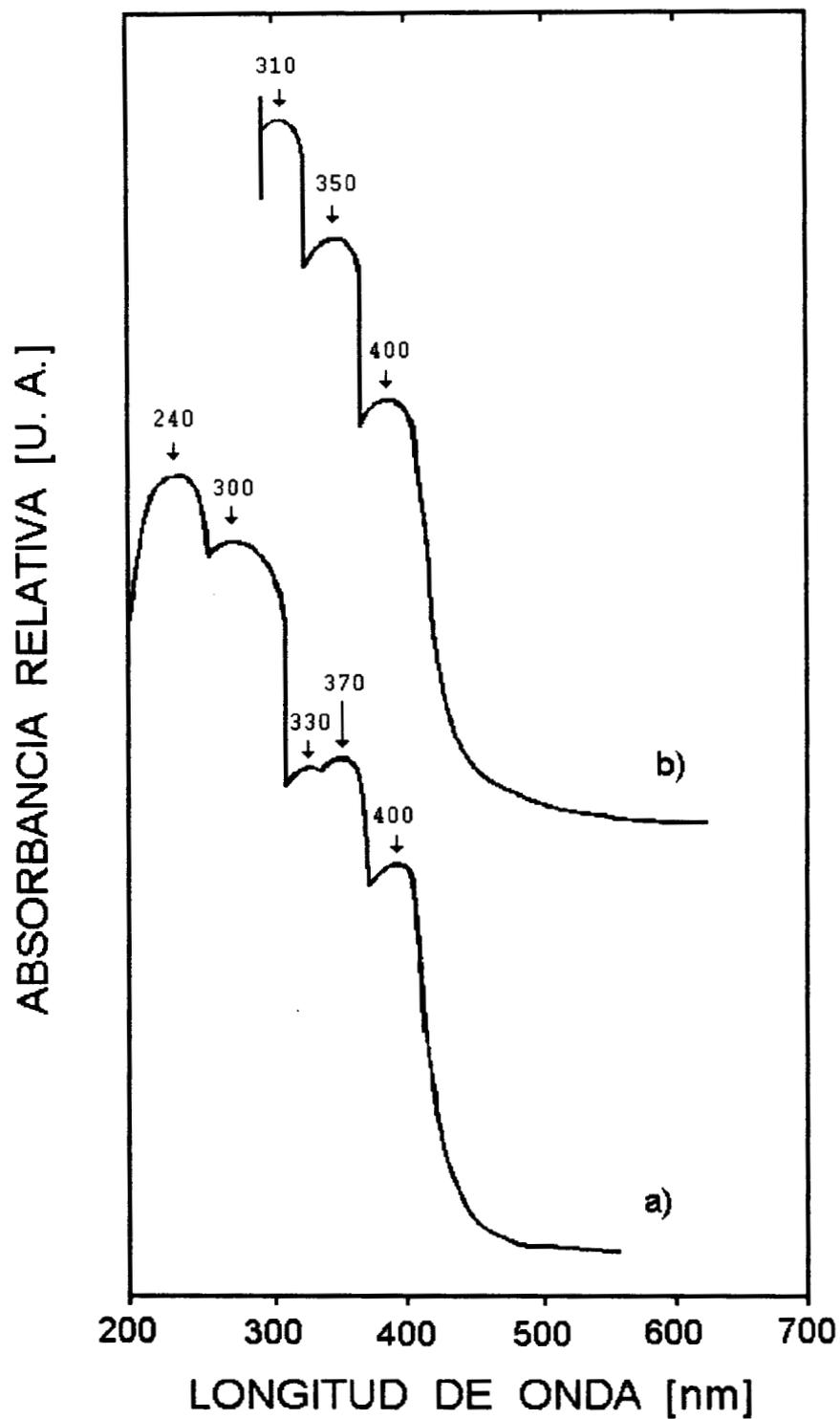


Figura 5.13. Espectro de UV-Vis para el sistema Si-Ti(acac)-Zr(acac): a) recién preparado y b) después de 10 días de reacción.

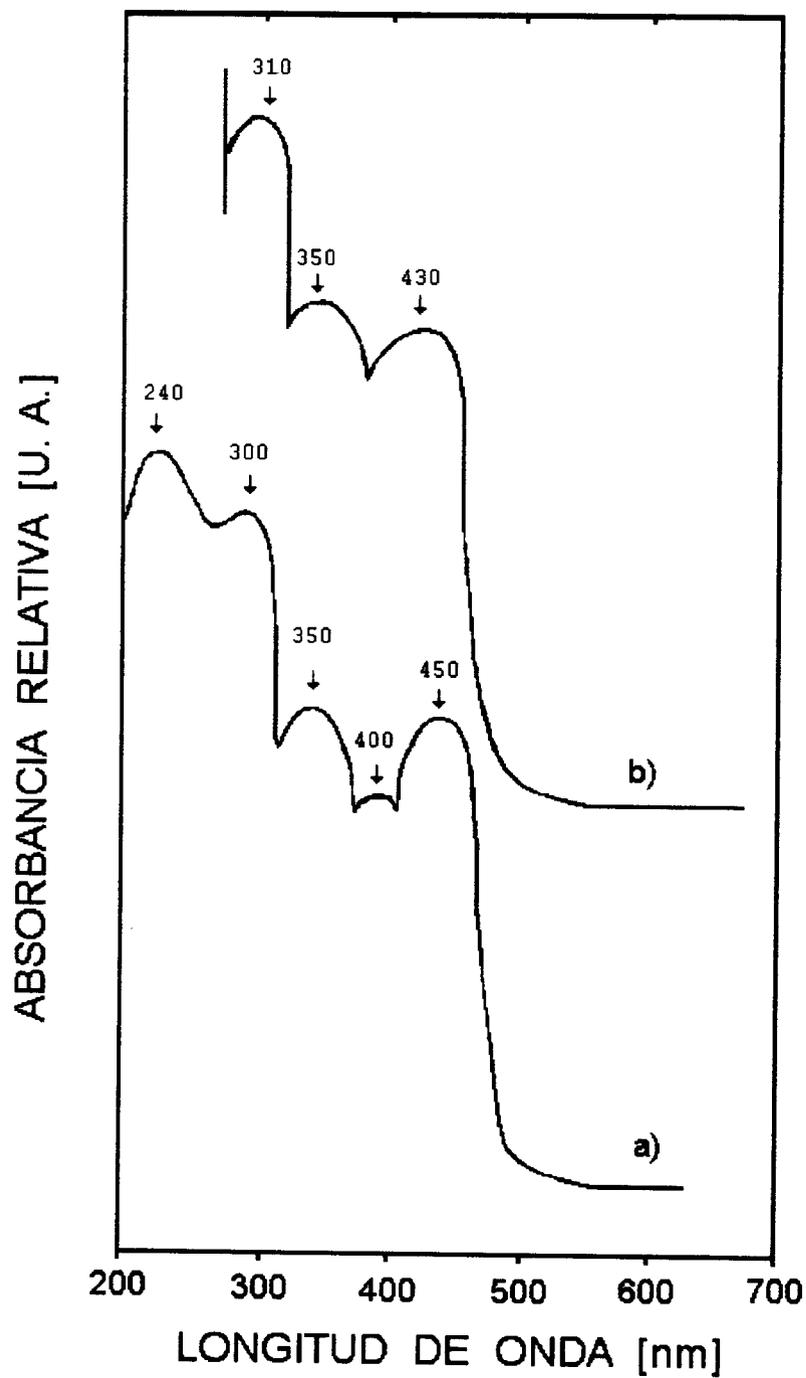


Figura 5.14. Espectro de UV-Vis para el sistema Si-Ti(sal)-Zr(sal): a) recién preparado y b) después de 10 días de reacción.

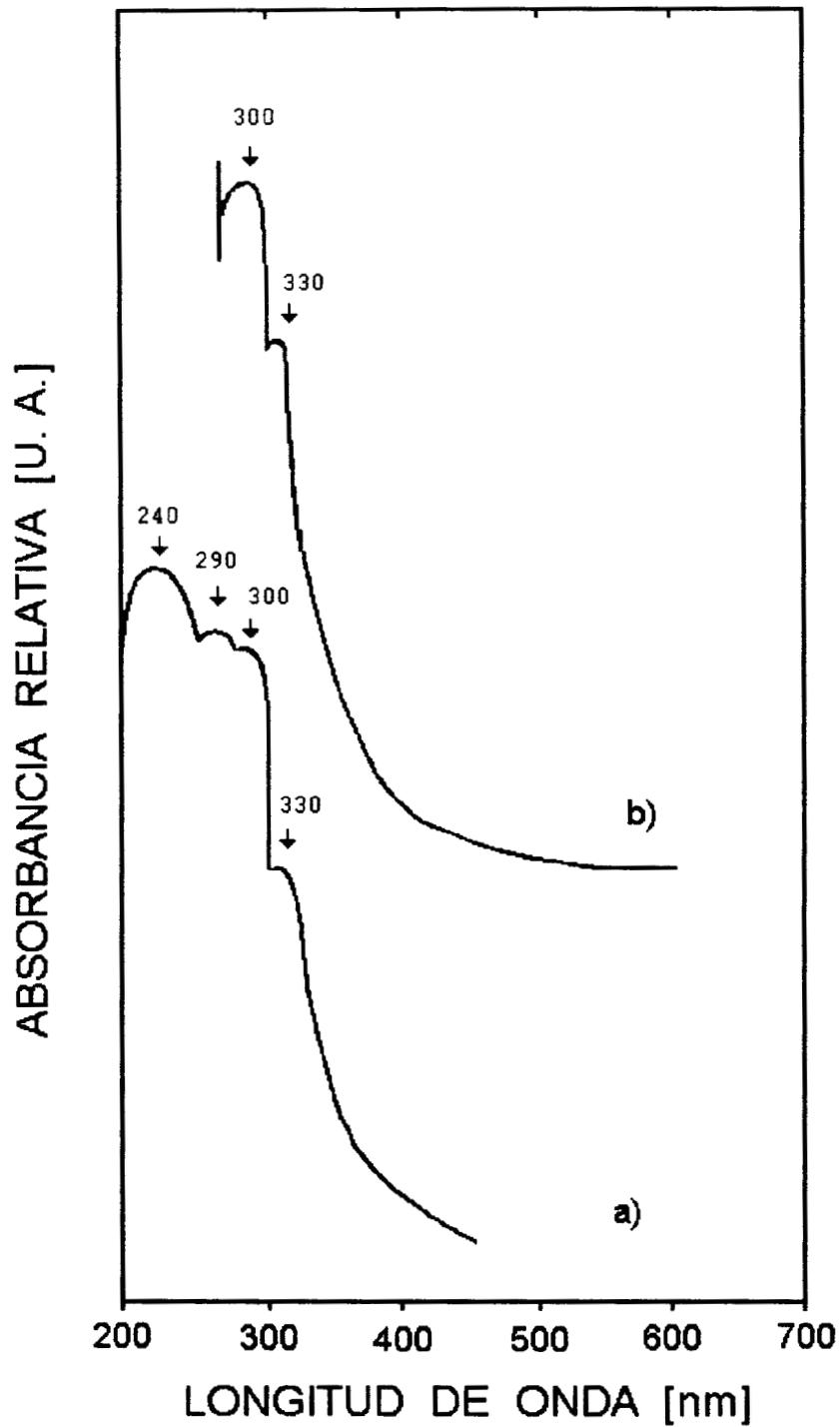


Figura 5.15. Espectro de UV-Vis para el sistema Si-Ti(anh)-Zr(anh): a) recién preparado y b) después de 10 días de reacción.

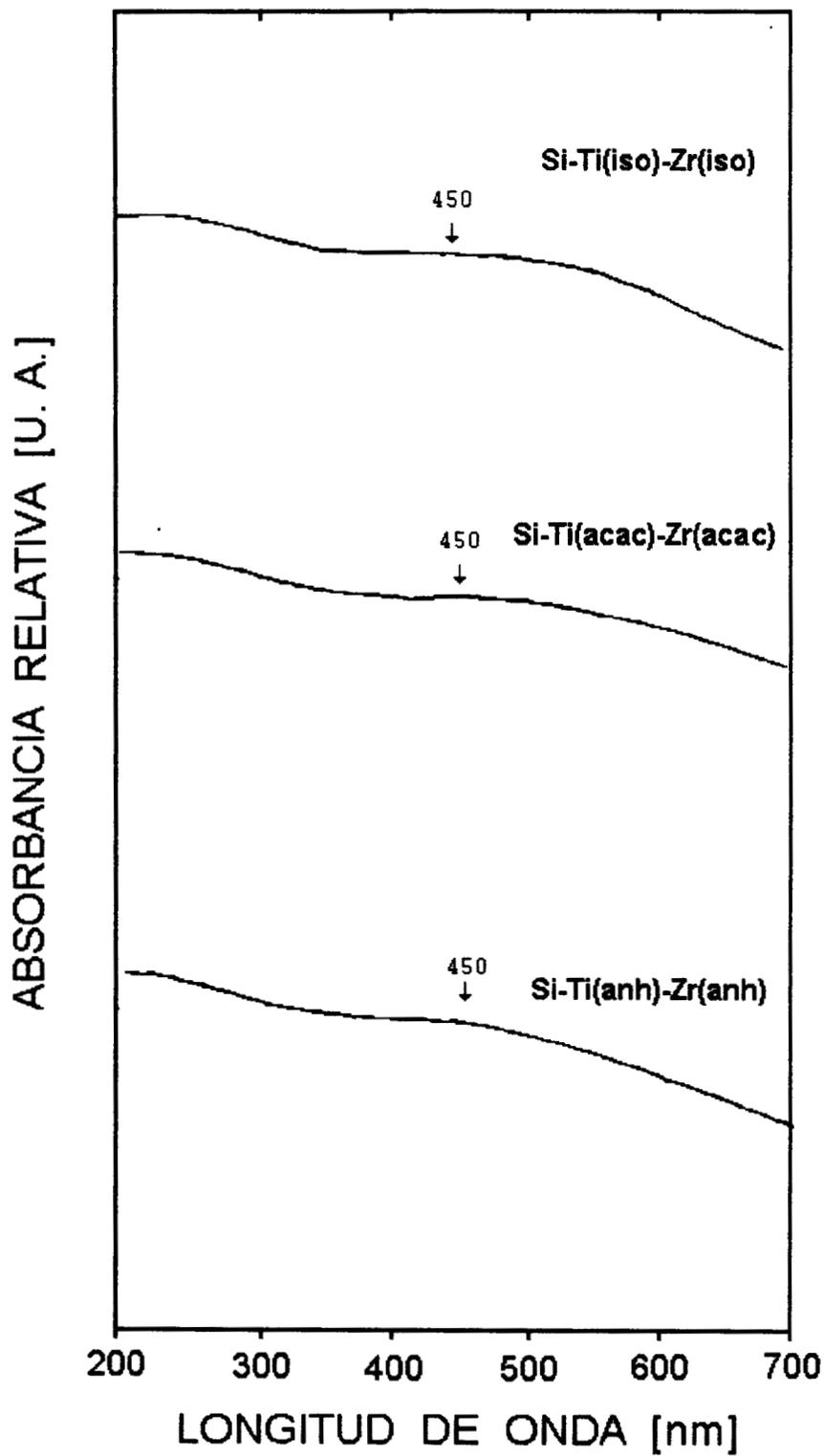
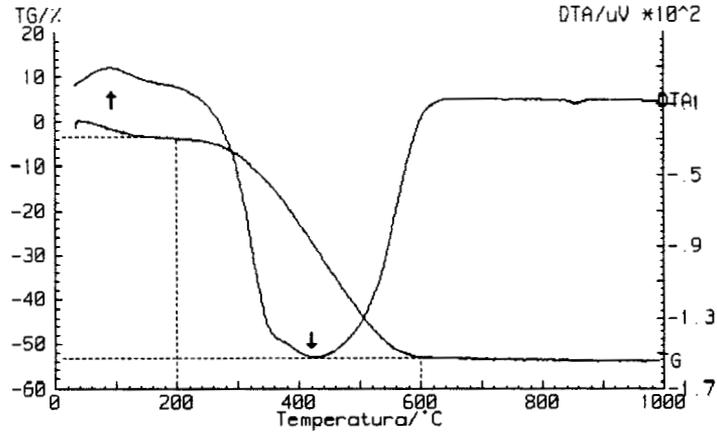


Figura. 5.16. Espectro UV-Vis de xerogeles a 150 °C.

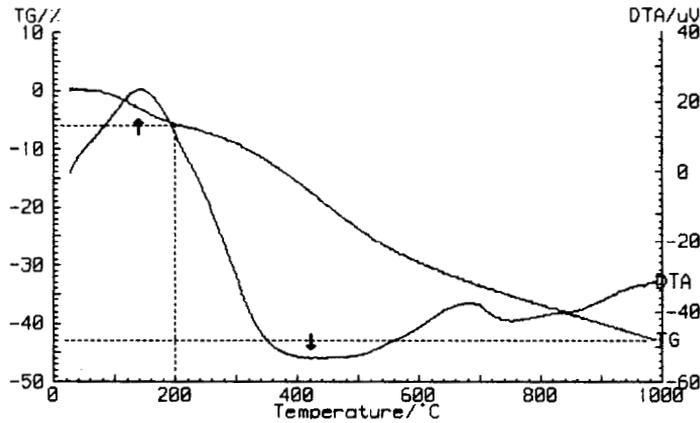
5.2 TGA y DTA

En las figuras 5.17 a 5.21 se presentan los termogramas del sistema Si-Ti(A.Q.)-Zr(A.Q.) con los agentes quelantes utilizados. Los resultados se muestran en la tabla 5.6.



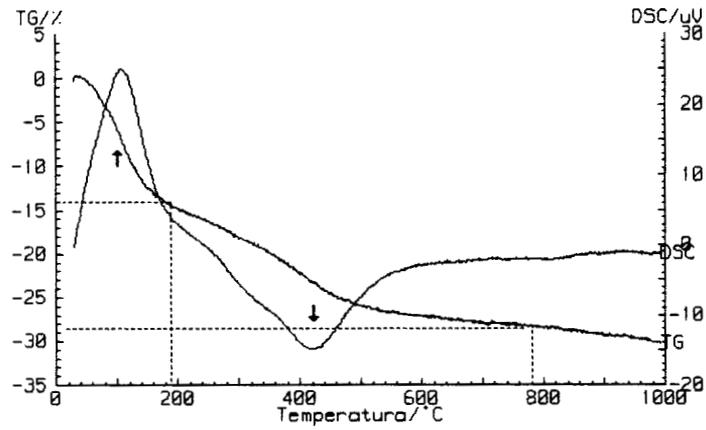
Si-Ti(iso)-Zr(iso)

Figura 5.17. TGA Y DTA DEL XEROGEL Si-Ti(iso)-Zr(iso).



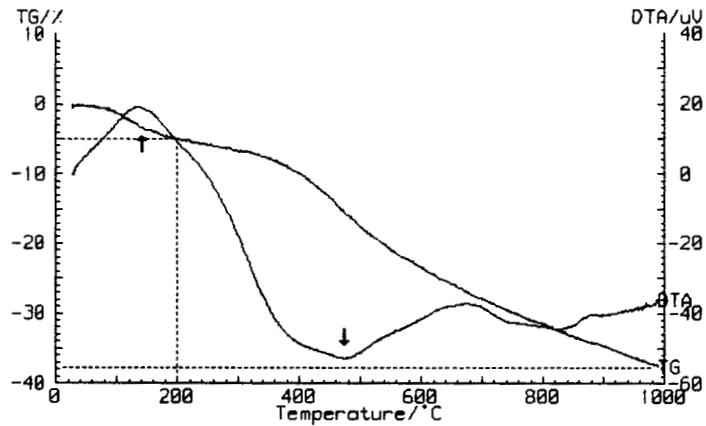
Si-Ti(cat)-Zr(cat)

Figura 5.18. TGA Y DTA DEL XEROGEL Si-Ti(cat)-Zr(cat).



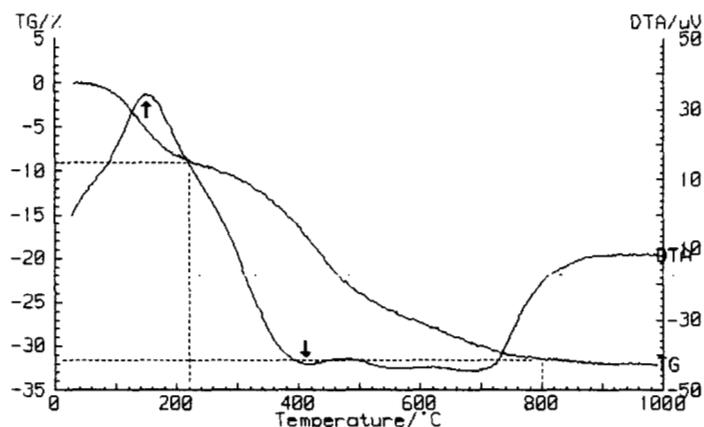
Si-Ti(acac)-Zr(acac)

Figura 5.19. TGA Y DTA DEL XEROGEL Si-Ti(acac)-Zr(acac).



Si-Ti(sal)-Zr(sal)

Figura 5.20. TGA Y DTA DEL XEROGEL Si-Ti(sal)-Zr(sal).



Si-Ti(anh)-Zr(anh)

Figura 5.21. TGA Y DTA DEL XEROGEL Si-Ti(anh)-Zr(anh).

TABLA 5.6. RESULTADOS DE TGA Y DTA DE XEROGELES CALCINADOS EN AIRE EN EL INTERVALO 30-1000 °C.

MUESTRA	PERDIDA DE PESO (%)	TEMPERATURA (°C)	TEMPERATURA DEL PICO (°C)
Si-Ti(iso)-Zr(iso) P.M. isoH = 164.2 g/mol	3.5	30-200	100, endo
	49.5	200-600	420, exo
	Total: 53.0		
Si-Ti(cat)-Zr(cat) P.M. catH = 110.1	6.0	30-200	140, endo
	37.0	200-1000	420, exo
	Total: 43.0		
Si-Ti(acac)-Zr(acac) P.M. acacH = 100.1	14.0	30-190	100, endo
	15.0	190-780	420, exo
	Total: 29.0		
Si-Ti(sal)-Zr(sal) P.M. salH = 122.1	5.0	30-200	140, endo
	33.0	200-1000	470, exo
	Total: 38.0		
Si-Ti(anh)-Zr(anh) P.M. anhH = 112.1	9.0	30-220	150, endo
	23.0	220-800	410, exo
	Total: 32.0		

5.3 RMN de ^{29}Si de LIQUIDOS

Se utilizó la notación Q^n , para las especies de Si donde n es el número de siloxanos unidos al átomo de Si observado [38]. Las especies Q son oligómeros de Si y representan las etapas de condensación (oligómeros de 0 a 4 siloxanos). Los rangos de desplazamiento químico que nosotros consideramos con base en la literatura fueron: -79.9 a -90.37 ppm para Q^1 , -90.37 a -100 ppm para Q^2 , -100 a -110 ppm para Q^3 y -110 a -119.35 para Q^4 [39,40], los cuales se muestran en la figura 5.22.

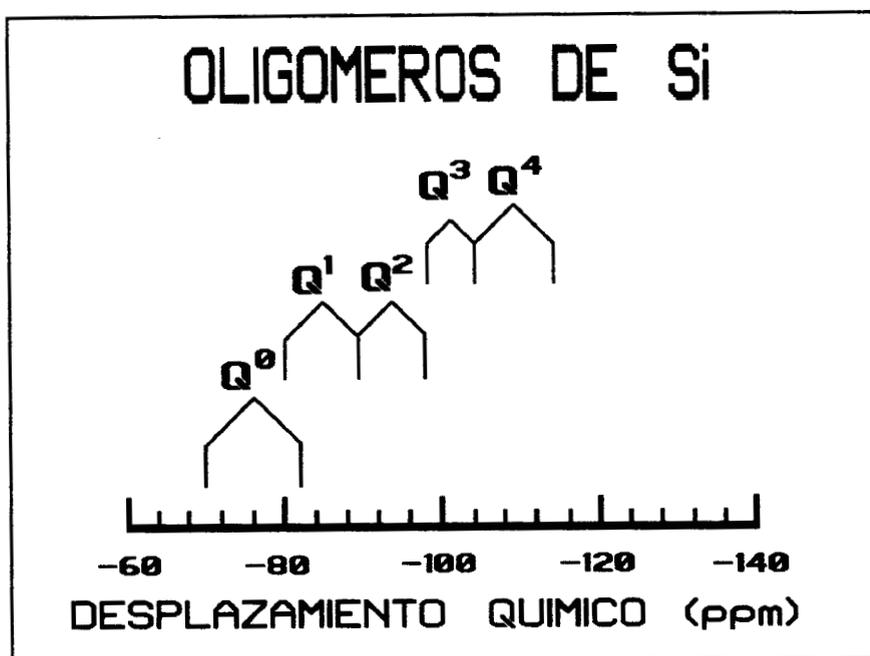


Figura 5.22. Rangos de Desplazamiento Químico.

Los espectros de RMN de ^{29}Si de los soles de Si-Ti(A.Q.)-Zr(A.Q.) se presentan en la figura 5.23, y los resultados de la deconvolución en la tabla 5.7. La precisión de la deconvolución fue de 0.01%. Durante esta etapa los soles fueron claros y homogéneos a escala macroscópica.

Tabla 5.7. Resultados de la Deconvolución de Espectros de RMN de ^{29}Si de Soles de Si-Ti(A.Q.)-Zr(A.Q.) recién preparados.

AGENTE QUELANTE	ESPECIES Q	PORCENTAJE	% DE CONDENSACION
isoH	Q ²	65.0	58.75
	Q ³	35.0	
catH	Q ²	32.28	66.92
	Q ³	67.71	
acacH	Q ²	51.40	62.15
	Q ³	48.60	
salH	Q ²	66.05	58.48
	Q ³	33.95	
anhH	Q ²	17.64	79.46
	Q ³	46.82	
	Q ⁴	35.53	

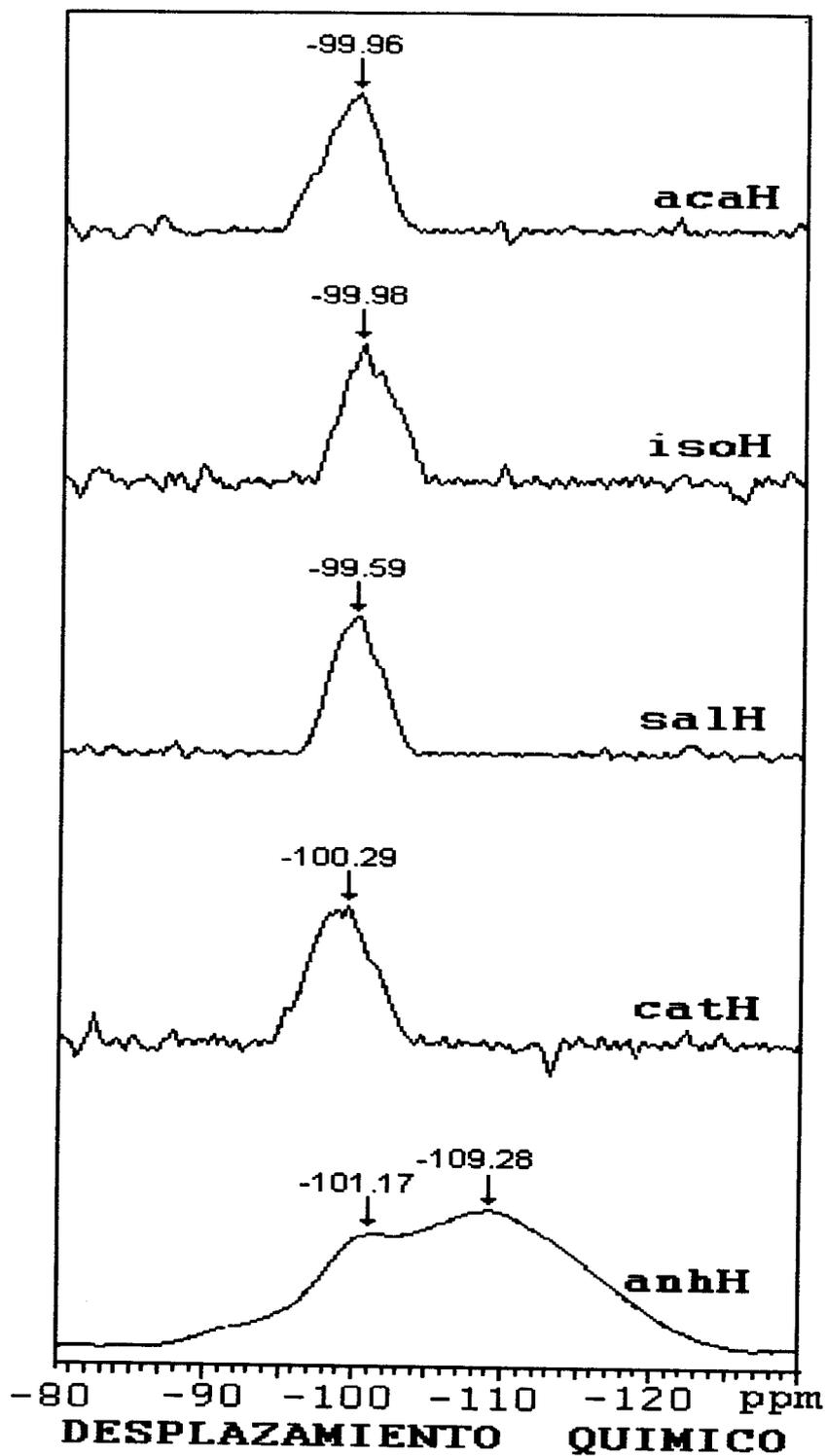


Figura 5.23. ESPECTROS DE RMN DE ^{29}Si DE SOLES RECIEN PREPARADOS.

5.4 FTIR

5.4.1 Espectroscopía FTIR de Líquidos.

Los espectros de FTIR se obtuvieron para el agente quelante (A.Q) y para soles de Si-Ti(A.Q), Si-Zr(A.Q) y Si-Ti(A.Q)-Zr(A.Q) para los cinco A.Q. los cuales se presentan en las figuras 5.24 a 5.28. Aunque en todos los casos se obtuvieron en la región 4000-400 cm^{-1} , solamente se presenta la región de 2000-400 cm^{-1} , donde se presentaron cambios importantes en los espectros. La asignación de las vibraciones de los enlaces se presentan en las tablas 5.8 a 5.12. También se presentan espectros de soles recién preparados y envejecidos a 10 días, para cada uno de los sistemas, figuras 5.29 a 5.33.

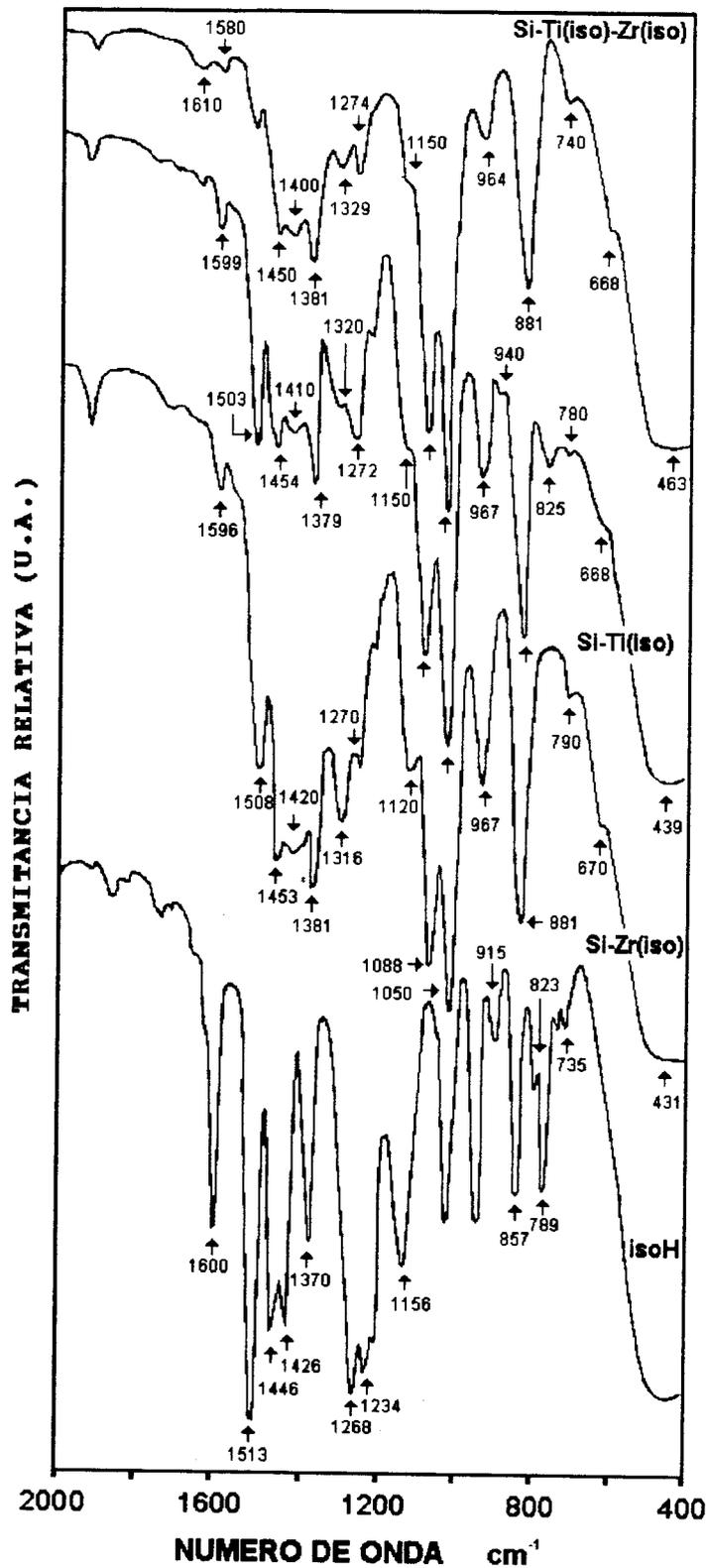


Figura 5.24. Espectro FTIR de soles recién preparados con isoH.

TABLA 5.8. ASIGNACION DE BANDAS DE LOS ESPECTROS DE FTIR DE SOLES
 RECIEN PREPARADOS CON isoH.

ASIGNACION	No. DE ONDA (cm ⁻¹)			
	isoH	Si-Zr	Si-Ti	Si-Ti-Zr
Alargamiento C=C [41]	1600 1513	1596 1508	1599 1503	1610 1580
Deformación C-H [42]	1446 1426	1453 1420	1454 1410	1450 1440
Deformación O-H del alcohol en el anillo [41]	1370	1381	1379	1381
Alargamiento C-O-M (M: Zr, Ti) [37,41]		1316 1270	1320 1272	1329 1274
Alargamiento C-O en el anillo [41]	1268 1234 1156			
Bandas de sustitución en el anillo [41]	915 857 823 789 735			
Alargamiento de Si-OH [43]		1120	1150	1150
Alargamiento Si-O en Si-O-Si (lineal)		1088	1088	1088
Alargamiento Si-O en Si-O-Si (disiloxano) [44,45]		1050	1050	1050
Si-O-Ti [3,4,37,46]			967 940 825	964
Si-O-Zr [1,17,47]		967 790		740
Anillos de Si-O [43]		881	881	881
M-O, M: Ti, Zr [37]		670	668	668
Si-O, Si-O-Si en TEOS [43]		431	780 439	436

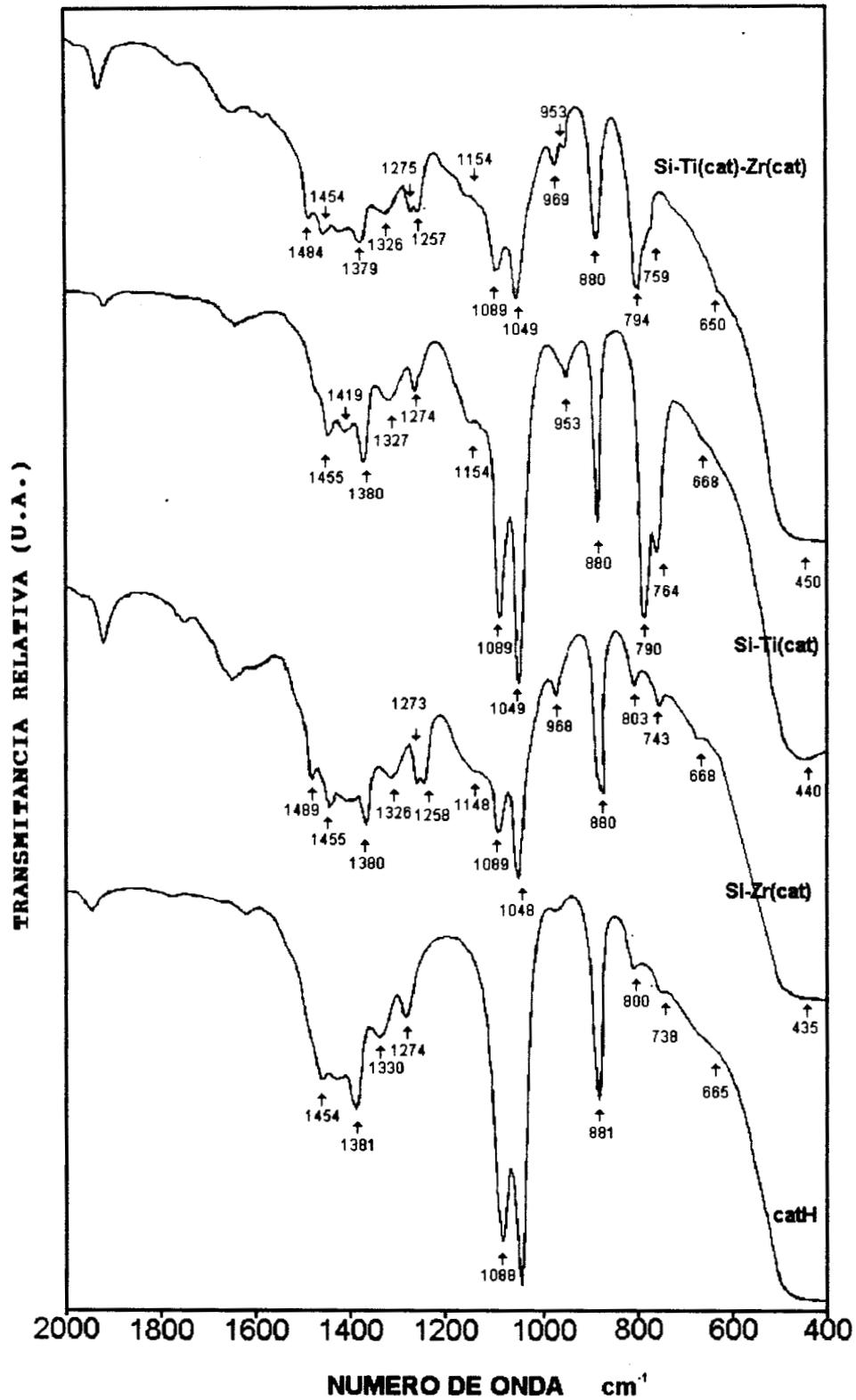


Figura 5.25. Espectro FTIR de soles recién preparados con cath.

TABLA 5.9. ASIGNACION DE BANDAS DE LOS ESPECTROS DE FTIR DE SOLES RECIEN PREPARADOS CON cath.

ASIGNACION	No. DE ONDA (cm ⁻¹)			
	cath	Si-Zr	Si-Ti	Si-Ti-Zr
Deformación C-H [42]	1454	1489 1455	1455 1419	1484 1454
Deformación O-H [48]	1381	1380	1380	1379
Alargamiento C-O aromático [48]	1330 1274 1088			
Bandas de sustitución en el anillo [48]	881 800 738 665			
Alargamiento C-O-M (M: Zr, Ti) [37,48]		1326 1273 1258	1327 1274	1326 1275 1257
Alargamiento de Si-OH [4,43]		1148	1154	1154
Alargamiento Si-O en Si-O-Si (lineal)		1089	1089	1089
Alargamiento Si-O en Si-O-Si (disiloxano) [44,45]		1048	1049	1049
Si-O-Ti [3,4,37,46]			953 790	953
Si-O-Zr [1,17,47]		968 803		969 794
Anillos de Si-O [43]		880	880	880
M-O, M: Ti, Zr [37]		668	668	650
Si-O, Si-O-Si en TEOS [43]		743 435	764 440	759 432

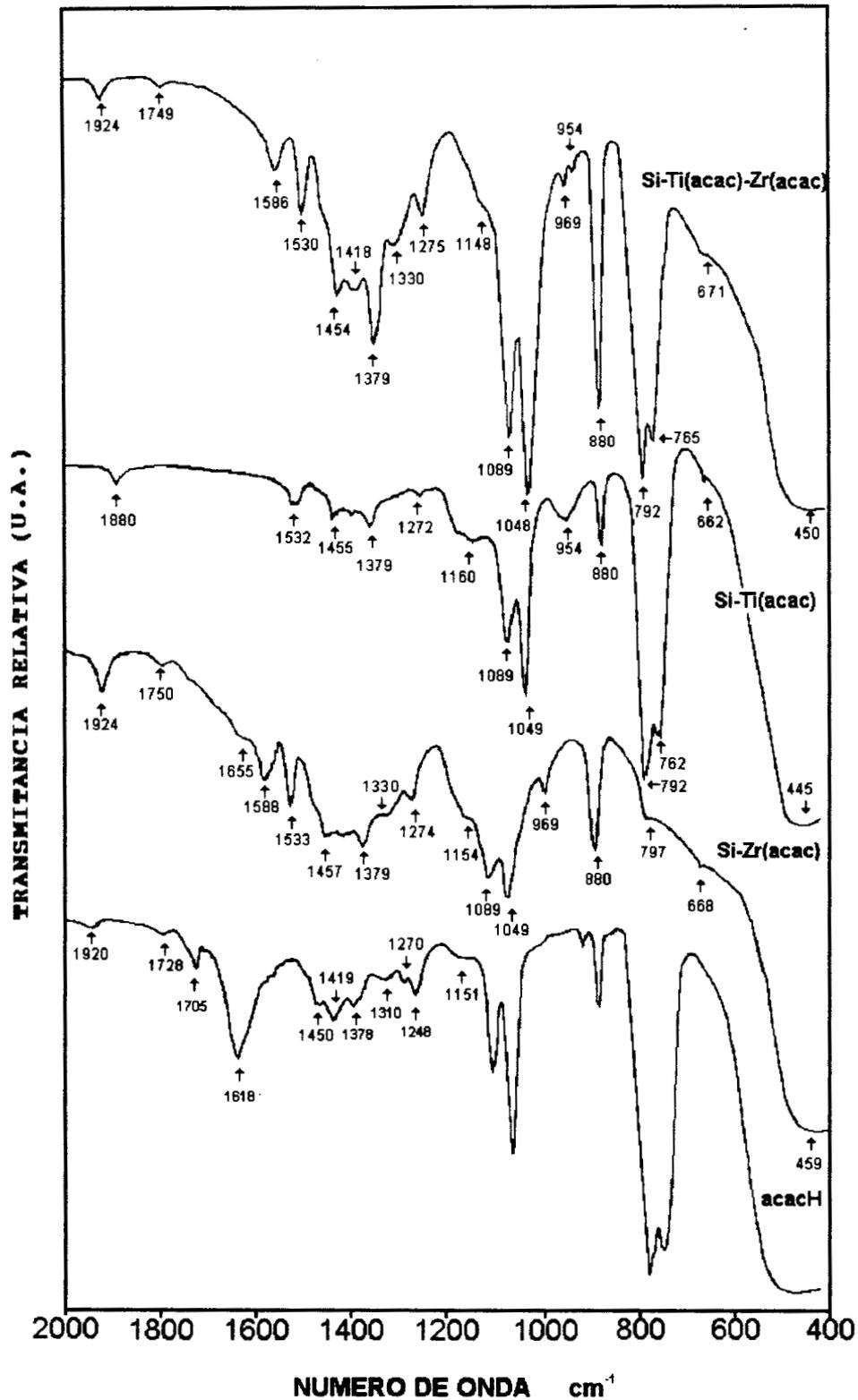


Figura 5.26. Espectro FTIR de soles recién preparados con acacH.

TABLA 5.10. ASIGNACION DE BANDAS DE FTIR DE SOLES RECIEN PREPARADOS CON acacH.

ASIGNACION	No. DE ONDA (cm ⁻¹)			
	acacH	Si-Zr	Si-Ti	Si-Ti-Zr
acac libre [3,49]	1920	1924	1880	1924
Alargamiento C=O [49]	1728 1705	1750		1749
Alargamiento C=C [3,49]	1618	1655		
Alargamiento C=C y C-O acac [50,51]		1588 1533	1532	1586 1530
Deformación asimétrica C-H [42]	1450 1419	1457	1455	1454 1418
Alargamiento C-O-M _n (M: Zr, Ti) [3,41,37]		1379 1330 1274	1379 1272	1379 1330 1275
CH ₃ -C-O en acac [3,50]	1270 1248 1151			
Alargamiento de Si-OH [43]		1154	1160	1148
Alargamiento Si-O en Si-O-Si (lineal)		1089	1089	1089
Alargamiento Si-O en Si-O-Si (disiloxano) [44,45]		1049	1048	1048
Si-O-Ti [3,4,37,46,51]			954 792	954
Si-O-Zr [3,17,47]		969 797		969 792
Anillos de Si-O [43]		880	880	880
M-O, M: Ti, Zr [37]		667	662	671
Si-O, Si-O-Si en TEOS [43]		459	762 445	765 450

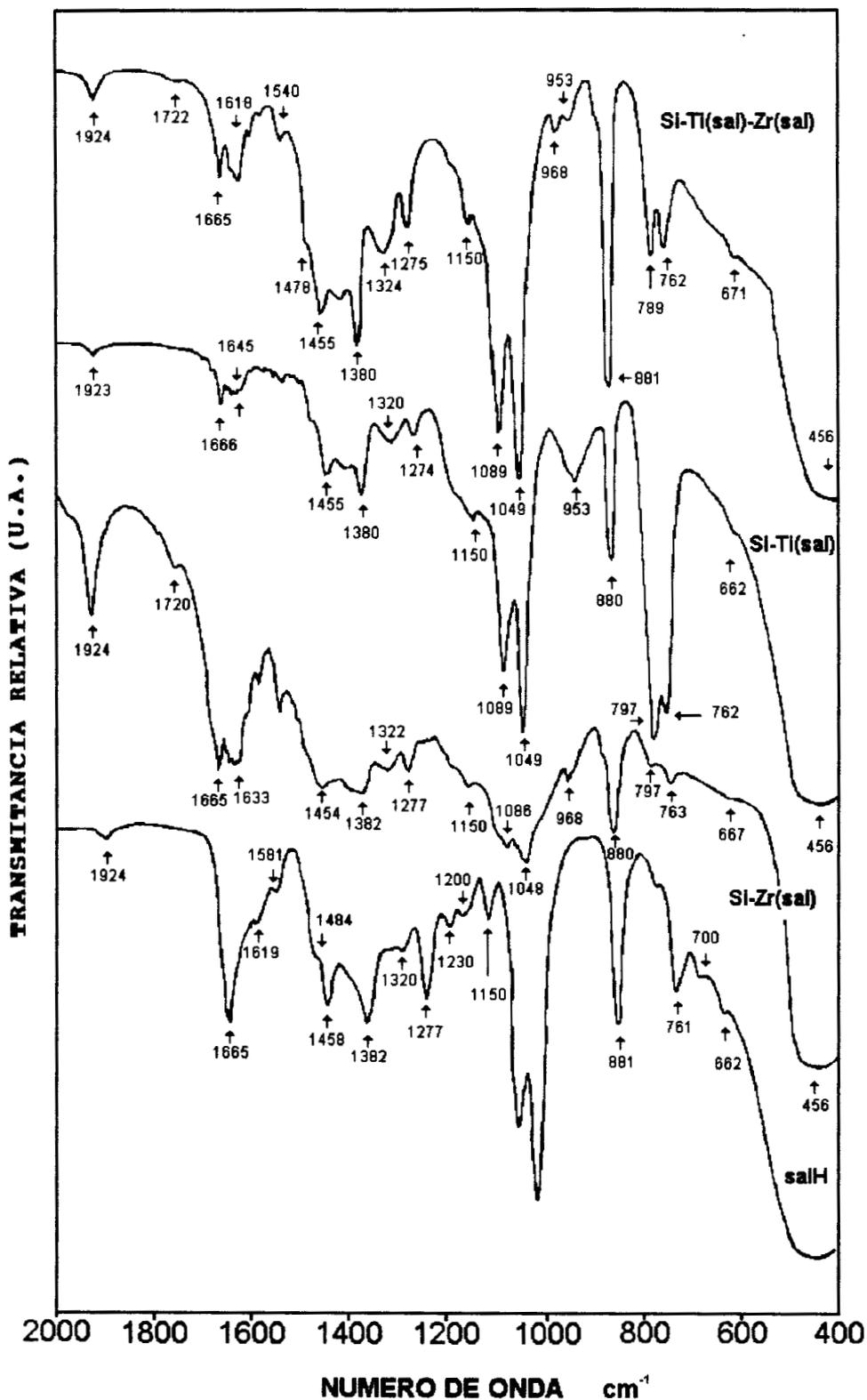


Figura 5.27. Espectro FTIR de soles recién preparados con salH.

TABLA 5.11. ASIGNACION DE BANDAS DE LOS ESPECTROS DE FTIR DE SOLES RECIEN PREPARADOS CON salH.

ASIGNACION	No. DE ONDA (cm ⁻¹)			
	salH	Si-Zr	Si-Ti	Si-Ti-Zr
Alargamiento C-H [52]	1924	1924	1923	1924
Alargamiento C=O [53]	1665 1619 1581	1720 1665 1633	1666 1645	1722 1665 1618
Deformacion C-H [52]	1484 1458	1454	1455	1478 1455
Alargamiento C-O [52]	1320 1277 1230 1200 1150			
Sustitución en el anillo [52]	881 761 662			
Alargamiento C-O-M, (M: Zr, Ti) [37,41]		1383 1322 1277	1380 1320 1274	1380 1324 1275
Alargamiento de Si-OH [43]		1150	1150	1150
Alargamiento Si-O en Si-O-Si (lineal)		1086 1048	1089 1049	1089 1048
Alargamiento Si-O en Si-O-Si (disiloxano) [44,45]			953 797	953
Si-O-Ti [3,4,37,46]				
Si-O-Zr [1,17,47]		968 797		968 789
Anillos de Si-O [43]		880	880	881
M-O, M: Ti,Zr [37]		667	662	671
Si-O, Si-O-Si en TEOS [43]		456	762 456	762 457

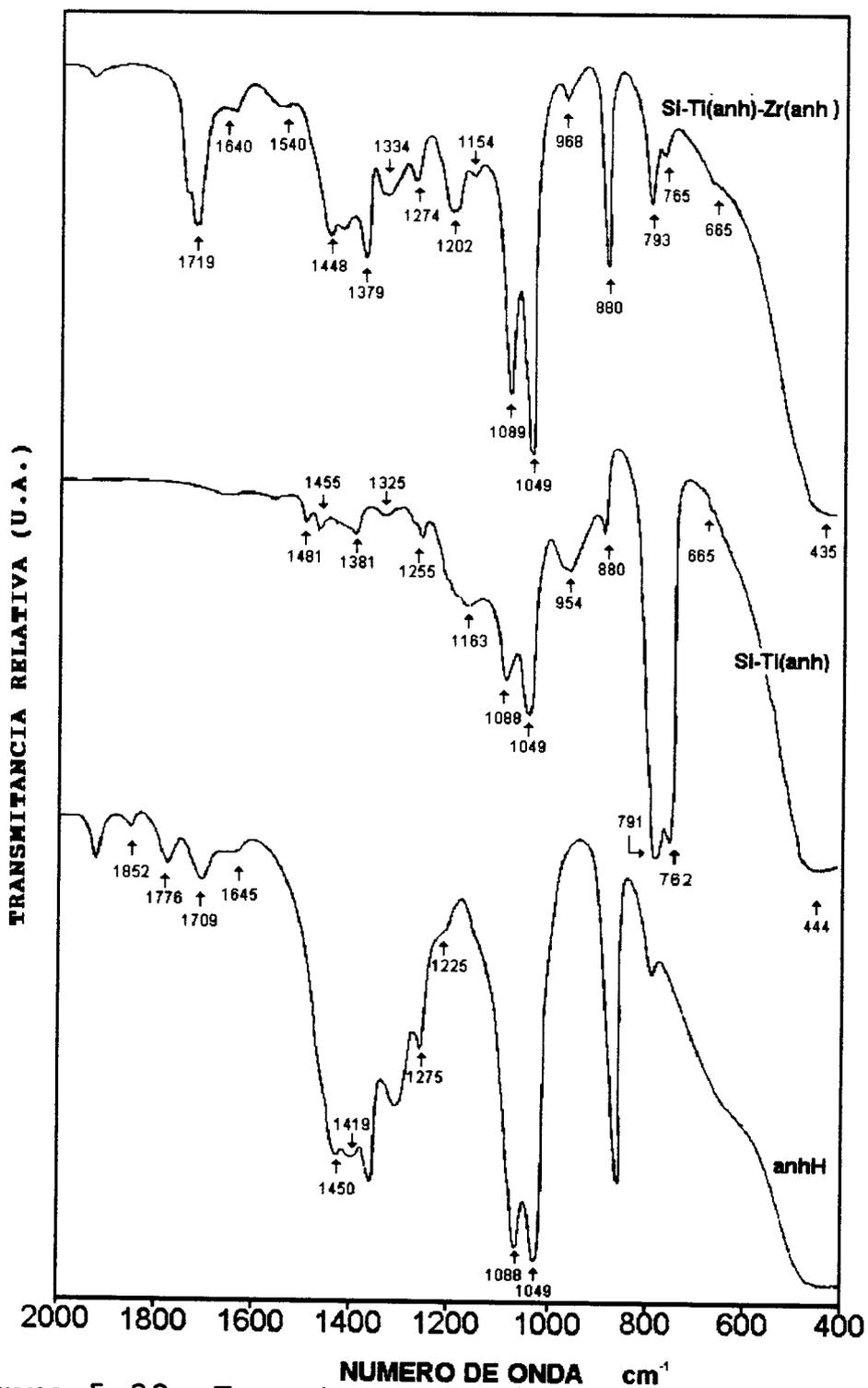


Figura 5.28. Espectro FTIR de soles recién preparados con anhH.

TABLA 5.12. ASIGNACION DE BANDAS DE LOS ESPECTROS DE FTIR DE SOLES RECIEN PREPARADOS CON anhH.

ASIGNACION	No. DE ONDA (cm ⁻¹)		
	anhH	Si-Ti	Si-Ti-Zr
Alargamiento asimétrico C=O, (-COOH) [54-56]	1852 1776 1709		1719
Alargamiento del doble enlace C=C [41]	1645		1640
Deformación asimétrica C-H [42]	1450 1419		
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C-O-C} \end{array} \quad [54]$	1275 1225 1088 1049		
CO ₂ M, M: Ti, Zr [56]		1481 1455	1540 1448
Alargamiento C-O-M (M: Zr, Ti) [37,41]		1381 1325 1255	1379 1334 1274
Alargamiento de OH en SiOH [43]		1163	1154
Alargamiento Si-O en Si-O-Si (lineal) Alargamiento Si-O en Si-O-Si (disiloxano) [44,45]		1088 1049	1089 1049
Si-O-M, M: Ti, Zr [1,3,37]		954 791	968 793
ANILLOS DE Si-O [43]		880	880
M-O, M: Ti, Zr [37]		665	665
Si-O, Si-O-Si en TEOS [43]		762 444	765 435

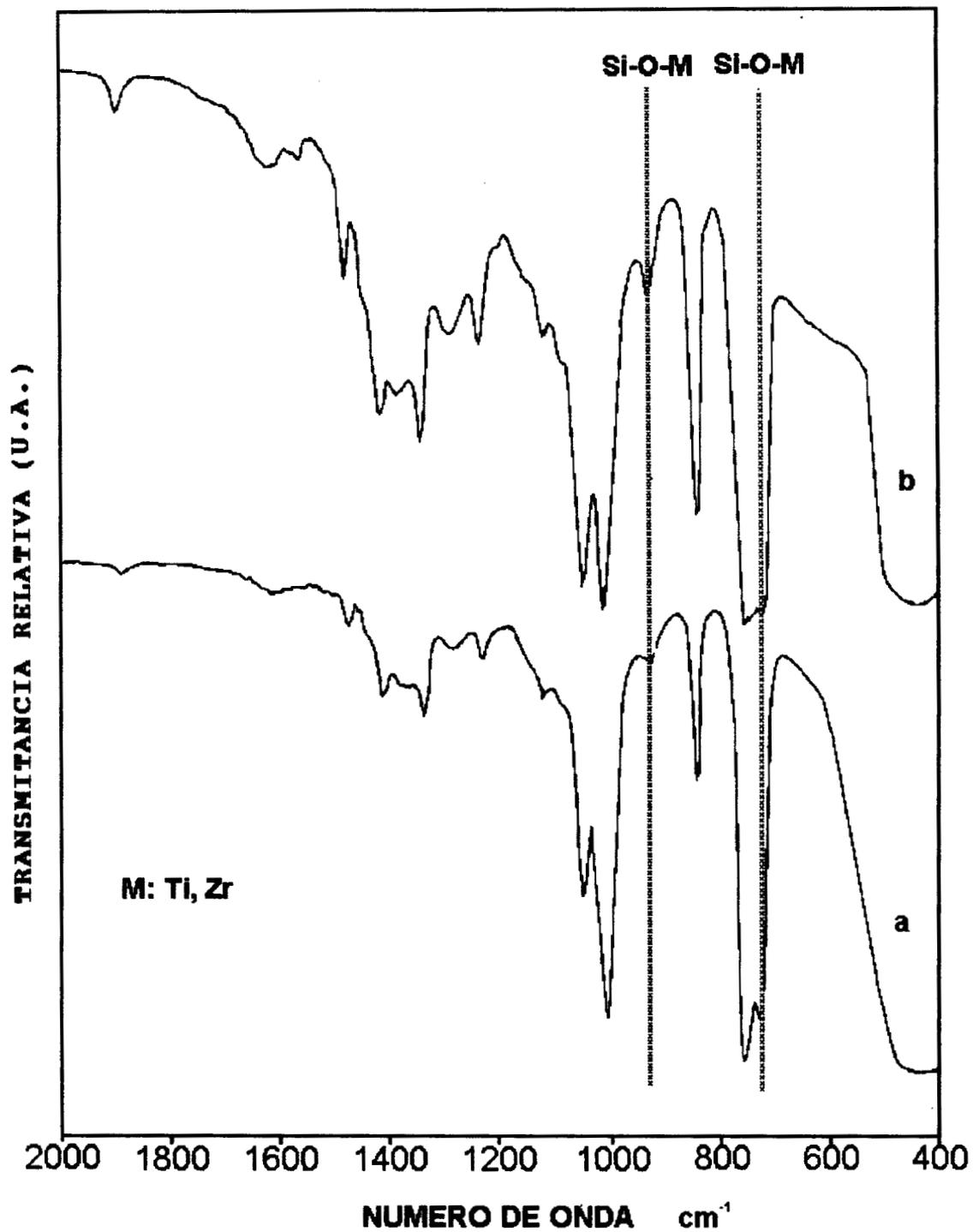


Figura 5.29. Espectros FTIR de soles con isoH: a) recién preparado, b) después de 10 días de reacción.

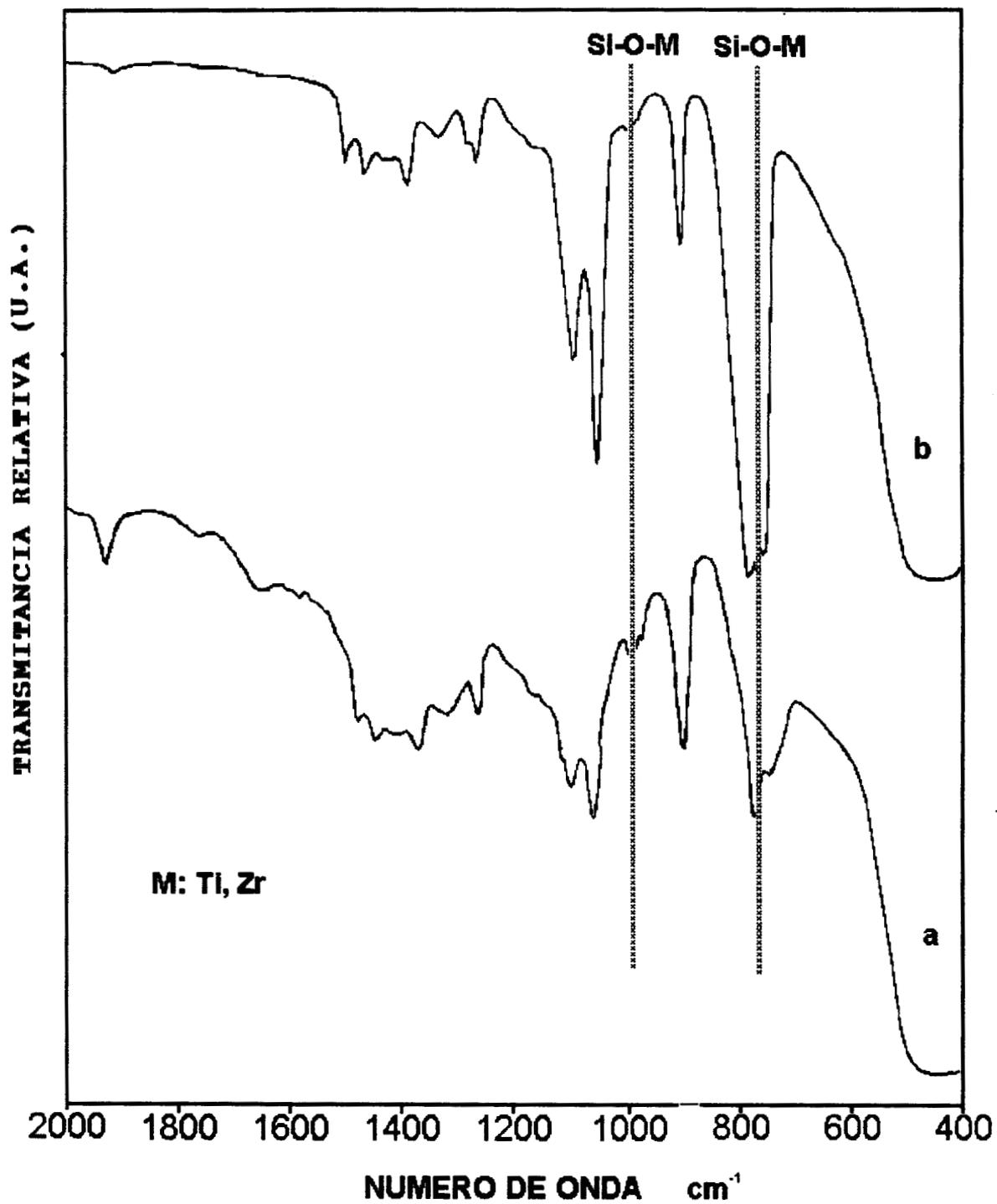


Figura 5.30. Espectros FTIR de soles con cath: a) recién preparado, b) después de 10 días de reacción.

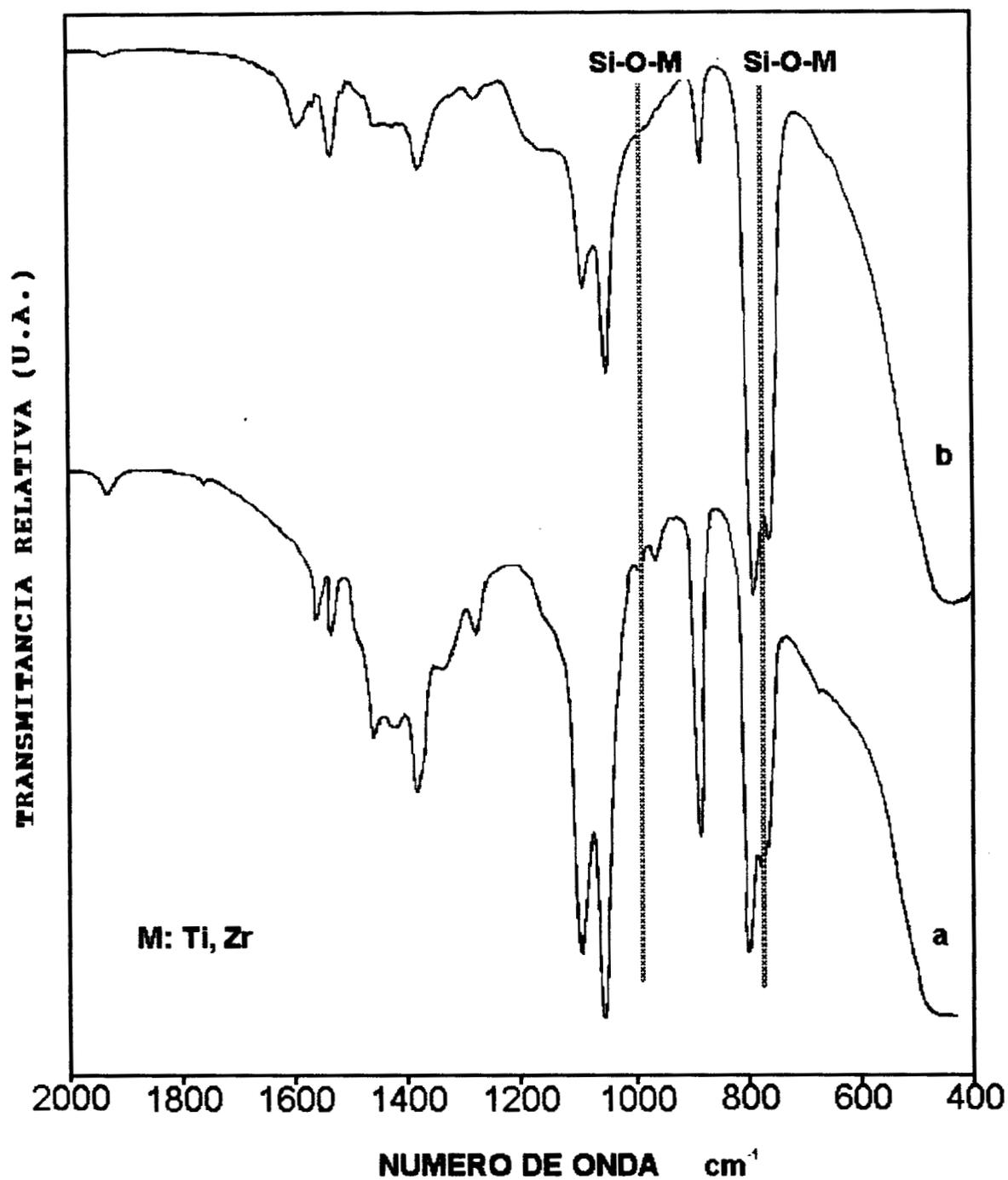


Figura 5.31. Espectros FTIR de soles con acacH: a) recién preparado, b) después de 10 días de reacción.

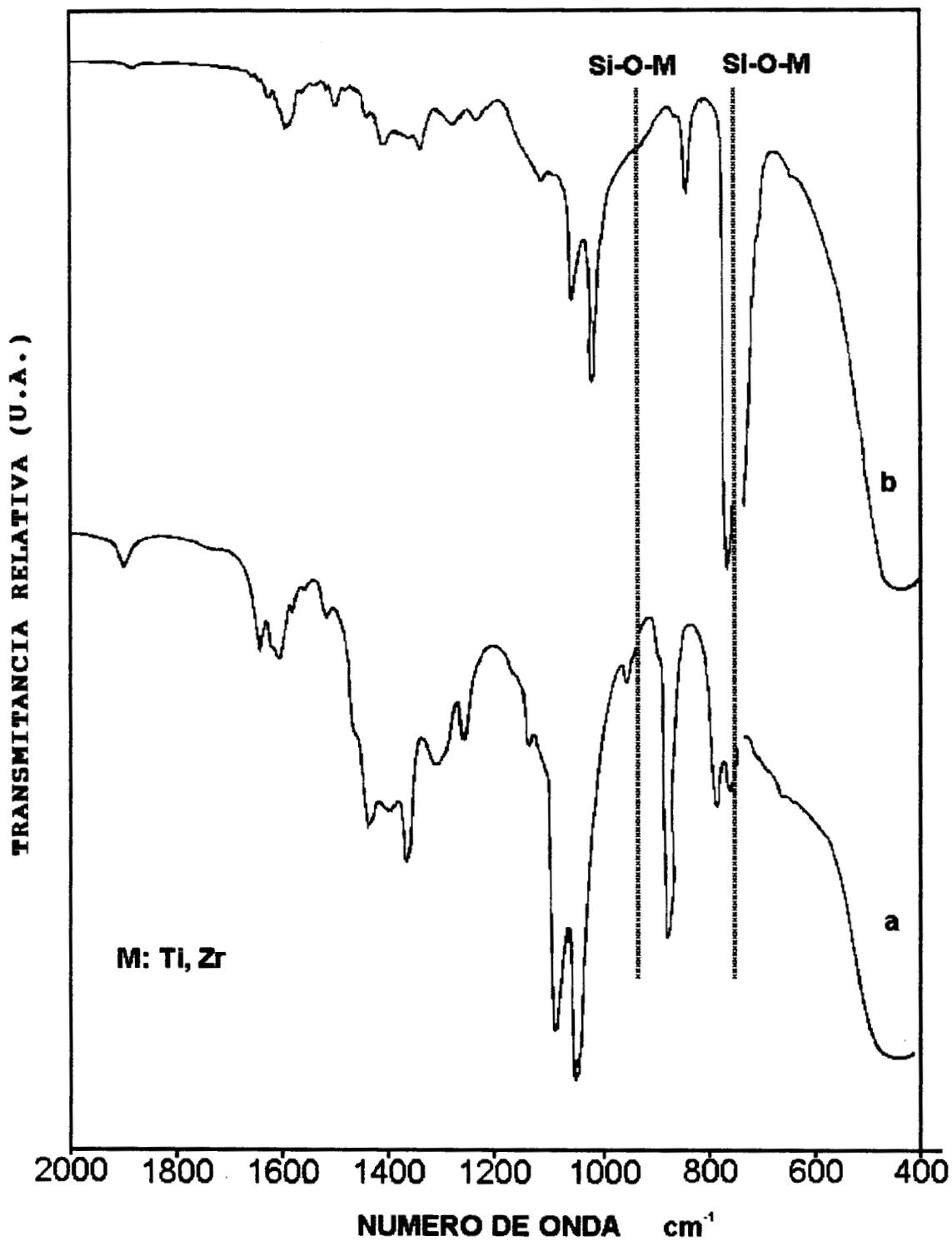


Figura 5.32. Espectros FTIR de soles con salH: a) recién preparado, b) después de 10 días de reacción.

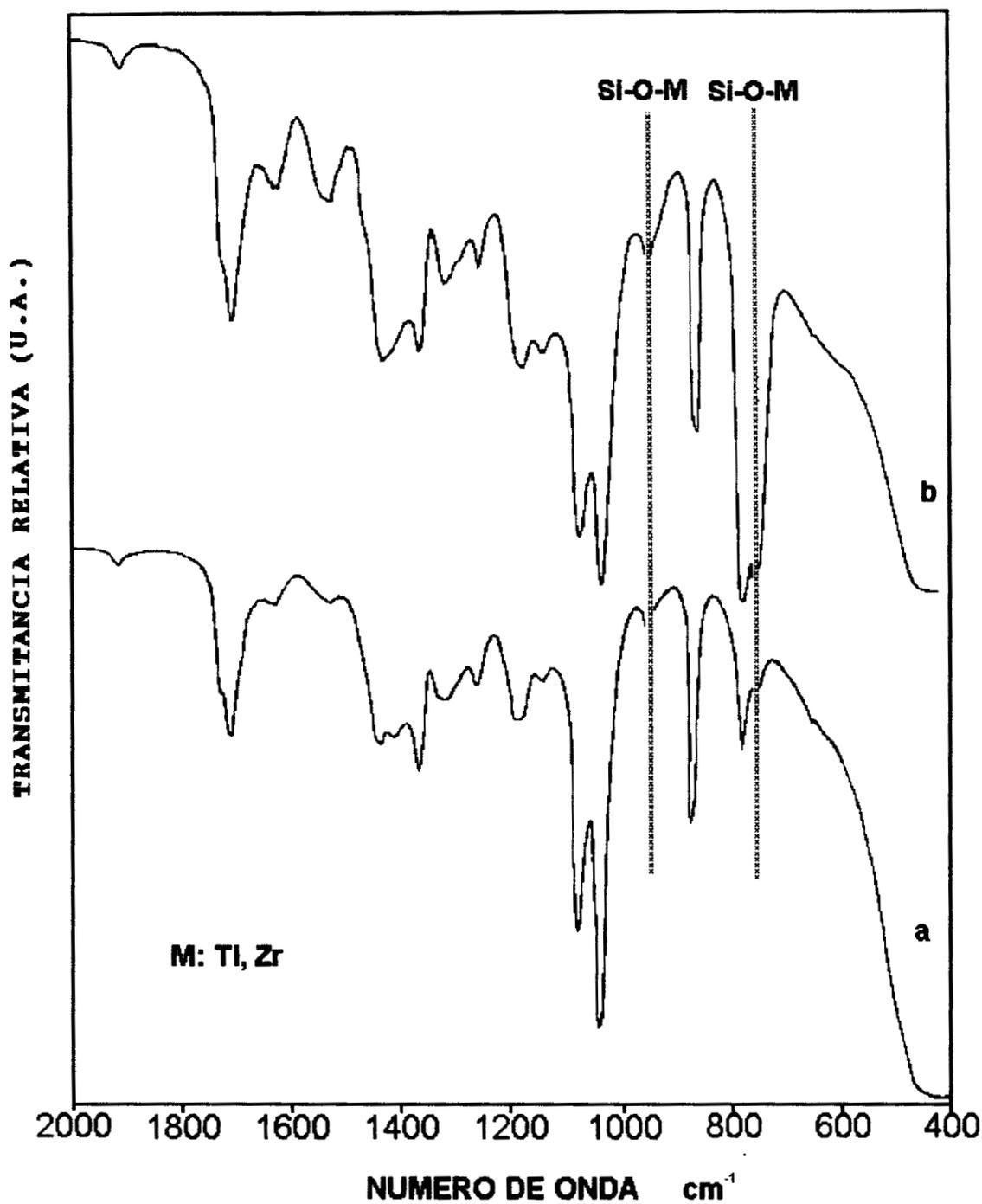


Figura 5.33. Espectros FTIR de soles con anhH: a) recién preparado, b) después de 10 días de reacción.

5.4.2 Espectroscopía FTIR de Sólidos.

Se realizó la espectroscopía de FTIR de xerogeles tratados a diferentes temperaturas (150, 300, 600 y 900 °C) para cada uno de los A.Q. En este caso la región de estudio fue de 4000 a 400 cm^{-1} . Los espectros se muestran en las figuras 5.34 a 5.37. y los resultados de la asignación de las bandas se reporta en las tablas 5.13 a 5.16. respectivamente.

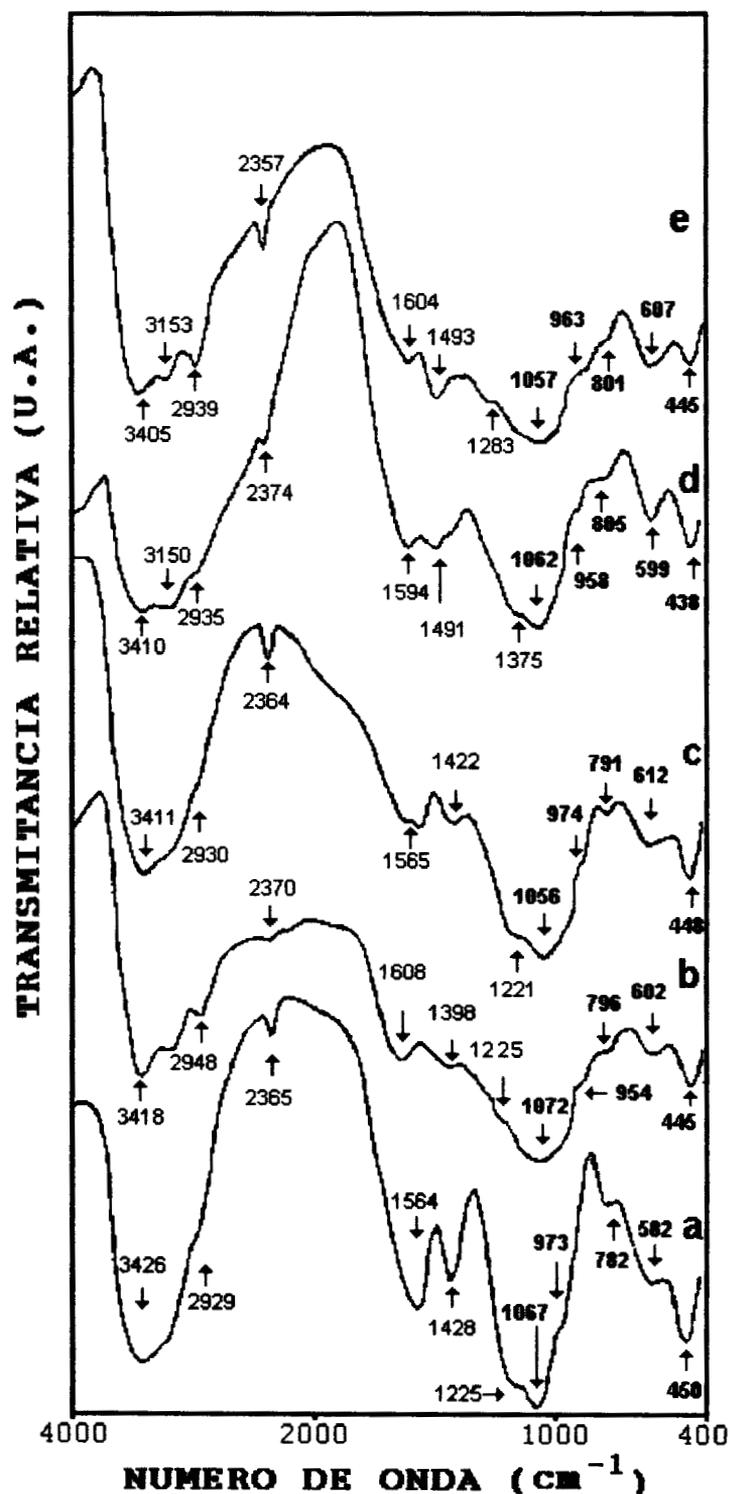


Figura 5.34. Espectros FTIR de xerogeles a 150 °C. a) Si-Ti(anh)-Zr(anh), b) Si-Ti(sal)-Zr(sal), c) Si-Ti(acac)-Zr(acac), d) Si-Ti(cat)-Zr(cat) y e) Si-Ti(iso)-Zr(iso).

TABLA 5.13. ASIGNACION DE BANDAS DE LOS ESPECTROS DE FTIR DE XEROGELES DE Si-Ti(A.Q)-Zr(A.Q), A 150 °C.

ASIGNACION	No. de Onda [cm ⁻¹]				
	isoH	catH	acacH	salH	anhH
Alargamiento de OH en H ₂ O [2,31,43]	3405	3410	3411	3418	3426
Alargamiento Fenólico [41]	3153	3150			
Flexión C-H [2]	2939	2935	2930	2948	2929
CO ₂ [57]	2357	2374	2364	2370	2365
Flexión OH en H ₂ O [31]	1604	1594	1565	1608	1564
Alargamiento C-O-M, M: Zr, Ti [2,37]	1493	1491	1422	1398	1428
Alargamiento OH en SiOH [43]	1283	1375	1221	1225	1225
Alargamiento Si-O-Si [2,43]	1057	1062	1056	1072	1067
Si-O-Ti [26,46,58]	963	958	974	954	973
Anillo Si-O [43]	801	805	791	796	782
Si-O-Zr [31,59]	607	599	612	602	582
Si-O-Si [31,60]	445	438	448	445	450

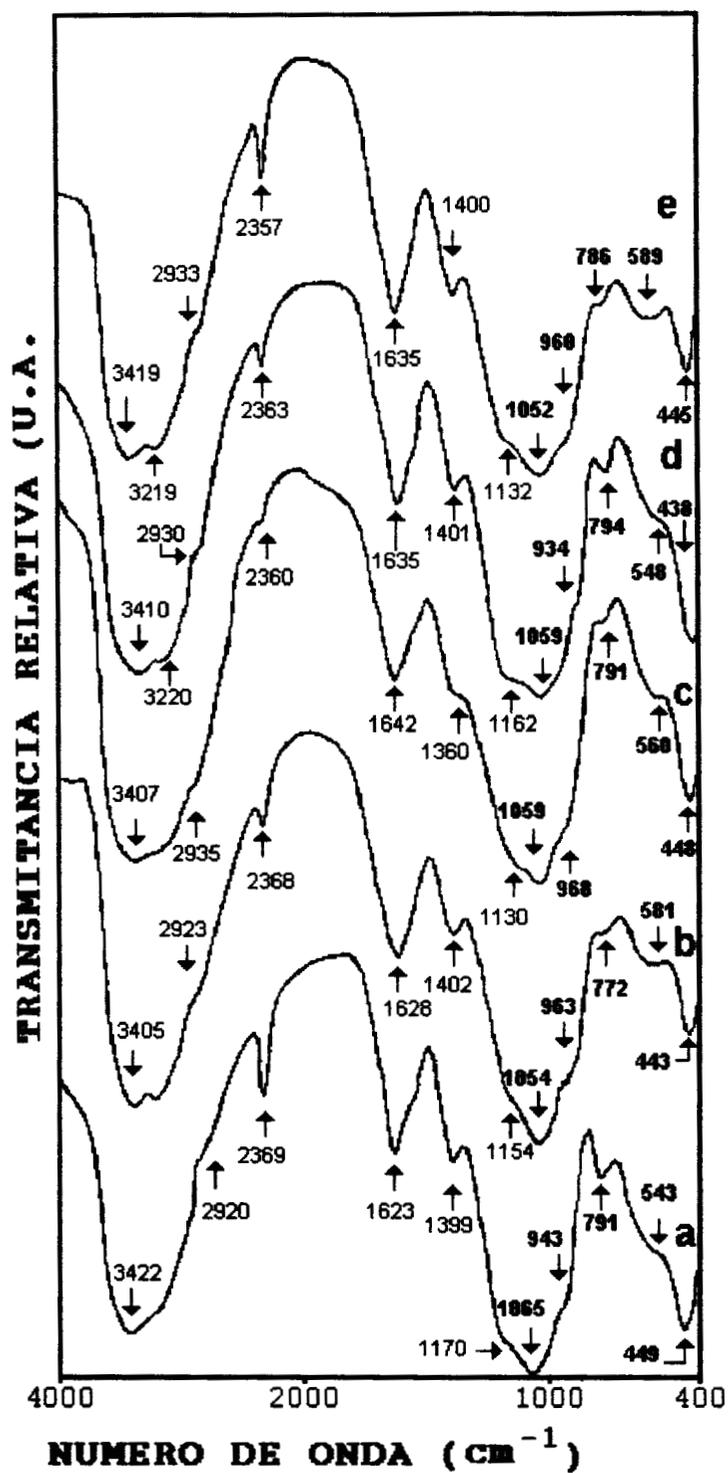


Figura 5.35. Espectros FTIR de xerogeles a 300 °C. a) Si-Ti(anh)-Zr(anh), b) Si-Ti(sal)-Zr(sal), c) Si-Ti(acac)-Zr(acac), d) Si-Ti(cat)-Zr(cat) y e) Si-Ti(iso)-Zr(iso).

TABLA 5.14. ASIGNACION DE BANDAS DE LOS ESPECTROS DE FTIR DE XEROGELES DE Si-Ti(A.Q)-Zr(A.Q), A 300 °C.

ASIGNACION	No. de Onda [cm ⁻¹]				
	isoH	catH	acacH	salH	anhH
Alargamiento de OH en H ₂ O [2,31,43]	3419	3410	3407	3405	3422
Alargamiento Fenólico [41]	3219	3220			
Flexión C-H [2]	2933	2930	2935	2923	2920
CO ₂ [57]	2357	2363	2360	2368	2369
Flexión OH en H ₂ O [31]	1635	1635	1642	1628	1623
Alargamiento C-O-M, M: Zr, Ti [2,37]	1400	1401	1360	1402	1399
Alargamiento OH en SiOH [43]	1132	1162	1130	1154	1170
Alargamiento Si-O-Si [2,43]	1052	1059	1059	1054	1065
Si-O-Ti [26,46,58]	960	934	968	963	943
Anillo Si-O [43]	786	794	791	772	791
Si-O-Zr [31,59]	589	548	560	581	543
Si-O-Si [31,60]	445	438	448	443	449

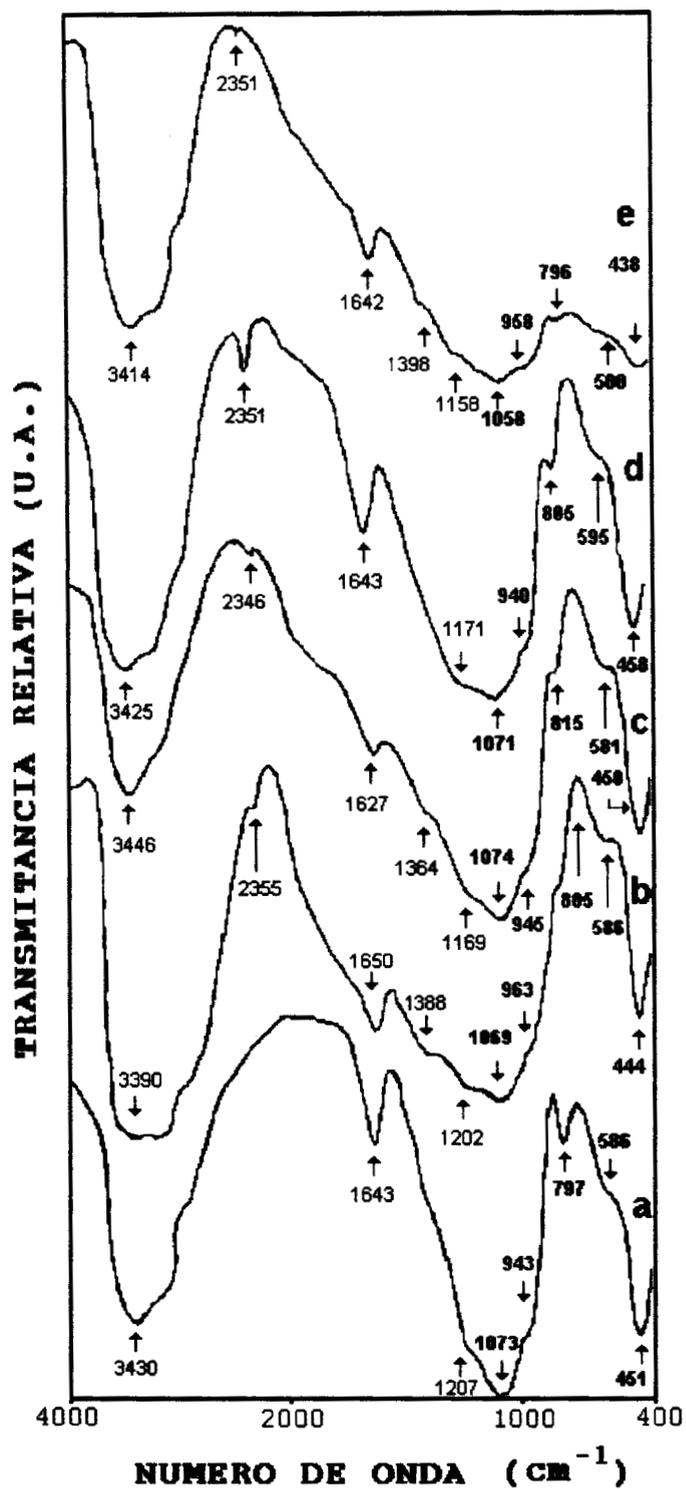


Figura 5.36. Espectros FTIR de xerogeles a 600 °C. a) Si-Ti(anh)-Zr(anh), b) Si-Ti(sal)-Zr(sal), c) Si-Ti(acac)-Zr(acac), d) Si-Ti(cat)-Zr(cat) y e) Si-Ti(iso)-Zr(iso).

TABLA 5.15. ASIGNACION DE BANDAS DE LOS ESPECTROS DE FTIR DE XEROGELLES DE Si-Ti(A.Q)-Zr(A.Q), A 600 °C.

ASIGNACION	No. de Onda [cm ⁻¹]				
	isoH	catH	acach	salH	anhH
Alargamiento de OH en H ₂ O [2,31,43]	3414	3425	3446	3390	3430
CO ₂ [57]	2351	2351	2346	2355	
Flexión OH en H ₂ O [31]	1642	1643	1627	1650	1643
Alargamiento C-O-M, M: Zr, Ti [2,37]	1398		1364	1388	
Alargamiento OH en SiOH [43]	1158	1171	1169	1202	1207
Alargamiento Si-O-Si [2,43]	1058	1071	1074	1069	1073
Si-O-Ti [26,46,58]	958	940	945	963	943
Anillo Si-O [43]	796	805	815	805	797
Si-O-Zr [31,59]	580	595	581	586	586
Si-O-Si [31,60]	438	458	450	444	451

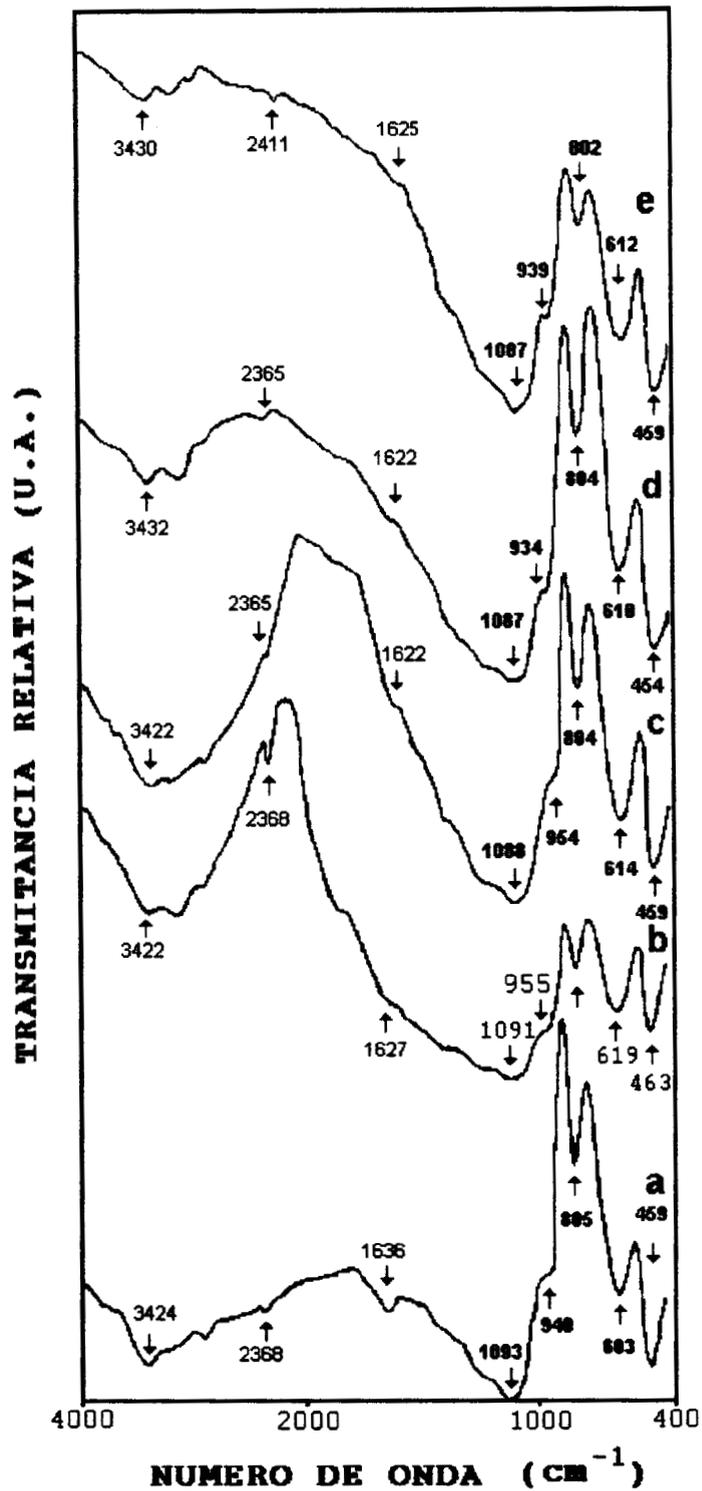


Figura 5.37. Espectros FTIR de xerogeles a 900 °C. a) Si-Ti(anh)-Zr(anh), b) Si-Ti(sal)-Zr(sal), c) Si-Ti(acac)-Zr(acac), d) Si-Ti(cat)-Zr(cat) y e) Si-Ti(iso)-Zr(iso).

TABLA 5.16. ASIGNACION DE BANDAS DE LOS ESPECTROS DE FTIR DE XEROGELLES DE Si-Ti(A.Q)-Zr(A.Q), A 900 °C.

ASIGNACION	No. de Onda [cm ⁻¹]				
	isoH	catH	acacH	salH	anhH
Alargamiento de OH en H ₂ O [2,31,43]	3430	3432	3422	3422	3424
CO ₂ [57]	2411	2365	2365	2368	2368
Flexión OH en H ₂ O [31]	1625	1622	1622	1627	1636
Alargamiento Si-O-Si [2,43]	1087	1087	1088	1091	1093
Si-O-Ti [26,46,58]	939	934	954	955	940
Anillo Si-O, Si-OH [26,43]	802	804	804	804	805
Si-O-Zr [31,59]	612	610	614	619	603
Si-O-Si [31,60]	459	454	459	463	459

5.5 ESTUDIOS DE RAYOS X

5.5.1 Dispersión de Rayos X a Angulos Pequeños (SAXS)

Los resultados de Radio de Giro y Dimensión Fractal se presentan en la tabla 5.17. Los tiempos de gelación de los soles a temperatura ambiente y a 70 °C se presentan en la tabla 5.18.

Tabla 5.17. RADIOS DE GIRO, DIMENSION FRACTAL DE SOLES RECIEN PREPARADOS.

SOL	RADIO DE GIRO R_g (Å)	DIMENSION FRACTAL D_f
Si-Ti(iso)-Zr(iso)	37	2.5
Si-Ti(acac)-Zr(acac)	151	2.1
Si-Ti(cat)-Zr(cat)	102	1.9
Si-Ti(sal)-Zr(sal)	99	1.7
Si-Ti(anh)-Zr(anh)	129	2.0

Tabla 5.18. TIEMPOS DE GELACION DE SOLES A TEMPERATURA AMBIENTE Y A 70 °C.

SOL	TIEMPO DE GELACION T. Amb. (días)	TIEMPO DE GELACION (70 °C) (horas)
Si-Ti(iso)-Zr(iso)	16	12
Si-Ti(acac)-Zr(acac)	87	66
Si-Ti(cat)-Zr(cat)	11	10
Si-Ti(sal)-Zr(sal)	77	15
Si-Ti(anh)-Zr(anh)	26	14

5.5.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Todas las muestras analizadas por XRD fueron amorfas después de ser secadas a 150 °C, figura 5.38. y a 900 °C, figura 5.39 las

muestras son microcristalinas detectandose la formación de ZrO_2 .

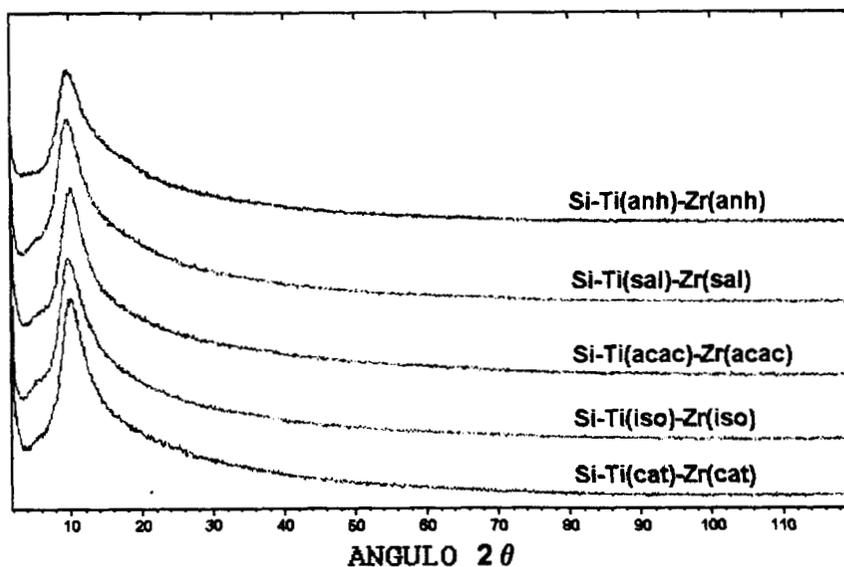


Figura 5.38. XRD de sólidos de SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 calcinados a 150 °C.

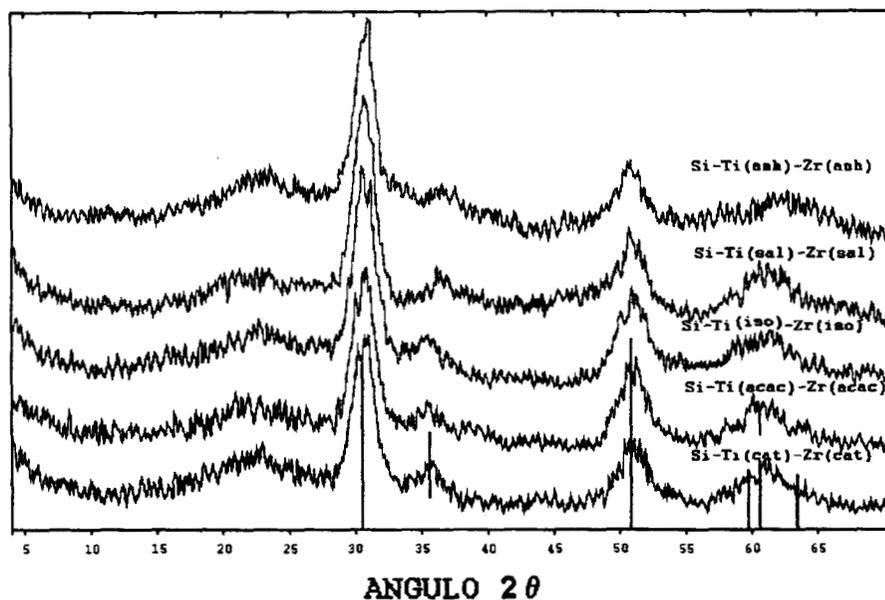


Figura 5.39. XRD de sólidos de SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 calcinados a 900 °C.

6. DISCUSION

Hasta donde nosotros sabemos solamente existe información en la literatura relativa a la formación de enlaces entre acac y Ti [61]. Para los soles que contienen isoH, J. Méndez et. al. [37] recientemente han reportado algunos resultados. Para los soles que contienen catH, salH y anhH no existen asignaciones de las bandas, por lo que se proponen en este trabajo.

Se tomaron como referencia los trabajos previos de los sistemas Si-Ti(acac), Si-Zr(acac) y Si-Ti(acac)-Zr(acac) [2,3,34,50,62]. Según el método de Carga Parcial [63] las especies con carga parcial negativa son estables y están unidas a Ti o a Zr [9]. En las referencias [5,9,63] se ha determinado que el acacH tiene una carga negativa grande cuando está unido al Ti o al Zr ya sea como ligante bidentado o monodentado. Otra justificación de la existencia del acacH como ligante monodentado, es debido a la hidrólisis mediante la cual los grupos O-H sustituyen gradualmente a los grupos inicialmente unidos al metal (Ti o Zr).

En la figura 5.6 se muestra la estructura propuesta para las especies formadas en el caso en que se hace reaccionar un tetraalcóxido de Titanio o Zirconio con acetilacetona, como ligante quelato, y como ligante monodentado [36]. En la figura 5.2 se presenta la estructura del isoeugenol y la formación de los enlaces con Ti o Zr, como agente quelato y monodentado. Barglik-Chory y Schubert [56], han propuesto la estructura para el caso del anhídrido itacónico y se muestra en la figura 5.10. Las estructuras de los productos de reacción en los casos en que se usan como agentes quelantes catH y el salH se proponen en este trabajo, siguiendo la ruta de quelación propuesta, ver figuras 5.4 y 5.8 respectivamente.

El color que adquiere cada uno de los sistemas (ver figura 4.1), depende específicamente del grupo ligante. También el ion metálico

influye en la coloración del sistema, que se debe a grupos cromóforos TiO_6 y ZrO_6 [6] de iones Ti^{+3} ($3d^1$) y Zr^{+3} ($4d^1$), respectivamente. Esto se puede observar en los espectros de UV-Vis (figuras 5.1, 5.3, 5.5 y 5.7) para los sistemas con A.Q. isoH, catH, acach y salH, los cuales presentan bandas en la región visible.

En el caso del sistema Si-Ti(anh)-Zr(anh) se observan bandas en la región UV solamente. Esto no quiere decir que no existan en la región visible ya que este sol presenta una coloración amarillo pálido, sino que las bandas son muy débiles y por lo tanto no se observan. Otro factor importante que diferencia al sol Si-Ti(anh)-Zr(anh) de los demás puede ser la ruptura del anillo del (anhH) al enlazarse al ion metálico, ya que en aquellos casos en que se tienen anillos presentes en la molécula, estos influyen en las bandas de absorción.

Se ha demostrado la existencia de especies Ti^{+3} en sistemas similares por resonancia paramagnética electrónica (EPR). Los grupos cromóforo presentan la banda de campo cristalino ${}^2T_{2g} \longrightarrow {}^2E_g$ que aparece en la región 492-574 nm donde el ion hexacoordinado es $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ [51]. En este trabajo, dichas bandas se encuentran presentes en el sol recién preparado con catH como A.Q. (figura 5.12a), en 500 y 565 nm; y para el sol recién preparado con isoH en 450 y 500 nm, (figura 5.11a). Estas bandas son más débiles y se desplazan a longitudes de onda menores; para el caso del sol con isoH el desplazamiento es a 440 nm y a 480 nm, y para el sol con catH a 450 nm y a 490 nm, respectivamente. (Ver figuras 5.11b y 5.12b). Atribuimos estos cambios a la ruptura gradual de los enlaces bidentados entre los A.Q. y los metales, como consecuencia de la hidrólisis, los enlaces monodentados a Ti o Zr desaparecen con el tiempo, como se observa para los A.Q. isoH, catH, acach y salH, ver las figuras 5.11 a 5.14 respectivamente.

También se observó que algunos espectros presentan más cambios

durante la polimerización. Esto se debe al grado de estabilidad del sistema, que se refleja en el tiempo de gelación que requiere cada uno. Como ejemplo podemos citar que el sistema que contiene acacH como A.Q. es muy estable, ya que requiere un tiempo de gelación de 87 días, comparado con el sistema que contiene catH como A.Q., el cual gela en 11 días. Estos cambios se aprecian al comparar la evolución de los espectros de las figuras 5.12 y 5.13.

También se realizó un estudio de reflectancia difusa de xerogeles secados a 150 °C, obtenidos a partir de los sistemas Si-Ti(A.Q.)-Zr(A.Q.). En la figura 5.16 se muestran los correspondientes espectros. Para los sistemas con A.Q. salH y catH no se observó ninguna señal por lo que podemos decir que una gran proporción de la parte orgánica ya no está enlazada a Ti o Zr, quedando los metales como óxidos. Para el sistema con isoH se observa a 450 nm como una banda ancha. En el xerogel que contiene acaH se localiza una banda centrada a 450 nm correspondiente a acac⁻ monodentado enlazado a Ti; ver asignación en la tabla 5.3. Finalmente para el sistema con anhH se tiene una banda a 450 nm que sugerimos que podría deberse a anh⁻ monodentado enlazado a Ti.

Con respecto a los análisis de TGA y DTA las diferencias en las pérdidas de peso se atribuyen principalmente a los pesos moleculares de los agentes quelantes cuyos valores son: 164.2 g/mol para el isoH, 110.1 g/mol para el catH, 100.1 g/mol para el acacH, 122.1 g/mol para el salH y 112.09 g/mol para el anhH. En todos los casos se observa un pico endotérmico a 100-150 °C, el cual es ocasionado por la eliminación del disolvente etanol y el H₂O producida en las reacciones de condensación. El pico exotérmico que aparece entre 410-470 °C corresponde a la calcinación de residuos orgánicos derivados tanto de los agentes quelantes, como de los grupos alcóxido de los precursores.

Barglik-Chory y Schubert [56] determinaron por RMN de ¹H la quelación del Ti con isoH. En lo que respecta a la polimerización

de las especies de Si, que es el principal componente de los soles, los % de condensación se determinan a partir de la ec.:

$$\% \text{ de Condensación} = \frac{[4Q^4 + 3Q^3 + 2Q^2 + 1Q^1]}{4} \times 100 \quad [40]$$

De acuerdo con los resultados de la tabla 5.7, los agentes quelantes salH e isoH producen especies poliméricas menos condensadas (33.95 y 35.00% de Q³ respectivamente), su % de condensación es muy similar (58.48 y 58.75%) respectivamente, en comparación con el acach y el catH (48.60 y 67.71% de Q³, respectivamente). Por otro lado, en los soles salH e isoH las especies predominantes son Q², que representan cadenas Si-O-Si-O-Si, las cuales son estructuras lineales, que son las que se deseaban obtener. En lo que respecta a especies Q¹, estas no se observaron, lo cual se esperaba puesto que los soles de Si-Ti-Zr se obtuvieron empleando un sol de Si pre-hidrolizado.

El anhH es el único agente quelante que reporta una distribución amplia de especies condensadas, desde Q² hasta Q⁴, estas últimas son aproximadamente una tercera parte de las especies condensadas (35.53%), adicionalmente, en este caso se obtuvo el mayor porcentaje de condensación. Estos resultados indican que en soles recién preparados el salH y el isoH juegan un papel determinante en la estructura del sol, produciendo estructuras con siloxanos menos condensados inicialmente, debido al impedimento estérico de sus moléculas enlazadas al Ti y al Zr, cuando las especies de Ti y Zr son simultáneamente polimerizadas con especies de Si produciendo enlaces M-O-Si (M: Ti, Zr).

Estudios previos de RMN de ²⁹Si realizados por otros autores [24] en sistemas SiO₂-TiO₂-ZrO₂, no encontraron una evidencia directa de la formación de enlaces Si-O-Ti o Si-O-Zr en las etapas iniciales de la polimerización, pero se observó una disminución de la señal del primer producto de la hidrólisis del TEOS, cuando se agregan

los precursores de Ti y Zr. Esto se podría atribuir de manera indirecta a la condensación de especies de Si.

En estudios de RMN de ^{17}O [64,65], se demostró claramente la formación de los enlaces Si-O-Ti y Si-O-Zr. F. Babonneau [64] reporta que la evolución de los espectros de RMN de ^{17}O contra el tiempo, coinciden con las observaciones realizadas en estudios de RMN de ^{29}Si . P.J. Dirken et. al. [65] reportan señales por RMN de ^{17}O claramente separadas y muy anchas, lo cual para las especies iónicas Zr-O-Si indica que los geles son amorfos. P.J. Dirken et. al. [65] también reportan un estudio de RMN de ^{17}O MAS realizado al sistema SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 con una relación molar 65:20:15 respectivamente, y observan el mismo comportamiento que presenta el sol. Los autores identificaron claramente mediante ese análisis las señales debidas a los enlaces Si-O-Ti y Si-O-Zr.

El estudio de los espectros de FTIR de líquidos, (figuras 5.24 a 5.28), nos permitió asignar las vibraciones de los enlaces Si-O-Zr y Si-O-Ti para cada uno de los sistemas. Para los sistemas que contienen catH y salH no existían reportados datos en la literatura, hasta donde nosotros sabemos. El sistema que ha sido más estudiado es el que utiliza acacH como agente quelante. La presencia de acacH libre, (ver figura 5.26 y tabla 5.10) se debe a una sustitución por moléculas de H_2O , las cuales hidrolizan lentamente a los precursores de Ti y Zr [49]. Se tiene en $1588 - 1530 \text{ cm}^{-1}$, el tautómero ceto-enol en una β -dicetona que hace posible la formación de enlaces con los iones Ti y Zr [49]. En la región $1379 - 1272$ se asignó la vibración de alargamiento del enlace C-O-M, (M: Ti, Zr) que observando la figura 5.26, la podemos asignar a C-O-Zr 1330 cm^{-1} y C-O-Ti a 1272 cm^{-1} , respectivamente.

También se han realizado estudios previos en los que se utiliza isoH como A.Q., en sistemas Si-Ti(iso) [37]. Comparando dichos resultados con los nuestros, concluimos que la vibración del enlace C-O-Zr se presenta a 1329 cm^{-1} y la vibración del enlace C-O-Ti

ocurre a 1274 cm^{-1} .

Barglik-Chory y Schubert [56] proponen que la quelación de Zr y Ti con anhH como ligante bidentado se manifiesta en el intervalo 1570 y 1431 cm^{-1} respectivamente; en nuestro caso las vibraciones ocurren a 1540 y 1448 cm^{-1} , respectivamente. En el caso del salH se propone que en 1665 cm^{-1} quela al metal como ligante monodentado y en rango $1383 - 1274 \text{ cm}^{-1}$, como ligante bidentado. Para el caso del catH, proponemos la quelación del Ti y Zr en el rango de $1326 - 1274 \text{ cm}^{-1}$.

Para todos los sistemas se determinó la existencia de las bandas correspondientes a la vibración de los enlaces Si-O-M, (M: Ti, Zr). Específicamente, la vibración del enlace Si-O-Zr se encontró a 968 cm^{-1} y la vibración del enlace Si-O-Ti a 953 cm^{-1} para los A.Q. catH, acacH y salH, ver figuras 5.25 a 5.27 y tablas 5.9 a 5.11, respectivamente. Con lo anterior se demuestra que el procedimiento experimental desarrollado es adecuado para preparar polímeros homogéneos de Si-Ti(A.Q.)-Zr(A.Q.). En todos los casos, los iones Ti^{4+} y Zr^{4+} fueron quelados, y esto permitió la incorporación de Ti y Zr en la matriz del Si. La detección de los enlaces Si-O-Si, en las regiones $1086 - 1048 \text{ cm}^{-1}$ y $763 - 456 \text{ cm}^{-1}$ se esperaba, ya que la proporción molar de Si es muy grande.

La persistencia de las bandas Si-O-M con respecto al tiempo (10 días) en los espectros que aparecen en las figuras 5.29 a 5.33, demuestra que los enlaces Si-O-Zr y Si-O-Ti son estables en los soles, contrariamente a lo que otros autores han propuesto en estudios previos usando otras estrategias experimentales. Los enlaces son estables aún en los sólidos calcinados, como se verá en la siguiente sección.

En los espectros de FTIR de xerogeles se observó una banda intensa entre $3405 - 3422 \text{ cm}^{-1}$ la cual corresponde a vibraciones de alargamiento de -OH, atribuidas a grupos silanol, H_2O , etanol, n-PrOH y Pr^iOH atrapados en las redes de los xerogeles [2,31,43], ver

figuras 5.34 a 5.37.

Para el caso de los sistemas Si-Ti-Zr que fueron estabilizados con agentes quelantes que contienen un grupo bencénico, se observó un alargamiento fenólico entre $3149 - 3225 \text{ cm}^{-1}$, para Si-Ti-Zr(cat), Si-Ti-Zr(sal) e Si-Ti-Zr(iso) [41]. Se observa un pico entre $2920 - 2935 \text{ cm}^{-1}$ el cual asignamos a la vibración de flexión de C-H [50] para todos los sistemas analizados. Los enlaces de C-O-M (M: Zr y Ti) se encuentran entre $1364 - 1493 \text{ cm}^{-1}$. También se localizaron enlaces Si-OH en el intervalo de $1130 - 1221 \text{ cm}^{-1}$. Se ha reportado en la literatura que al aumentar la temperatura, este enlace desaparece debido a que se encuentran en la superficie de la mezcla de óxidos, formando otros enlaces como Si-O-Si. Esto se puede observar en la intensidad de la banda en el intervalo $438 - 463 \text{ cm}^{-1}$. Las bandas de los enlaces A.Q.-M en los espectros aparecen como hombros después de calcinar a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, en los que los residuos de los A.Q. quedan oxidados pero ya no están enlazados a los metales (ver figuras 5.37a-5.37e). Las vibraciones correspondientes a los enlaces Si-O-Si se localizan entre $1052 - 1093 \text{ cm}^{-1}$ [31,43] atribuidas a largas cadenas de siloxanos. La señal es muy intensa, debido a las relaciones molares del sistema Si (82 %), Ti (7 %) y Zr (11 %).

Entre $963 - 973 \text{ cm}^{-1}$ se encuentra un pequeño hombro en los xerogeles secados a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, que al aumentar la temperatura se intensifica [26,46,58], esta señal se asigna al enlace Si-O-Ti (ver figuras 5.34a-5.34e).

La vibración de la banda correspondiente a anillos de Si-O se observó entre $772 - 815 \text{ cm}^{-1}$ [50,47,59].

En el intervalo de $533 - 619 \text{ cm}^{-1}$ se localizan las vibraciones Si-O-Zr [31,47]. La existencia en los espectros de los xerogeles analizados, de las vibraciones correspondientes a los enlaces Si-O-Si, Si-O-Ti y Si-O-Zr nos permite decir que la fase experimental es

adecuada para obtener soles homogéneos de Si-Ti-Zr estables, para los cinco agentes quelantes utilizados.

De acuerdo con los valores de Radio de Giro (R_g) de la tabla 5.17, se obtuvieron cadenas poliméricas largas usando acacH, catH y salH como agentes quelantes. Los valores absolutos de la Dimensión Fractal (D_f) indican que las estructuras poliméricas son lineales utilizando acacH y catH (valor teórico 2.0) y utilizando isoH, se obtuvieron oligómeros que se unen entre si de acuerdo al mecanismo de agregación limitada por difusión (valor teórico 2.5) [60]. En el caso del salH se obtienen polímeros lineales hinchados (valor teórico 1.66). Esperabamos obtener polímeros lineales debido a que se utilizó un catalizador ácido (HCl) y un ligero exceso de H_2O en el paso de hidrólisis. El acacH resultó ser un mejor agente estabilizante en comparación con los restantes agentes quelantes porque en el primer caso el sol fue estable por un periodo de tiempo más largo, de acuerdo con los valores de tiempo de gelación de la tabla 5.18. También se observa que el sol que contiene salH se ve fuertemente afectado por el aumento de temperatura, pues el tiempo de gelación se reduce considerablemente; efecto que no se aprecia en los restantes soles. La diferencia puede atribuirse a la estabilidad de los enlaces A.Q.-M.

7. CONCLUSIONES

1. Hemos desarrollado una estrategia experimental única, aplicable al uso de cinco agentes quelantes para estabilizar Ti y Zr.
2. Mediante técnicas espectroscópicas determinamos que los A.Q. efectivamente estabilizan al Ti y al Zr durante la polimerización en un sol cuyo principal componente en proporción molar es Si.
3. La estrategia experimental desarrollada nos permitió polimerizar simultáneamente especies de Si, Ti y Zr. Esto se demostró con la formación de enlaces estables Si-O-Ti y Si-O-Zr en los soles, xerogeles y óxidos calcinados a 900 °C.
4. La estructura molecular de los A.Q. es determinante en la estabilidad de los soles. Esto se reflejó en la evolución espectroscópica (UV-Vis, RMN de ^{29}Si y FTIR) con respecto al tiempo y en los tiempos de gelación.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. J. Mendez-Vivar and C.J. Brinker, "Chemical strategies for the preparation of amorphous zirconia-silica membranes", Proc. Third Intl. Conf. Inorg. Membr. Worcester, Massachusetts, 1994. Ed. Y.H. Ma, 557-560.
- [2]. J. Mendez-Vivar and C.J. Brinker, "Development of two new approaches for preparation of zirconium silicate systems at low temperature", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2(1994) 393-397.
- [3]. J. Mendez-Vivar, R. Mendoza-Serna, J. Gomez-Lara and R. Gaviño, "Spectroscopic study of SiO_2 - TiO_2 sols prepared using stabilizing agents", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8(1997) 235-241.
- [4]. J. Mendez-Vivar, R. Mendoza-Serna, P. Bosh, V.H. Lara and C.J. Brinker, "Preparation and characterization of Si-Ti polymeric systems suitable for gas separation membranes", Proc. Fourth Intl. Conf. Inorg. Membr. Gatlinburg, Tennessee, 1996. Ed. D.E. Fain, 30-37.
- [5]. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, "Chemical Modification of Alkoxide Precursors", Journal of Non-Crystalline Solids, 100 (1988) 65-76.
- [6]. J.B. Miller and E.I. Kó, "Acidic Properties of Silica-Containing Mixed Oxide Aerogels: Preparation and Characterization of Zirconia-Silica and Comparison to Titania-Silica", Journal of Catalysis, 159, 58-68 (1996), article No. 0064.
- [7]. C.J. Brinker, G.W. Scherer, "Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, Inc., 1990, p. 841.
- [8]. C.F. Bell, "Quelación de Metales. Principios y Aplicaciones", Ed. El Manual Moderno, S.A. p. 1, 1980.
- [9]. J. Méndez-Vivar, R. Mendoza-Serna, C.J. Brinker, "Cálculo de distribución de carga eléctrica en alcóxidos de Zr, Ti y Si empleando el Método de Carga Parcial", Publicado en: Programa y Resúmenes, Coloquio Lavoisier entre Europa y América: Las Ciencias Químicas y Biológicas 200 Años Después, Junio de 1994, p. 36.
- [10]. Ref. [7]. p. 53.
- [11]. Ref. [7]. p. 3, 113.
- [12]. Ref. [8]. p. 13-15.
- [13]. D.R. Ulrich, "Prospects of Sol-Gel Processes", Journal of Non-Crystalline Solids, 100(1988) 174-193.
- [14]. J.D. Mackenzie, "Applications of the Sol-Gel Process", Journal of Non-Crystalline Solids, 100(1988) 162-168.
- [15]. L.C. Klein, "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fiber, Preforms, Electronics, and Special Shapes", Noyes Publications, 1988, p. 298-299.
- [16]. I.M. Miranda Salvado, C.J. Serna, J.M. Fernandez Navarro, " ZrO_2 - SiO_2 Materials Prepared by Sol-Gel", Journal of Non-Crystalline Solids, 100(1988) 330-338.
- [17]. S.K. Saha and P. Pramanik, "Aqueous sol-gel synthesis of powders in the ZrO_2 - SiO_2 system using zirconium formate and tetraethoxysilane", Journal of Non-Crystalline Solids, 159(1993) 31-37.
-

- [18]. P.J. Dirken, R. Dupree and M.E. Smith, "Structural Role of Zirconium in $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ Gels: Evidence from ^{17}O NMR", Journal of Materials Chemistry Communications, 1995, 5(8), 1261-1263.
- [19]. Ref. [7] pag. 226.
- [20]. W. Beier, A.A. Göktas, and G.H. Frischat, "Preparation of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ", Journal of the American Ceramic Society, 69 [7] C-148-C-150 (1986).
- [21]. G. Yi and M. Sayer, "An Acetic Acid/Water Based Sol-Gel PZT Process I: Modification of Zr and Ti Alkoxide with Acetic Acid", Journal of Sol-Gel Science and Technology 6, 65-74 (1996).
- [22]. W. Beier, and G. H. Frischat, "Chemical Durability of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ Glass Films Made From Alkoxide Solutions", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Material Research Society, Pittsburgh, PA U.S.A., Vol. 121, 817-822, 1988.
- [23]. W. Beier, A.A. Göktas and G.H. Frischat, "Thin $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ Films from Alkoxide Solutions", Journal of Non-Crystalline Solids, 100 (1988) 531-537.
- [24]. Ch. Wies, K. Meise-Gresch, W. Müller-Warmuth, " ^{29}Si High Resolution NMR of the Sol-Gel Chemistry Forming $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ Glasses from Alkoxides", Ber. Bunsenges Phys. Chem. 92, 689-696 (1988).
- [25]. W. Beier, A.A. Göktas and G.H. Frischat, "Kinetics of Sol-Gel Glass Formation in the system $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ", Journal of Non-Crystalline Solids, 121 (1990) 163-166.
- [26]. U. Wellbrock, W. Beier and G.H. Frischat, "Preparation of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ gel glasses and coatings by means of modified alkoxide solutions", Journal of Non-Crystalline Solids, 147&148 (1992) 350-355.
- [27]. C.N.R. Rao, "Espectroscopía ultravioleta y visible", Editorial Alhambra, S.A., Primera edición española, 1970, p. 19.
- [28]. R.T. Conley, "Espectroscopía Infrarroja", Editorial Alhambra, S.A., Primera edición española, 1979, p. 6-7.
- [29]. F.J. Baltá-Calleja and C.G. Vonk, "X-Ray Scattering of Synthetic Polymers", Polymer Science Library 8, Edited by A.D. Jenkins, Elsevier Science Publishing Company Inc., p. 1, 78.
- [30]. J.C. Llópiz Yurell, "Análisis Térmico", Editorial Pueblo y Educación, 1986, p. 29.
- [31]. Z. Congshen, H. Lisong, G. Fuxi and J. Zhonghong, "Low Temperature Synthesis of $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ Glasses from $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ by the Sol-Gel Method", Journal of Non-Crystalline Solids, 63 (1984) 105-115.
- [32]. Ref. [7] p. 226.
- [33]. L.V. Castro,, "Desarrollo Experimental de Materiales Inorgánicos de Si-Ti-Zr", Tesis Licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, U.N.A.M., 1998.
- [34]. J. Méndez-Vivar, L. Valdez-Castro y R. Mendoza-Serna, "Polímeros de Si-Ti-Zr preparados mediante Hidrólisis-Condensación de Alcóxidos", Memorias XXXII Congreso Mexicano de Química, (1996), División Química de Polímeros, Vol. III, 21-23.
- [35]. J. Méndez-Vivar y R. Mendoza-Serna, "Estudio UV-Vis de la Evolución de Soles de Si-Ti durante la Polimerización", Memorias XXXII Congreso Mexicano de Química, (1996), División Química de Polímeros, Vol. III, 17-20.
- [36]. Ref. [7]. p. 57.
-

- [37]. J. Méndez-Vivar, R. Mendoza-Serna, P. Bosch, V.H. Lara, "Influence of isoeugenol as a Chelating agent on the structure of Si-Ti polymeric systems obtained from alkoxides", *Journal of Non-Crystalline Solids*, (1999), en prensa.
- [38]. J.D. Basil and C.C. Lin, "Chemistry of Multicomponent Alkoxide Precursors to Ultrastructure Processes", in: *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, ed. by J.F. Mackenzie and D.R. Ulrich, Wiley, NY 1988, p. 783-794.
- [39] M.N. Logan, S. Prabakar, C.J. Brinker, "Sol-Gel-Derived silica films with tailored Microstructures for applications requiring organic dyes", in: *Better Ceramics Through Chemistry VI*, A.K. Cheetham, C.J. Brinker, M.L. Mecartney, C. Sanchez (Eds.), vol. 346, MRS Pittsburgh, PA, 1994, p. 115-120.
- [40] R.J. Hook, "A ^{29}Si NMR study of the sol-gel polymerisation rates of substituted ethoxysilanes", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 195(1996) 1-15.
- [41]. C.J. Pouchert (Ed.), *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, III Ed., Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin USA, 1981. p. 246.
- [42]. R.T. Conley, "Espectroscopía Infrarroja", primera edición española, 1979, Editorial Alhambra, S.A. p. 99.
- [43]. T. López, J. Méndez, T. Zamudio and M. Villa, "Spectroscopic study of sol-gel silica doped with iron ions", *Materials, Chemistry and Physics*, 30(1992) 161-167.
- [44]. Ref. [49] p. 194.
- [45]. M. Pauthe, J. Phalippou, R. Corriu, D. Leclercq and A. Vioux, "Silica Xerogels Containing a Functional Group at Silicon", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 113(1989) 21-30.
- [46]. M. Beghi, P. Chiurlo, L. Costa, M. Palladino and M.F. Pirini, "Structural investigation of the silica-titania gel/glass transition", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145(1992) 175-179.
- [47]. Z. Zhan, H.C. Zeng, "A catalyst-free approach for sol-gel synthesis of highly mixed $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ oxides", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 243(1999) 26-38.
- [48]. Ref. [41] p. 662.
- [49]. Ref. [41] p. 239 y 252.
- [50]. A. Léaustic, F. Babonneau and J. Livage, "Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of Titanium Alkoxides $\text{Ti}(\text{OR})_4$ (OR= OPr^i , OEt) Modified by Acetylaceton. 2. From the Modified Precursors to the Colloids", *Chemistry of Materials* 1989, 1, 248-252.
- [51]. R. Mendoza-Serna, P. Bosch, J. Padilla, V.H. Lara, J. Méndez-Vivar, "Homogeneous Si-Ti and Si-Ti-Zr polymeric systems obtained from monomeric precursors", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 217(1997) 30-40.
- [52]. Ref. [42] p. 119.
- [53]. Ref. [41] p. 909 y 912.
- [54]. Ref. [41] p. 415.
- [55]. Ref. [42] p. 152.
- [56]. C. Barglik-Chory, U. Schubert, "Organically Substituted Titanium Alkoxides with Unsaturated Organic Groups", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 5, 135-142 (1995).
- [57]. K. Nakanishi, P.H. Solomon, "Infrared Absorption Spectroscopy", Second Edition, Holden-Day, Inc. 1977, p. 24.
-

- [58]. Ref. [7] p. 597.
- [59]. Ref. [7] p. 581.
- [60]. Ref. [7] p. 186.
- [61]. W.C. La Course, and S. Kim, S., "Sol-Gel Processes for Fibers and Films of Multicomponent Material", Ceramic Engineering and Science Proceedings, 8, 1128-1134(1987).
- [62]. A. Léaustic, F. Babonneau and J. Livage, "Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of Titanium Alkoxides $Ti(OR)_4$ ($OR = OPr^i, OEt$) Modified by Acetylacetone. 1. Study of the Alkoxide Modification", Chemistry of Materials 1989, 1, 240-247.
- [63]. J. Livage and M. Henry, "A predictive Model for Inorganic Polymerization Reactions", Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, Ed. by J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, 1988, John Wiley & Sons Inc. 183-195.
- [64]. F. Babonneau, " ^{29}Si , ^{17}O Liquid NMR and ^{29}Si -MAS NMR Characterization of Siloxane-Oxide Materials, $[(CH_3)_2SiO/TiO_2, (CH_3)_2SiO/ZrO_2]$ ", in: Better Ceramics Through Chemistry VI, A.K. Cheetham, C.J. Brinker, M.L. Mecartney, C. Sanchez (Eds.), vol. 346, MRS Pittsburgh, PA, 1994, p. 949-960.
- [65]. P.J. Dirken, R. Dupree and M.E. Smith, "Structural Role of Zirconium in SiO_2 - ZrO_2 Gels: Evidence from ^{17}O NMR", Journal of Material Chemistry, 1995, 5(8), 1261-1263.