

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica



**MATERIALES POROSOS PERIÓDICOS MOLDEADOS
CON PARTÍCULAS POLIMÉRICAS**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR POR**

María del Carmen Carbajo Moreno

Bajo la dirección de los Doctores:
M^a José Torralbo Fernández
Eduardo Enciso Rodríguez

Madrid, 2004

ISBN: 84-669-2660-7

Deseo agradecer profundamente a la Dra. M^a José Torralvo Fernández y al Dr. Eduardo Enciso Rodríguez, directores de este trabajo, por su ayuda constante y su estímulo continuo en la realización del mismo, así como por la formación desinteresada brindada durante estos años.

Mi agradecimiento al Departamento de Química Inorgánica donde se ha realizado la mayor parte de este trabajo y a su Director D. José María González Calbet. Gracias también a Dña. M^a Felisa Perpiñan por su disponibilidad y su ayuda siempre que se la he pedido.

Gracias a la Universidad Complutense de Madrid por el soporte económico (proyecto PR269/98-9198) y al Ministerio de Ciencia y Tecnología (proyecto PB 98/0673-C02-02) por la ayuda a través de una beca F.P.I..

Este trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda de los servicios generales de Investigación de la UCM (CAIS, Taller Mecánico, Biblioteca, etc.), del Departamento de Química Física I, y del apoyo que nos han dado los siguientes laboratorios del mismo: Laboratorio de Equilibrios de Fase y Fluidos Supercríticos, cuyo responsable es el profesor D. Juan A. Rodríguez Renuncio, del Laboratorio de Laseres, cuyo responsable es el profesor D. Angel González Ureña, y del Laboratorio de Cristales Líquidos, cuyo responsable es el profesor José A. Rodríguez Cheda, y en donde han sido realizadas una parte importante de las medidas de las temperaturas de transición vítrea de nuestros polímeros, con la ayuda de D. Francisco Javier Martínez.

Agradezco al Centro de Microscopía Electrónica de la UCM por la asistencia técnica prestada durante estos años. Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a D. Alfonso Rodríguez, a D. Adrián Gómez por su inestimable ayuda y por la obtención de las maravillosas fotos sin las cuales no hubiera sido posible este trabajo.

Agradecemos al grupo de Física de Fluidos y Biocoloides de la Universidad de Granada por permitirnos la caracterización de la carga de nuestras partículas poliméricas, y al profesor D. José Callejas Fernández y sus colaboradores por las discusiones y aclaraciones relacionadas con la fenomenología electrocinética de nuestras suspensiones.

Gracias también a los Profesores Miguel Angel Alario, Emilio Morán, Regino Sáez, Carlos Otero y Carmen Parada y a los Doctores Dra. Josefa Isasi y Dr. Julio Romero.

No puedo olvidarme de Carolina, Esther y Leticia a las que quiero dar las gracias por su ayuda y compañía en diferentes etapas de este trabajo.

A mis compañeros, David, Esteban, Enrique, Nebil, Climent, Charo, por los buenos momentos pasados tanto en las horas de trabajo como en nuestras "parties" que espero continúen.

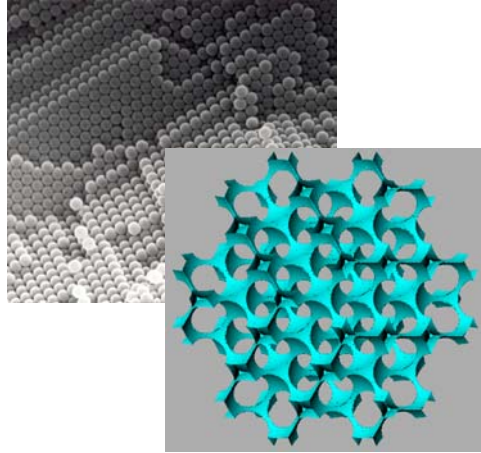
A Ana, quisiera darle especialmente las gracias por ser mi paño de lágrimas y aguantar todas mis quejas durante estos años pero también por las risas compartidas.

A mi familia, mis padres y hermanas por estar siempre ahí para lo bueno y lo malo.

Por último quisiera dar las gracias a todos aquellos que de alguna manera han contribuido a la realización de este trabajo ya sea en el aspecto científico como en el personal.

	Pág.
1. Introducción.....	1
2. Aspectos teóricos, métodos y técnicas de caracterización.....	14
2.1. Síntesis de partículas poliméricas.....	15
2.1.1. Síntesis de polímeros. Tipos de reacciones.....	15
2.1.2. Reacciones de copolimerización.....	19
2.1.3. Métodos de polimerización.....	20
2.2. Polimerización en emulsión libre de surfactantes.....	22
2.3. Ordenamiento de partículas poliméricas.....	27
2.4. Mineralización de los moldes. Métodos de mineralización.....	31
2.5. Procesos sol-gel.....	31
2.5.1. Procesos sol-gel en medio acuoso.....	33
2.5.2. Procesos sol-gel en medio alcohólico.....	36
2.6. Eliminación de los moldes.....	39
2.7. Técnicas de caracterización.....	40
2.7.1. Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión	40
2.7.2. Calorimetría Diferencial de Barrido, Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial.....	41
2.7.3. Espectroscopía Infrarroja.....	41
2.7.4 Análisis potenciométrico y conductimétrico.....	41
2.7.5. Medidas de movilidad.....	42
2.7.6 Adsorción de gases a baja temperatura.....	42
2.8. Referencias.....	44
3. Ópalos de látex.....	48
3.1. Síntesis de las partículas de látex.....	49
3.2. Caracterización de las partículas.....	51
3.3. Preparación de los ópalos de látex.....	64
3.4. Caracterización de los empaquetamientos.....	64
3.4.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido y de transmisión.....	64
3.4.2. Caracterización mediante adsorción de gas.....	71

	Pág.
3.5. Discusión de los resultados.....	81
3.6. Conclusiones.....	87
3.7. Referencias.....	89
4. Preparación y caracterización de óxidos porosos periódicos.....	92
4.1. Preparación de estructuras macroporosas.....	93
4.1.1. Preparación de estructuras macroporosas de SiO ₂	95
4.1.2. Preparación de estructuras macroporosas de Al ₂ O ₃ , TiO ₂ y ZrO ₂	95
4.2. Caracterización de las estructuras macroporosas.....	97
4.2.1. Resultados obtenidos mediante SEM, TEM y SAED.....	97
4.2.2. Efecto de la composición del látex.....	103
4.2.3. Efecto de la concentración y de la naturaleza del disolvente.....	111
4.2.4. Efecto de un catalizador ácido, HCl.....	116
4.2.5. Caracterización mediante adsorción de gas.....	119
4.3. Factores que afectan al grado de mineralización.....	125
4.4. Estabilidad térmica de las estructuras porosas.....	133
4.5. Discusión de los resultados.....	151
4.6. Conclusiones.....	157
4.7. Referencias.....	159
5. Conclusiones generales.....	161



1. Introducción

Los sólidos porosos han recibido especial atención por parte de científicos de diferentes áreas debido a su capacidad para interactuar y retener átomos, iones o moléculas de su entorno, lo que les hace potencialmente útiles en todos los procesos en los que está implicada la interfase entre el sólido y una fase fluida, líquida o gas. A lo largo de los últimos 50 años se han desarrollado métodos de preparación, caracterización y procesado de este tipo de materiales y esto ha permitido su utilización en aplicaciones como procesos de separación y catálisis heterogénea entre otros. Actualmente, con el desarrollo de estrategias que permiten el diseño de sólidos con propiedades particulares, la posibilidad de controlar la porosidad ofrece nuevas perspectivas en la utilización de estructuras porosas.

La distribución de tamaños, forma y volumen de los poros está directamente relacionados con las propiedades de adsorción de los materiales porosos y, por tanto, con su capacidad y selectividad para desarrollar una determinada función. Además, la conectividad en la red de poros y la superficie accesible condicionan la difusión y la capacidad de adsorción o de funcionalización.

Los sólidos porosos se clasifican como materiales microporosos, aquellos con un diámetro de poro $<2\text{nm}$, mesoporosos, en los que el diámetro de poro está comprendido entre 2 y 50nm y macroporosos, que poseen poros con un diámetro $>50\text{nm}$ (1). Esta

clasificación está basada en la utilización de N_2 como adsorbato estándar, de forma que los valores límite de diámetros son relativos. En la figura 1.1, se muestran algunos ejemplos de materiales porosos y su rango de tamaños de poro característicos.

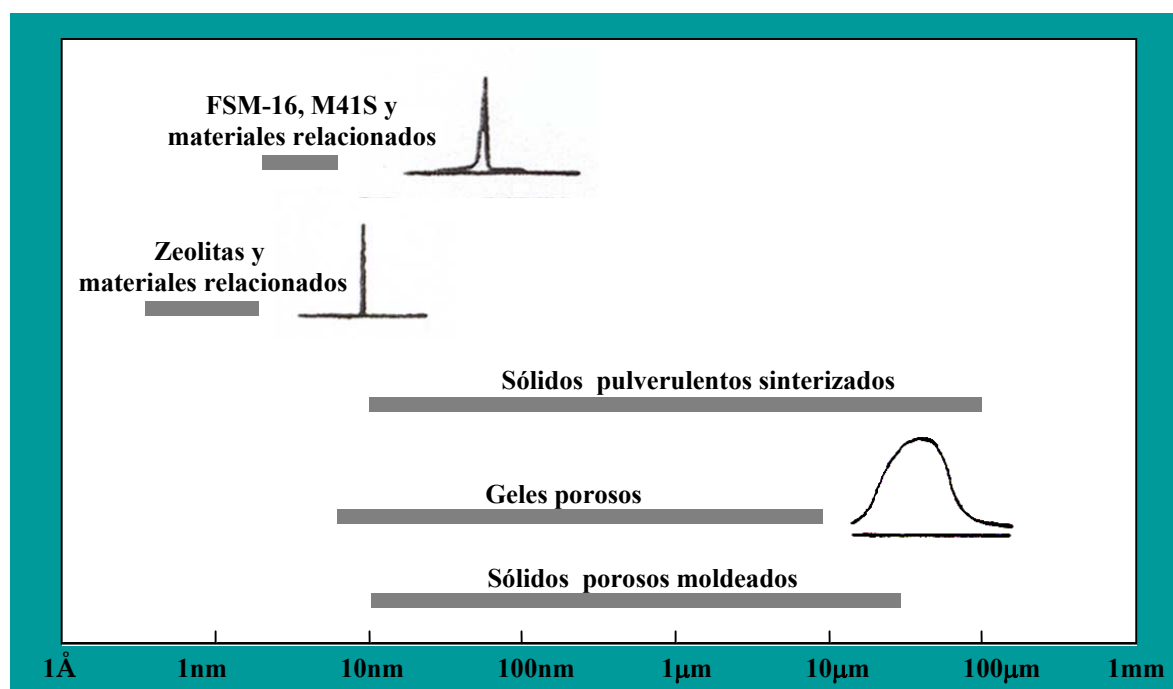


Figura 1.1. Rango de tamaños de poro característicos de materiales porosos (2).

Dentro de los materiales microporosos ocupa un lugar preferente la familia de las zeolitas, que poseen una estructura microporosa altamente regular, con tamaños de poros que varían entre ~ 0.3 y ~ 1 nm dependiendo del tipo estructural (3). Las aplicaciones de estos materiales son enormes. Se han empleado como adsorbentes (4, 5), como tamices moleculares (6-8) o catalizadores en diferentes procesos industriales (9-11), entre otras aplicaciones. Una aplicación reciente que se está investigando es el uso de membranas zeolíticas en dispositivos optoelectrónicos (12). Las importantes propiedades y aplicaciones de estos materiales justifican el trabajo de investigación desarrollado acerca de métodos de síntesis que permiten preparar materiales zeolíticos con diferente composición y estructura (13-17).

A pesar del gran esfuerzo dedicado al estudio de las zeolitas y materiales relacionados, la accesibilidad de los poros, limitada a moléculas pequeñas, limita también

sus aplicaciones lo que hizo necesario dirigir la investigación hacia la obtención de materiales similares pero con poros de mayor diámetro. El primer éxito en ese sentido fue la síntesis de la MCM41, realizada por Beck (científico de la Mobil Oil Company) y su grupo (18), y esto abrió el camino a la síntesis de un gran número de materiales mesoporosos con diferente tamaño de poro y composición (19-31). Estos materiales mesoporosos presentan importantes aplicaciones en catálisis (32, 33), como adsorbentes (34) y en procesos de separación por cromatografía líquida (35, 36).

La capacidad de diseñar materiales porosos ordenados con un determinado tamaño de poro ha sido uno de los grandes logros en lo que se refiere al control de la microestructura de los materiales porosos (9). La posibilidad de manipular el tamaño y la forma de los poros debe permitir el control del flujo de un fluido si el material se utiliza como membrana de separación, o el control de la difusión tanto de reactivos como de productos en procesos catalíticos. Además, las aplicaciones en el campo de la catálisis se podrían extender en la medida en que se pueda mejorar la funcionalización de las paredes de los poros (37-40).

Los materiales macroporosos (diámetro $>50\text{nm}$) son particularmente interesantes debido a sus propiedades de transporte. Este tipo de materiales tienen potenciales aplicaciones como membranas en procesos de adsorción, separación, difusión o filtración (41, 42) ya que se deben poder conseguir flujos óptimos y la difusión no debe ser un factor limitante del proceso. Pueden tener también interesantes aplicaciones en el campo de los materiales fotónicos (43-45) o en procesos catalíticos en los que estén implicadas especies de elevado peso molecular (46). Además, la flexibilidad para poder elegir diferentes composiciones de la estructura porosa, debe permitir el desarrollo de materiales con nuevas propiedades eléctricas, térmicas, ópticas o magnéticas adecuadas a aplicaciones concretas (39, 47, 48). En este sentido, se están desarrollando materiales macroporosos periódicos con alta área superficial para su aplicación en baterías (49). Por otra parte, matrices de silica macroporosa se han funcionalizado con iones lantánidos para su utilización en procesos de fotoluminiscencia (50).

Los principales métodos de síntesis de materiales meso y macroporosos son métodos de moldeado por réplica, que utilizan como plantillas moléculas de surfactante

(13, 51), dendrímeros (52-54), copolímeros de bloque (55, 56), especies biológicas como proteínas y otras especies supramoleculares (29), gotas en una emulsión (57, 58) u ordenamientos de partículas coloidales (44, 59-64) (figura 1.2).

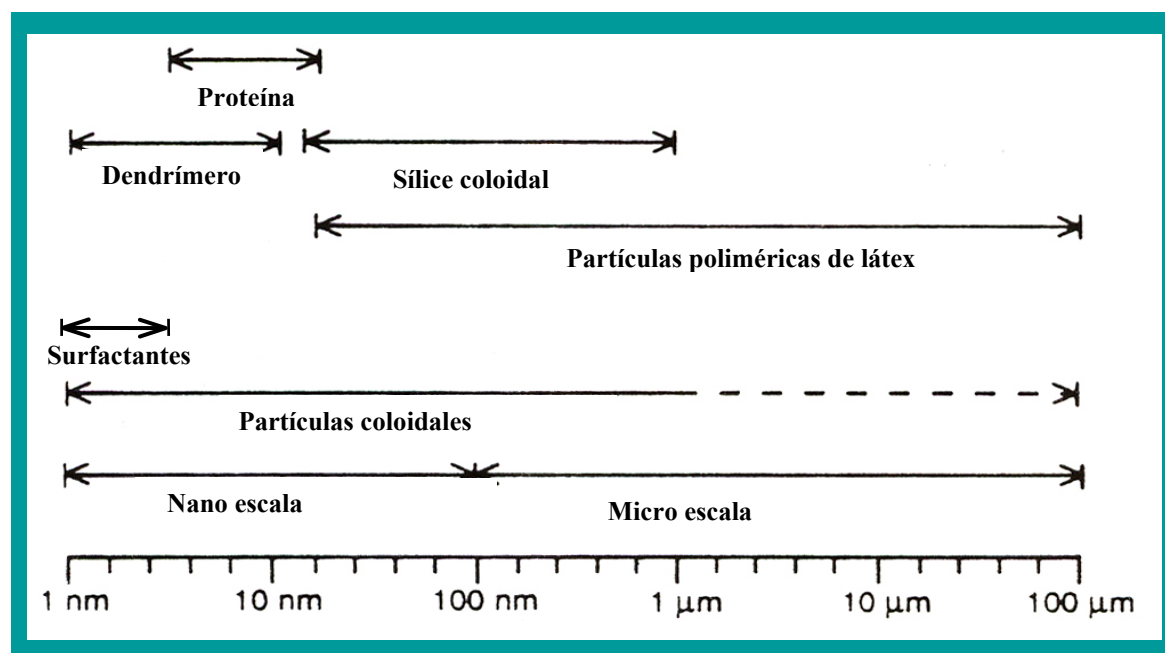


Figura 1.2. Dimensiones características de sistemas coloidales (62).

El empaquetamiento de partículas coloidales puede por sí mismo dar lugar a estructuras ordenadas en el rango de los nanómetros que pueden tener aplicaciones como elementos ópticos (65), biosensores (66), dispositivos para el almacenamiento de información (67) o microelectrónicos (68). Además, los canales que se forman pueden servir como vías de difusión o de separación en diferentes procesos (69). Para obtener empaquetamientos de este tipo se han empleado partículas de diferente composición, pero las más frecuentemente utilizadas han sido partículas poliméricas de látex.

Por otra parte, mediante moldeado por réplica utilizando ordenamientos de partículas de látex como plantillas, se han podido preparar materiales macroporosos periódicos de diferente composición incluyendo óxidos inorgánicos (61, 62, 64, 70-76) calcogenuros metálicos (61, 62, 77), carbones (61, 62, 78), metales (61, 62, 79, 80) y polímeros (61, 62, 81, 82).

El método de moldeado se basa en la obtención de la réplica (ópalo invertido) de un cristal coloidal (ópalo) mediante la mineralización de los espacios interparticulares del ópalo que se utiliza como plantilla (figura 1.3).

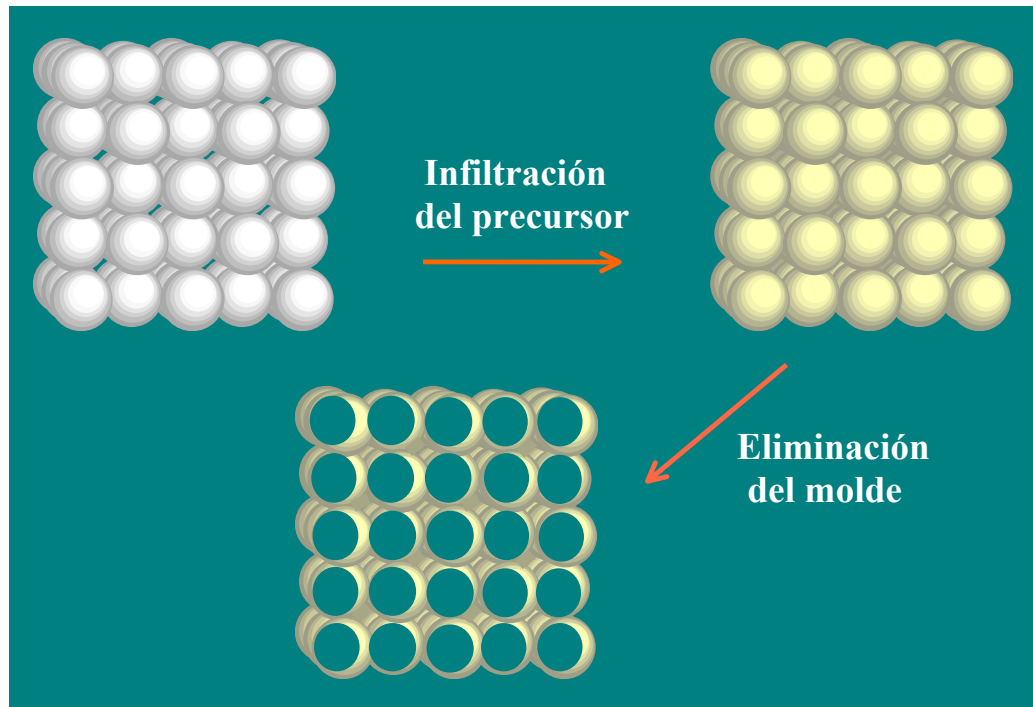


Figura 1.3. Etapas del proceso de moldeado por réplica

Se pueden preparar partículas monodispersas de látex en un amplio rango de tamaños lo que permite controlar el tamaño de los macroporos y, siempre que se pueda conseguir un adecuado grado de ordenamiento de las partículas en el ópalo, se puede controlar la periodicidad de la red porosa. Cristales coloidales con alto grado de orden se obtienen a partir de suspensiones de partículas mediante eliminación del disolvente en condiciones adecuadas. El ópalo invertido se obtiene infiltrando un precursor en los espacios interparticulares y eliminando el ópalo una vez que, a partir del precursor se ha formado el producto sólido (60, 83).

La calidad de las réplicas depende del grado de orden en el ópalo y de las condiciones de mineralización y eliminación del molde, de forma que estos factores afectan a la periodicidad y homogeneidad de las estructuras porosas.

Objetivos del trabajo.

La necesidad creciente de desarrollar nuevos materiales con propiedades diferenciadas requiere el control de la microestructura a escala nanométrica, ya que el tamaño aparece como un parámetro tan importante como la composición para conseguir nuevas propiedades. En este sentido, la facilidad de auto-ordenamiento de las partículas coloidales y la capacidad de las técnicas de moldeo para diseñar materiales porosos, ofrecen una vía útil para producir estructuras periódicas de alta porosidad con microestructura y composición controladas. Teniendo en cuenta los antecedentes en lo que se refiere al diseño de sólidos porosos y las posibilidades de su utilización en diferentes áreas, los objetivos de este trabajo se centran en la preparación de ordenamientos de partículas coloidales capaces de ser utilizados para moldear estructuras porosas periódicas. Los objetivos concretos se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Síntesis y caracterización de partículas de látex de diferente composición con bajo grado de polidispersidad y en un adecuado rango de tamaños.
- Preparación de ópalos de látex utilizando procedimientos con los que se pueda conseguir un buen grado de orden en una extensión suficiente (del orden de mm) y que permitan optimizar las condiciones para conseguir grandes cantidades de muestra. En este sentido, en un trabajo previo (84) que fue el inicio del que aquí se presenta, se investigaron diferentes métodos de empaquetamiento y se analizaron algunos de los factores que pueden contribuir a mejorar el grado de orden. Los resultados obtenidos en este estudio nos permitieron seleccionar procedimientos sencillos para preparar ópalos con buena calidad y en condiciones reproducibles.
- Ensayo de diferentes métodos que permitan optimizar las condiciones de infiltración de precursores inorgánicos en los ópalos de látex para mineralizar los espacios interparticulares y consolidar la estructura porosa del ópalo inverso.
- Preparación de estructuras porosas periódicas de diferente composición. Se han seleccionado óxidos metálicos, titanía y circonia, por el amplio rango de aplicaciones que se derivan de sus propiedades. El TiO_2 ha sido uno de los óxidos más estudiados por su importancia como catalizador o soporte así como por sus

propiedades ópticas. Por otra parte, el ZrO_2 es un sistema especialmente prometedor ya que presenta alta estabilidad térmica y se puede utilizar como conductor iónico, en su forma de alta temperatura, y como catalizador bifuncional. Además, el óxido de alta área puede ser estructura receptora para la preparación de un gran número de sólidos. Se decidió también la obtención de alúmina y sílica macroporosas como paso previo a la preparación de los óxidos metálicos de transición, ya que la menor reactividad de los precursores, sobre todo los de sílice, permiten controlar más fácilmente la síntesis y obtener la información necesaria para optimizar las condiciones de preparación de titania y circonia.

- Estudio de la influencia que factores como la composición del látex, el método de infiltración y las condiciones de síntesis puedan tener en la nanoestructura de los cerámicos^a.
- Estudio de la estabilidad térmica de las estructuras porosas. En este sentido sería deseable poder disponer de cerámicos porosos ordenados que pudieran ser utilizados en procesos que requieran alta temperatura. Sin embargo, durante el tratamiento térmico a temperaturas moderadas el crecimiento y soldadura de las partículas, en general, dan lugar a la degradación del ordenamiento de las redes periódicas y al colapso de la porosidad.

^a La preparación de estos materiales no requiere altas temperaturas. Sin embargo, son materiales inorgánicos no metálicos y en este sentido se utiliza el término "cerámico".

Referencias.

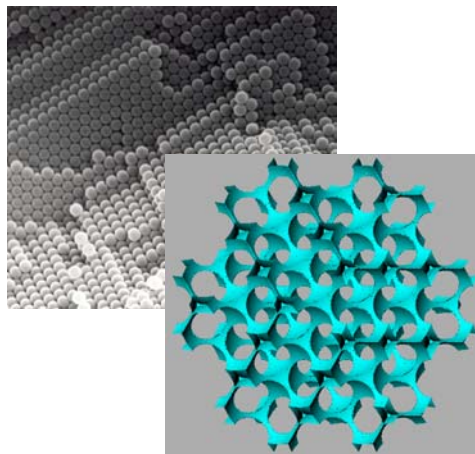
- (1) Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- (2) Takahashi, M., Fuji, M., *KONA*, **20**, 84 (2002).
- (3) Kallus, S., Condre, J.M., Hahn, A., Golemme, G., Algieri, C., Dieudonné, Ph., Timmins, P., Ramsay, J.D.F., *J. Mater. Chem.*, **12**, 3343 (2002).
- (4) Matsuda, T., Tsutsumi, K., Takahashi, H., *J. Colloid Interf. Sci.*, **77**, 238 (1980).
- (5) Gaffney, T., *Curr. Opi. Solid St. M.*, **1**, 69 (1996).
- (6) Davis, M.E., *Nature*, **417**, 812 (2002).
- (7) Vietze, V. Kraub, O., Laeri, F., *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4628 (1998).
- (8) Ihlein, G., Schüth, F., Krauss, O., Vietze, U., Laeri, F., *Adv. Mater.*, **10**, 1117 (1998).
- (9) Barton, T.J., Bull, L.M., Klemperer, W.G., Loy, D.A., McEnaney, B., Misono, M., Monson, P.A., Pez, G., Scherer, G.W., Vartuli, J.C., Yaghi, O.M., *Chem. Mater.*, **11**, 2633 (1999).
- (10) Corma, A., García, H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1381 (2000).
- (11) Sastre, G., Chica, A., Corma, A., *J. Catal.*, **195**, 227 (2000).
- (12) Cho, G., Lee, J.S., Glatzhofer, D.T., Funf, B.M., Yan, W.L., O'Rear, E.A., *Adv. Mater.*, **11**, 497 (1999).
- (13) Soler-Illia, G.J.A.A., Sanchez, C., Lebeau, B., Patarin, J., *Chem. Rev.*, **102**, 4093 (2002).
- (14) Bibby, D.M., Dale, M.P., *Nature*, **317**, 157 (1985).
- (15) Huo, Q., Xu, R., Li, S., Ma, Z., Thomas, J.M., Jones, R.H., Chippindale, A.M., *Chem. Commun.*, 875 (1992).
- (16) Althoff, R., Unger, K., Schüth, F., *Microporous Materials*, **2**, 557 (1994).
- (17) Davis, M.E., Lobo, R.F., *Chem. Mater.*, **4**, 756 (1992).
- (18) Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.W., Olsen, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.C., Higgins, J.B., Schlenker, J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- (19) Antochshuk, V., Jaroniec, M., *Chem. Comm.*, **2**, 373 (1999).

-
- (20) Yu, J., Feng, Z., Xu, L., Li, M., Xin, Q., Liu, Z., Li, C., *Chem. Mater.*, **13**, 994 (2001).
- (21) Matsumoto, A., Chem, H., Tsutsumi, K., Grün, M., Unger, K., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **32**, 55 (1999).
- (22) Ogawa, M., Ishikawa, H., Kikuchi, T., *J. Mater. Chem.*, **8**, 1783 (1998).
- (23) Chatterjee, M., Iwasaki, T., Onodera, Y., Nagase, T., Hayashi, H., Ebina, T., *Chem. Mater.*, **12**, 1654 (2000).
- (24) Corma, A., Corell, C., Pérez-Pariente, J., *Zeolites*, **15**, 2 (1995).
- (25) Kim, M.J., Ryoo, R., *Chem. Mater.*, **11**, 487 (1999).
- (26) Wang, S., Wu, D., Sun, Y., Zhong, B., *Mater. Res. Bull.*, **36**, 1717 (2001).
- (27) Corriu, R.J.P., Datas, L., Guari, Y., Mehdi, A., Reyé, C., Thieuleux, C., *Chem. Commun.*, 763 (2001).
- (28) Guo, X., Ding, W., Wang, X., Yan, Q., *Chem. Commun.*, 709 (2001).
- (29) Wei, Y., Xu, J., Dong, H., Dong, J.H., Qiu, K., Jansen-Varnum, S.A., *Chem. Mater.*, **11**, 2023 (1999).
- (30) Pacheco, G., Zhao, E., García, A., Sklyarov, A., Fripiat, J.J., *J. Mater. Chem.*, **8**, 219 (1998).
- (31) Pârvulescu, V.I., Bonnemann, H., Pârvulescu, V., Endruschat, U., Rufinska, A., Lehmann, C.W., Tesche, B., Poncelet, G., *Appl. Catal. A- Gen.*, **214**, 273 (2001).
- (32) Corma, A., Martínez, A., Martínez-Soria, V., *J. Catal.*, **153**, 25 (1995).
- (33) Jungex, U., Jacobs, W., Voigt-Martin, I., Krutzsch, B., Schüth, F., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2283 (1995).
- (34) Schmidt, R., Stöcker, M., Hansen, E., Akporiaye, D., Ellestad, O.H., *Microporous Materials*, **3**, 443 (1995).
- (35) Grün, M., Kurganov, A.A., Schacht, S., Schüth, F., Unger, K.K., *J. Chromatogr. A*, **740**, 1 (1996).
- (36) Thoelen, C., Van de Walle, K., Vankelecom, I.F.J., Jacobs, P.J., *Chem. Commun.*, 1841 (1999).
- (37) Stein, A., Melde, B.J., Schroden, R.C., *Adv. Mater.*, **12**, 1403 (2000).
- (38) Lim, M.H., Stein, A., *Chem. Mater.*, **11**, 3285 (1999).

- (39) He, X., Antonelli, D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 214 (2002).
- (40) Mercier, L., Pinnavaia, T.J., *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2749 (1998).
- (41) Gates, B., Yin, Y.N., *Chem. Mater.*, **11**, 2827 (1999).
- (42) Wei, Y., Fan, M.L., Jiang, S.X., Yang, B.H., Chen, L.R., *Anal. Lett.*, **31**(9), 1487 (1998).
- (43) Rogach, A., Susha, A., Caruso, F., Sukhorukov, G., Kornowski, A., Kershaw, S., Möhwald, H., Eychmüller, A., Weller, H., *Adv. Mater.*, **12**, 333 (2000).
- (44) Blanco, A., Chomski, E., Grabtchak, S., Ibisate, M., John, S., Leonard, S.W., Lopez, C., Meseguer, F., Miguez, H., Mondia, J.P., Ozin, G.A., Toader, O., Van Driel, H.M., *Nature*, **405**, 437 (2000).
- (45) Wijnhoven, J.E.G.J., Vos, W.L., *Science*, **281**, 802 (1998).
- (46) Matsushita, S.I., Miwa, T., Tryk, D.A., Fujishima, A., *Langmuir*, **14**, 6441 (1997).
- (47) Lanata, M., Cherchi, M., Zappettini, A., Pietralunga, S.M., Martinelli, M., *Opt. Mater.*, **17**, 11 (2001).
- (48) Turner, M.E., Trentler, T.J., Colvin, V.L., *Adv. Mater.*, **13** (3), 180 (2001).
- (49) Sakamoto, J.S., Dunn, B., *J. Mater. Chem.*, **12**, 2859 (2002).
- (50) Sigoli, F.A., Brito, H.F., Jafelicci, M., Davolos, M.R., *Int. J. Inorg. Mater.*, **3**, 755 (2001).
- (51) Raman, N.K., Anderson, M.T., Brinker, C.J., *Chem. Mater.*, **8**, 1682 (1996).
- (52) Galliot, C., Larré, C., Caminade, A.M., Majoral, J.P., *Science*, **277**, 1981 (1997).
- (53) Issberner, J., Moors, R., Vögtle, F., *Angew. Chem. Int. Ed. Chem. News*, **33**, 413 (1994).
- (54) Fréchet, J.M.J., *Science*, **263**, 1710 (1994).
- (55) Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S., *Nature*, **359**, 710 (1992).
- (56) Yang, P., Zhao, D., Margolese, D.I., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., *Chem. Mater.*, **11**, 2813 (1999).
- (57) Imhof, A., Pine, D.J., *Adv. Mater.*, **10**, 697 (1998).
- (58) Imhoff, A., Pine, D.J., *Nature*, **389**, 948 (1997).
- (59) Antonietti, M., Berton, B., Göltner, C., Hentze, H.P., *Adv. Mater.*, **10**, 154 (1998).

- (60) Velev, O.D., Lenhoff, A.M., *Curr. Opin. Colloid In.*, **5**, 56 (2000).
- (61) Velev, O.D., Kaler, W.W., *Adv. Mater.*, **12**, 531 (2000).
- (62) Xia, Y., Gates, B., Yin, Y., Lu, Y., *Adv. Mater.*, **12**, 693 (2000).
- (63) Yang, P., Deng, T., Zhao, D., Feng, P., Pine, D., Chmelka, B.F., Whitesides, G.M., Stucky, G.D., *Science*, **282**, 2244 (1998).
- (64) Sasahara, K., Hyodo, T., Shimizu, Y., Egashira, M., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 1961 (2004).
- (65) Mi, P., Dong, P., Cheng, B., Li, X., Zhang, C., *Adv. Mater.*, **13** (6), 437 (2001).
- (66) Velev, O.D., Kaler, E.W., *Langmuir*, **25**(11), 3693 (1999).
- (67) Sun, S., Murray, B., Weller, D., Folks, L., Moser, A., *Science*, **287**, 1989 (2000).
- (68) Hayashi, S., Kumamoto, Y., Suzuki, T., Hirai, T., *J. Colloid Interface Sci.*, **144**, 538 (1991).
- (69) Jons, S., Ries, P., McDonald, C.J., *J. Membr. Sci.*, **41**, 55 (1989).
- (70) Carbajo, M.C., Gómez, A., Torralvo, M.J. Enciso, E., *J. Mater. Chem.*, **12**, 2740 (2002).
- (71) Carbajo, M.C., Lopez, C., Gómez, A., Torralvo, M.J., Enciso, E., *J. Mater. Chem.*, **13** 2311 (2003).
- (72) Schrodin, R.C., Al-Daous, M., Sokolov, S., Melde, B.J., Lytle, J.C., Stein, A., Carbajo, M.C., Torralvo, M.J., Enciso, E., *J. Mater. Chem.*, **12**, 3261 (2002).
- (73) Khramov, A.N., Collinson, M.M., *Chem. Commun.*, 767 (2001).
- (74) Holland, B.T., Blandford, C.F., Do, T., Stein, A., *Chem. Mater.*, **11**, 795 (1999).
- (75) Velev, O.D., Jede, T.A., Lobo, R.F., Lenhoff, A.M., *Chem. Mater.*, **10**, 3597 (1998).
- (76) Holland, B.T., Blandford, C.F., Stein, A., *Science*, **281**, 538 (1998).
- (77) Vlasov, Y.A., Yao, N., Norris, D.J., *Adv. Mater.*, **11**, 165 (1999).
- (78) Zakhidov, A.A., Baughman, R.H., Iqbal, A., Cul, C., Khayrullin, I., Dantas, S.O., Marti, J., Ralchenko, V.G., *Science*, **282**, 897 (1998).
- (79) Kulinowski, K.M., Jiang, P., Vaswani, H., Colvin, V.L., *Adv. Mater.*, **12**(11), 833 (2000).
- (80) Luo, Q., Liu, A., Li, L., Xie, S., Kong, J., Zhao, D., *Adv. Mater.*, **13**, 286 (2001).

- (81) Stenzel-Rosenbaum, M.H., Davis, T.P., Fane, A.G., Chen, V., *Adv. Mater.*, **40**(18), 3428 (2001).
- (82) Park, S.H., Xia, Y.N., *Chem. Mater.*, **10**, 1745 (1998).
- (83) Stein, A., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **44-45**, 227 (2001).
- (84) Carbajo, M.C., *Diploma de Estudios Avanzados*, Universidad Complutense de Madrid, Junio 2002.



2. Aspectos teóricos, métodos y técnicas de caracterización

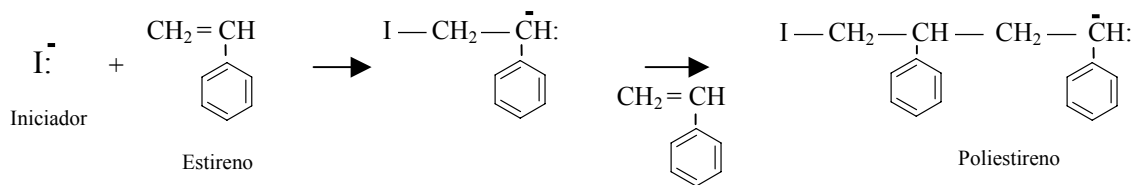
- 2.1. Síntesis de partículas poliméricas.
 - 2.2. Polimerización en emulsión libre de surfactantes.
 - 2.3. Ordenamiento de partículas poliméricas.
 - 2.4. Mineralización de los moldes. Métodos de mineralización.
 - 2.5. Proceso sol-gel.
 - 2.6. Eliminación de los moldes.
 - 2.7. Técnicas de caracterización.
 - 2.7.1. Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión .
 - 2.7.2. Calorimetría Diferencial de Barrido, Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial.
 - 2.7.3. Espectroscopía Infrarroja.
 - 2.7.4. Análisis potenciométrico y conductimétrico.
 - 2.7.5. Medidas de movilidad.
 - 2.7.6. Adsorción de gases a baja temperatura.
 - 2.8. Referencias.
-

2.1. Síntesis de partículas poliméricas

2.1.1 Síntesis de polímeros. Tipos de reacciones (1, 2).

El proceso por el que se unen distintos monómeros para formar una macromolécula se denomina *reacción de polimerización*. En 1929, Carothers clasificó las reacciones de polimerización en dos grupos: *reacciones de adición* y *reacciones de condensación*. En la polimerización por adición, las moléculas de monómero pasan a formar parte del polímero mientras que en la polimerización por condensación, parte de la molécula de monómero se pierde cuando se forma el polímero.

En 1953, Flory estableció una nueva clasificación distinguiendo entre *polimerización en cadena* y *polimerización por etapas*. La polimerización por etapas se produce entre monómeros que poseen dos o más grupos funcionales que pueden reaccionar entre sí a través de reacciones químicas formando enlaces covalentes que unen unas moléculas con otras. En lugar de incorporar únicamente monómeros, pueden intervenir en el proceso tanto monómeros como dímeros, trímeros etc. Aunque en principio las reacciones por etapas son reacciones de condensación, hay reacciones por crecimiento en etapas que no dan lugar a subproductos por lo que serían reacciones de adición. La polimerización en cadena ocurre por ruptura de un doble enlace o por apertura de un ciclo o anillo y la incorporación sucesiva de moléculas de monómero para formar el polímero. Para iniciar la reacción, suele ser necesaria una pequeña cantidad de moléculas de otras especies llamadas *iniciadores*. Un ejemplo de este tipo de reacciones es la polimerización del estireno:



Estas reacciones se pueden considerar de adición aunque en ocasiones dan lugar a subproductos como en las reacciones de condensación. Las principales características de las reacciones en cadena se pueden resumir en los siguientes puntos:

- El crecimiento solo se produce por adición de monómero al extremo de una cadena activa.

- La polimerización incluye al menos dos procesos cinéticos.
- La concentración de monómero disminuye progresivamente durante la reacción.
- La velocidad de reacción aumenta con el tiempo hasta alcanzar un valor máximo.
- El polímero se empieza a formar inmediatamente.
- El peso molecular y el rendimiento dependen de los detalles del mecanismo.
- Normalmente, pero no siempre, la composición química porcentual del polímero es igual que la del monómero que lo origina.

Además de las reacciones de polimerización por etapas y en cadena, una tercera vía para obtener nuevos polímeros es a través de la modificación de otros ya existentes.

Mecanismos de reacciones de polimerización en cadena

Hay diferentes tipos de polimerización en cadena, pero el más frecuente se basa en la apertura del doble enlace C=C. Este tipo de polimerización tiene lugar por la interacción del doble enlace con otras especies químicas de tal forma que se crea un nuevo enlace y una especie reactiva. Una polimerización en cadena consta de tres etapas bien diferenciadas e independientes: iniciación, propagación y terminación.

En la etapa de iniciación se forman las especies activas de los reaccionantes. La iniciación se puede llevar a cabo mediante calor, agentes químicos (iniciadores), por radiación (ultravioleta y rayos γ) o a través de catalizadores organometálicos de metales de transición (catalizadores Ziegler-Natta). En esta etapa, se produce la ruptura del doble enlace que puede ser homolítica, formándose radicales libres que serán las especies activas propagadoras, o por el contrario, puede producirse una ruptura heterolítica del enlace que dará lugar a la formación de una especie iónica (catiónica o aniónica) activa. En función del iniciador utilizado, la reacción de polimerización puede ser radicalica, catiónica o aniónica. No obstante, el que la reacción realmente tenga lugar está determinado por los sustituyentes del monómero que estabilizan en mayor o menor medida la especie propagadora. El poliestireno puede obtenerse por cualquiera de las tres vías, radicalica, catiónica o aniónica, sin embargo, otros polímeros sólo pueden obtenerse por alguna de ellas. En el caso de que el iniciador sea un catalizador organometálico (de Ziegler-Natta) la reacción transcurre por

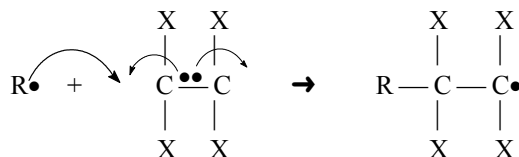
un mecanismo que se denomina *polimerización por coordinación* que tiene unas características especiales.

Durante la propagación, la especie reactiva incorpora sucesivamente moléculas de monómero formando la cadena polimérica, repitiendo una y otra vez los mismos procesos elementales. Por último, en la etapa de terminación el centro activo o propagador pierde su actividad. La terminación más simple se produce cuando el monómero se consume completamente, pero esto es inusual porque generalmente hay reacciones colaterales que destruyen el grupo funcional del final de la cadena durante la reacción.

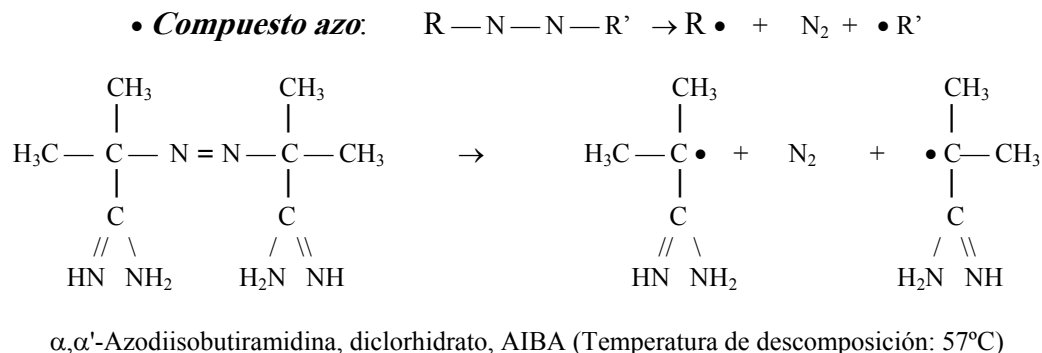
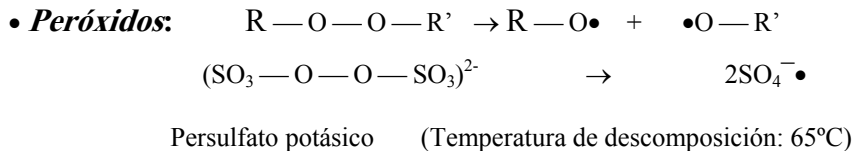
Polimerización en cadena por radicales libres en medio homogéneo

Es el método más usado con los monómeros vinílicos y diénicos. En este tipo de reacción, las especies activas son radicales libres, la mayoría de los cuales son tan poco estables que es necesario generarlos "in situ". Una vez formado el radical, se inicia la reacción al romperse el enlace π del doble enlace $C=C$:

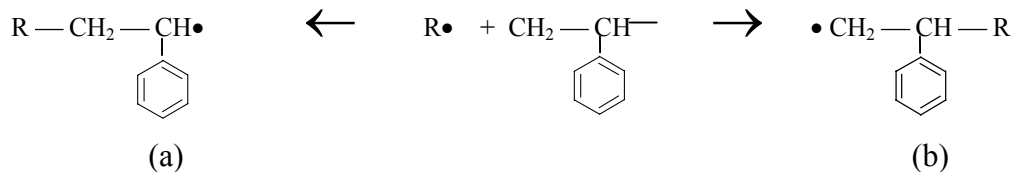
• *Iniciación.*



Los sustituyentes X deben ser grupos que estabilicen la especie intermedia. Cualquier sustituyente estabiliza un radical libre, pero aquellos que proporcionan una estabilización por resonancia como ésteres o anillos bencénicos tienen un mayor efecto. La formación de radicales libres a partir de un iniciador puede ser provocada por calor, radiación ó reacciones rédox. El propio monómero también puede actuar como iniciador y dar lugar a radicales libres mediante radiación electromagnética o por activación térmica. El proceso más utilizado es la descomposición térmica de iniciadores y los iniciadores más comunes son compuestos peróxido y azo, eligiéndose uno u otro dependiendo del rango de temperatura. Algunos de los iniciadores más usados son el peróxido de benzoilo y el azo-bis-isobutironitrilo (solubles en disolventes orgánicos), persulfatos inorgánicos como el persulfato potásico y H_2O_2 (solubles en agua).



En la polimerización por radicales libres el ataque del radical al monómero puede producirse en cualquiera de los dos átomos de carbono que forman el doble enlace. Por ejemplo, en el estireno existen dos posibilidades:



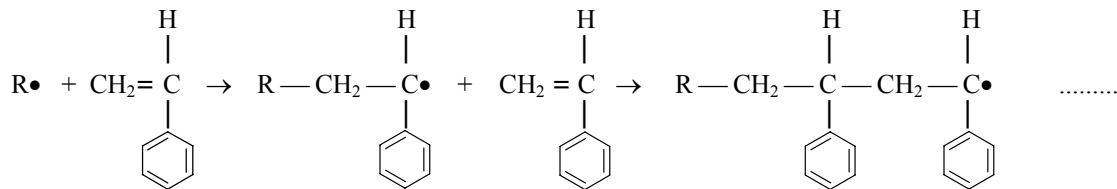
La opción (a) es la que predomina por dos razones:

- Impedimento estérico. El grupo CH₂ supone menor impedimento que el grupo CH unido al anillo para la entrada del iniciador.
- Estabilización de la especie intermedia por resonancia. La estabilización por resonancia que ocurre cuando el sustituyente tiene dobles enlaces que se pueden conjugar con el radical del final de la cadena es más fácil en la especie (a) que en la (b).

• **Propagación**

Una vez formado el radical, éste ataca a la molécula de monómero formando una nueva especie radicalica que va incorporando sucesivamente nuevas moléculas de monómero durante la etapa de propagación. Iniciada la reacción, la etapa de propagación es

muy rápida y cuanto menos estable es el radical propagador, más rápida es la propagación. Ésta continúa hasta que la especie propagadora se desactiva en la reacción de terminación.



• **Terminación**

Esta etapa se produce fundamentalmente por reacciones de dismutación o desproporción y por reacciones de combinación o apareamiento. En ambos casos, dos cadenas se encuentran e interaccionan de forma muy rápida y lo que evita que estas reacciones controlen el proceso es que hay pocos radicales y es difícil que se encuentren.

2.1.2. Reacciones de copolimerización (1, 2).

La *copolimerización* es una reacción de polimerización en la que intervienen dos o más monómeros diferentes, y el producto obtenido se denomina *copolímero*. Las propiedades de un copolímero pueden ser combinación de las propiedades de los homopolímeros correspondientes, o nuevas y diferentes, y dependen de los monómeros utilizados en la síntesis y de la proporción y localización de los mismos en el producto final. Existen varias posibilidades en lo que se refiere a la disposición de los monómeros:

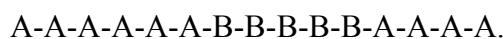
- Los monómeros se pueden disponer de forma aleatoria, entrando al azar en el copolímero. Se tiene entonces un *copolímero al azar*,



- Pueden situarse de forma alterna, con lo que se tiene un *copolímero alternante*,



- Una tercera posibilidad consiste en que el copolímero esté formado por una secuencia de uno de los monómeros seguido de una secuencia del otro monómero, obteniéndose un *copolímero de bloque*.



polímero es soluble en el monómero o en disolventes adecuados introducidos en el medio de reacción. Entre este tipo de reacciones se encuentran la *polimerización en bloque o masa*, en la que se emplea el monómero sin disolver como medio de reacción, al que se añade el iniciador, o la *polimerización en disolución*, en la que el monómero se disuelve en un disolvente adecuado (2). El primer procedimiento tiene las ventajas de que es sencillo y barato aunque puede haber problemas de transferencia de calor durante la reacción y para aislar el polímero sólido también puede tener problemas de autoaceleración. En el segundo caso, el disolvente adsorbe parte del calor, lo que permite un mayor control térmico de la reacción y además se puede evitar la autoaceleración. Sin embargo, este método tiene el inconveniente de que es necesario eliminar totalmente el disolvente lo que puede generar problemas medioambientales.

Los problemas a nivel industrial tales como el control de la temperatura o la adecuada homogeneización del proceso han dado lugar al desarrollo de otros procesos heterogéneos. Éstos son procesos bifásicos formados por una fase continua (agua o un agente orgánico) y una fase dispersa (partículas de polímero). Los métodos de polimerización en fase heterogénea más utilizados son en *dispersión*, *en suspensión* y *en emulsión*.

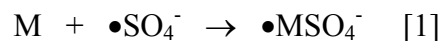
En la polimerización en dispersión, se emplean un monómero y un iniciador solubles en un disolvente orgánico (en el que no es soluble el polímero) y un estabilizador. El polímero se forma en la fase continua formada por el monómero y el disolvente. A medida que se forma el polímero da lugar a partículas primarias que se agregan originando partículas coloidales que cuando no se utiliza estabilizador crecen de forma incontrolada. En este caso, el proceso se conoce como *polimerización por precipitación* (3). La polimerización en suspensión es un proceso sencillo y barato, en el que el monómero y el iniciador son insolubles en el medio de reacción (la mayoría de las veces agua) y el iniciador es soluble en el monómero. En el medio de reacción se forman pequeñas gotas de disolución monómero-iniciador y esta suspensión se estabiliza mediante la adición de un coloide. La polimerización tiene lugar en el interior de las gotas y por tanto se podría considerar un proceso homogéneo. Por su parte, en la polimerización en emulsión el monómero es insoluble en el disolvente y el iniciador es soluble. El monómero se dispersa

en el agua mediante el uso de surfactantes en una concentración superior a su concentración micelar crítica, lo que permite la formación de micelas en cuyo interior se encuentra el monómero. La reacción es heterogénea ya que tiene lugar entre las dos fases. El método más empleado de los aquí presentados es la polimerización en emulsión que presenta las ventajas de que se consiguen polímeros rápidamente y de alto peso molecular, y con altas conversiones.

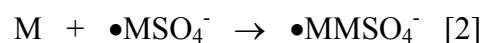
2.2. Polimerización en emulsión libre de surfactantes.

En una reacción de polimerización en emulsión generalmente se emplea agua, un monómero insoluble o parcialmente soluble, iniciador soluble en agua y un surfactante que se encuentra en concentración superior a su concentración micelar crítica. Con estos reactivos, al comienzo de la reacción se tienen en el medio micelas de surfactante con una pequeña porción de monómero disuelto en su interior, otra pequeña porción de monómero disuelto en la fase acuosa y la mayor parte formando gotas cuyo tamaño depende de la velocidad de agitación (2). Al añadir el iniciador, éste da lugar a la formación de radicales libres que comienzan la polimerización. Para explicar la polimerización en emulsión se emplea el modelo de Harkins-Smith-Ewart (3), que es aplicable cuando el monómero y el polímero son miscibles y muy poco solubles en agua, aunque se disuelven en grandes cantidades en el interior de micelas procedentes de surfactantes iónicos. El modelo tiene una aplicación más limitada cuando los monómeros tienen mayor carácter polar, mayor solubilidad en agua y una limitada solubilidad en su polímero (3). Este modelo, además de la etapa de iniciación distingue otras tres etapas o estados (4) (figura 2.1).

En la primera etapa (I), los radicales libres formados por el iniciador reaccionan con moléculas de monómero (M) disueltas en agua y forman radicales oligoméricos según:



Estos nuevos radicales, se introducen en el interior de los agregados micelares donde reaccionan con el monómero que se encuentra en el interior de los mismos y con el que llega procedente de las gotas de monómero que actúan como reserva.



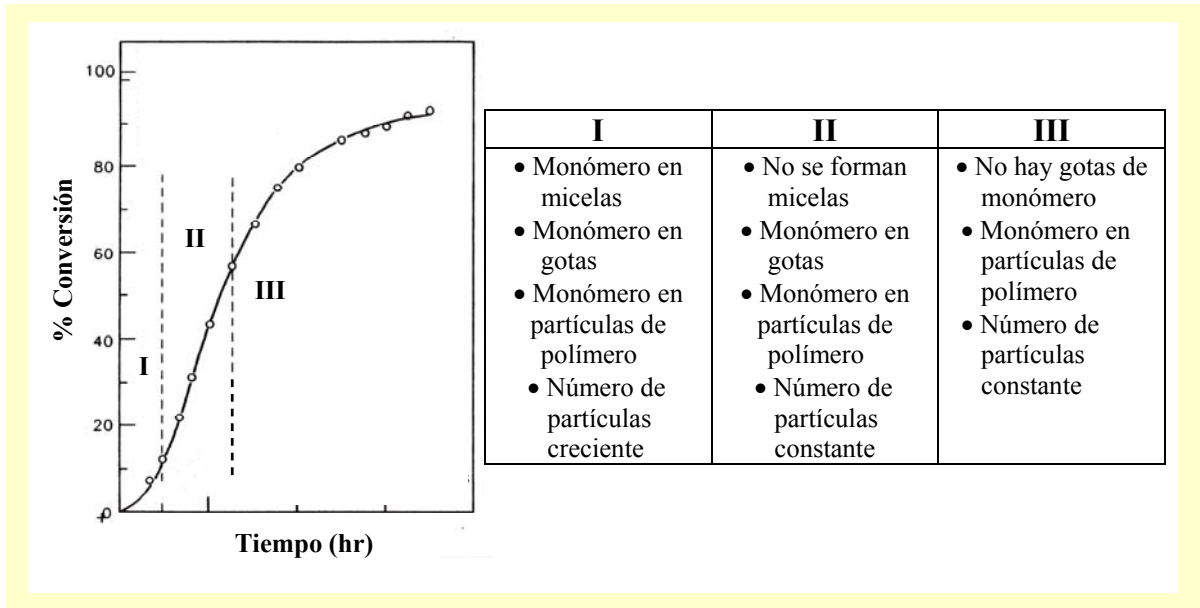


Figura 2.1. Etapas de la polimerización en emulsión en presencia de surfactantes (4).

Los oligómeros crecen aumentando la longitud de su cadena hasta que alcanzan un tamaño al que precipitan, formando núcleos. También pueden formarse núcleos por coagulación entre partículas. Los núcleos formados, se estabilizan adsorbiendo moléculas de surfactante de la fase acuosa lo que produce un descenso de la concentración de surfactante en la fase acuosa, y esto origina que se rompan las micelas y con el tiempo desaparezcan (2, 4).

Durante la segunda etapa de la reacción (II), en el medio existen partículas de polímero, gotas de monómero e iniciador. Los núcleos formados en la primera etapa crecen a expensas del monómero que contienen las gotas, cuyo tamaño va disminuyendo progresivamente. En esta etapa, el número de partículas permanece constante y finaliza cuando ha reaccionado todo el monómero en el medio (2, 4).

En la tercera etapa (III), en el medio de reacción se tienen partículas de polímero y algo de monómero disuelto, y la velocidad de polimerización disminuye hasta que la reacción es completa.

En las polimerizaciones en emulsión, los surfactantes se emplean para facilitar la solubilidad del monómero y para proporcionar la estabilización electrostática y estérica de

las partículas de polímero. Sin embargo, muchas reacciones de polimerización en emulsión ocurren sin la adición de surfactantes. El desarrollo de este tipo de reacciones se debe a razones económicas (reducción de costes) y a la preocupación medioambiental (eliminación de grandes cantidades de surfactante). En este caso, la estabilidad coloidal de los radicales oligoméricos se consigue mediante coagulación de varias cadenas que aportan un extremo iónico proveniente del fragmento del iniciador (surfactantes "in situ") (2). Se cree que el mecanismo de la polimerización en una emulsión libre de surfactante tiene al menos cuatro etapas: iniciación, nucleación, coagulación y crecimiento de partícula (4).

En la etapa de iniciación el iniciador, soluble en agua, da lugar a la formación de radicales libres que inician la reacción de polimerización al encontrarse una molécula de monómero según la reacción [1]. Este oligómero va creciendo por incorporación de nuevas moléculas de monómero [2], y al ir aumentando la longitud de la cadena aumenta también su hidrofobicidad. Estos oligómeros pueden asociarse de diferentes formas:

- a) Se pueden adsorber sobre gotas de monómero.
- b) Dos radicales se pueden encontrar y sufrir una reacción de terminación bien por combinación, bien por desproporción de modo que se forma una especie con grupos iónicos y no iónicos. Esta especie es el surfactante que se genera "in situ" y que puede dar lugar a micelas.
- c) Un par de oligómeros se combinan para formar una cadena insoluble o los propios oligómeros que llegan a ser insolubles al crecer, finalmente colapsan sobre sí mismos y forman núcleos o partículas primarias (figura 2.2). Este tipo de partículas puede aumentar su densidad de carga superficial y su estabilidad coloidal adsorbiendo surfactante "in situ" y por coagulación si los grupos cargados permanecen en la superficie.

Los procesos b y c dan lugar a la formación de una gran cantidad de núcleos. La velocidad de nucleación (R_n) depende de la velocidad de iniciación, es decir, de la velocidad de formación de oligómeros:

$$R_n = \frac{dN}{dt} \quad N = \text{número de partículas por unidad de volumen}$$

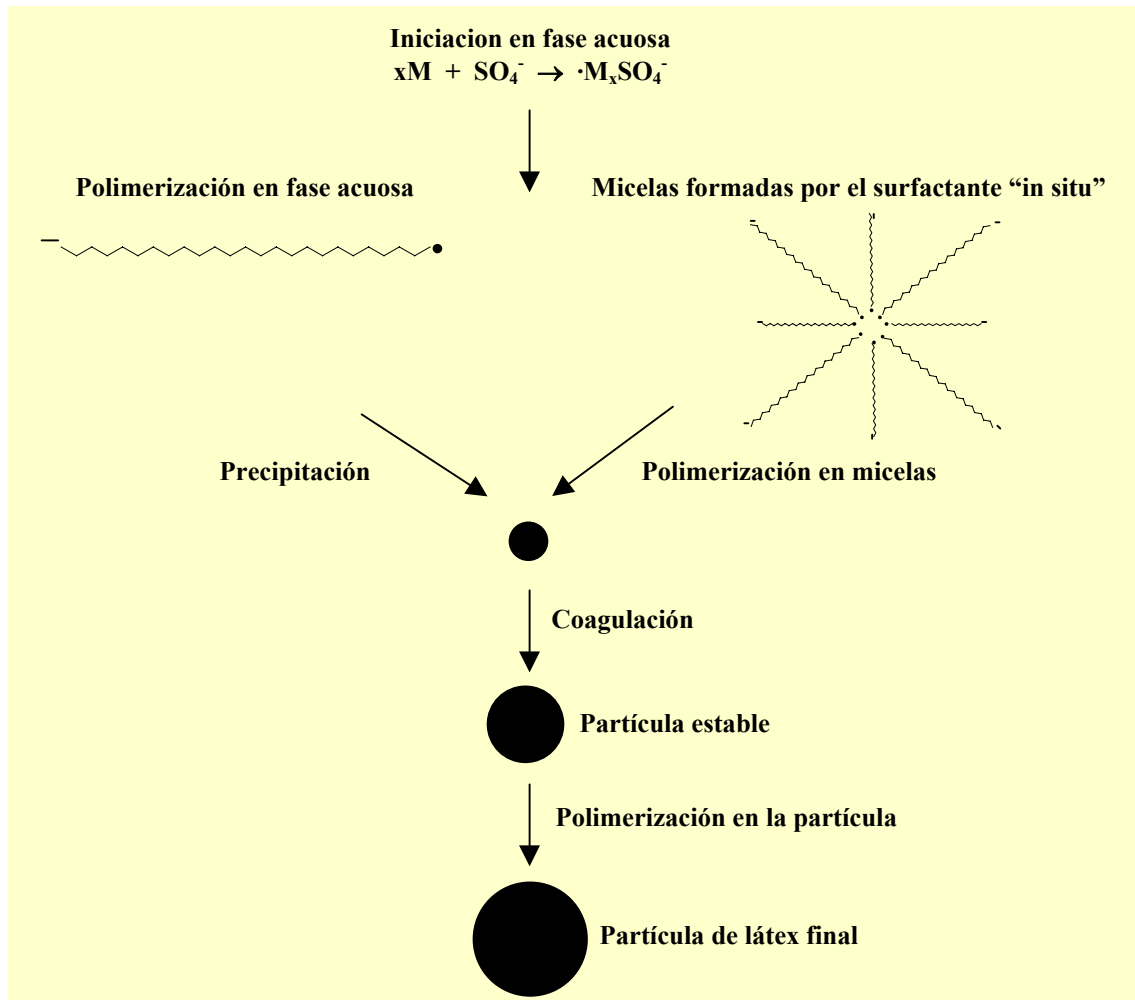


Figura 2.2. Esquema general del mecanismo de polimerización en una emulsión libre de surfactantes (5).

La etapa de iniciación transcurre en un período de tiempo muy corto (6) y cuando se ha producido la nucleación, la concentración de oligómeros en la fase acuosa disminuye por debajo de la concentración crítica y no se forman más núcleos (5). A medida que el tamaño crece, es más fácil que un radical oligomérico entre en una partícula ya formada en vez de dar lugar a una nueva partícula. Este período de tiempo es muy crítico y cuanto más corto sea más monodispersos serán los núcleos formados. Estos núcleos tienen un radio pequeño y una densidad de carga superficial baja debido a que solo contiene un pequeño número de cadenas, lo que les hace inestables desde el punto de vista coloidal. El radio va aumentando al ir adicionando más monómero pero la densidad de carga disminuye a no ser que los

oligómeros en crecimiento se adsorban rápidamente. Por tanto, las partículas de bajo peso molecular coagulan rápidamente hasta que las nuevas entidades formadas por coalescencia alcanzan un radio y una densidad de carga superficial adecuado, es decir, una alta barrera de energía potencial frente a la coagulación (7).

La velocidad de coagulación se puede expresar como:

$$R_c = \frac{-dN}{dt} = \frac{kN^2}{W}$$

W = relación de estabilidad
 k = constante de velocidad para un proceso controlado por difusión

$$W = 2.0 \int_0^{\infty} \exp(V/kT) \frac{du}{(u + 2)^2}$$

V = energía de interacción entre las partículas
 $u = H_0/a$ donde a es el radio de la partícula y H_0 la distancia de separación entre la superficie de las partículas

El radio de partícula adecuado para alcanzar la estabilización depende de la fuerza iónica del medio y de la carga superficial, que a su vez depende del peso molecular del polímero formado y del número de grupos terminales cargados por cadena de polímero.

Durante la coagulación el número de partículas disminuye ya que prácticamente no hay formación de nuevos núcleos ($R_n \sim 0$). La velocidad de coagulación se hace cero cuando las partículas alcanzan el tamaño adecuado para su estabilización. Por tanto, para un determinado tamaño de partícula $R_c = R_n \rightarrow 0$ y el número de partículas permanece constante. Posteriormente, tiene lugar la etapa de crecimiento por incorporación de oligómeros procedentes de la fase acuosa a la superficie de las partículas. La velocidad de formación de oligómeros disminuye a medida que se consume el iniciador y, por tanto, la velocidad de crecimiento de las partículas se hace progresivamente más lenta. Como las partículas más grandes necesitan más monómero para crecer en la misma proporción que las pequeñas, hay una tendencia entonces de las partículas más pequeñas a crecer más rápidamente, lo que ayuda a la excelente uniformidad en el tamaño de partícula que se obtiene.

2.3. Ordenamiento de partículas poliméricas.

Las suspensiones acuosas de partículas coloidales poliméricas (denominadas genéricamente látex) no son estables frente a la coagulación por la alta energía de interfase. La estabilidad de las suspensiones se puede mejorar si las partículas están cargadas o se incorporan tensoactivos (8) o bien si se estabilizan estéricamente (9). En suspensiones diluidas de partículas cargadas, la interacción entre partículas es despreciable ya que la repulsión está poco apantallada, y la distancia de apantallamiento es larga comparada con el diámetro de las partículas. Se utiliza el modelo de la doble capa eléctrica (figura 2.3) para visualizar la atmósfera iónica en las proximidades de la partícula coloidal y poder explicar como actúan las fuerzas de repulsión. La partícula coloidal cargada negativamente atrae iones de signo opuesto que se sitúan rodeándola y formando una capa rígida de contra-iones llamada *capa de Stern*. La partícula atrae más iones de carga opuesta, pero ahora estos iones son rechazados por los iones de la capa de Stern de su mismo signo, de modo que se forma una capa difusa de contra-iones separada de la capa de Stern por el plano de Helmholtz. Más allá de esta capa difusa los iones se encuentran en equilibrio en la suspensión y se separan de la capa difusa por el plano de deslizamiento. Este plano de deslizamiento separa la región de fluido que se mueve con la partícula cuando se aplica un

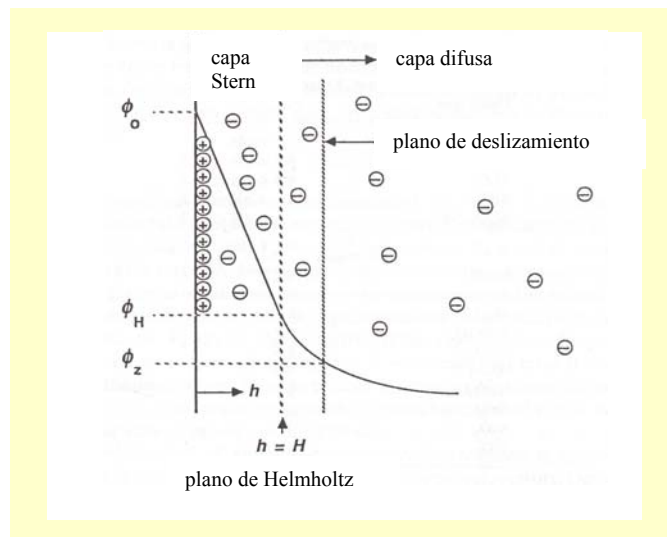


Figura 2.3. Esquema de la doble capa eléctrica (10).

campo eléctrico. La velocidad de movimiento en el campo depende del potencial en el plano de deslizamiento, lo que se conoce como *potencial- ζ* . El valor del potencial en la superficie de la partícula es generalmente mayor que el valor del potencial- ζ debido al efecto de apantallamiento de los contra-iones en el plano de deslizamiento (10).

La doble capa eléctrica está formada por la capa de Stern y la capa difusa. La densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos y es mucho mayor en las proximidades de la partícula disminuyendo y aproximándose gradualmente a cero al aumentar la distancia e igualarse la concentración de iones positivos y negativos.

En estas suspensiones diluidas las interacciones de largo alcance, muy débiles, inducen a ordenamiento, pero éste se destruye fácilmente cuando la suspensión es mínimamente perturbada. Los diagramas de fase de estas suspensiones indican un comportamiento estructural semejante al que se encuentra en sistemas atómicos pudiendo existir fases fluidas, cristales y vidrios en función de la fortaleza de la repulsión, la distancia de apantallamiento y la concentración de partículas (8, 9, 11).

La utilización de cristales coloidales en la síntesis de materiales requiere que el ordenamiento espacial de las partículas en la suspensión se mantenga cuando se elimina el disolvente. Cuando la distancia de apantallamiento se reduce suficientemente al aumentar la concentración, las partículas esféricas se comportan como esferas rígidas que solo interaccionan cuando entran en contacto y se pueden empaquetar formando estructuras ordenadas si existe una barrera repulsiva que impida la coagulación (12-15). Se pueden obtener empaquetamientos ordenados de partículas coloidales en dos y tres dimensiones mediante diferentes métodos (figura 2.4).

Entre otros, se puede utilizar la evaporación del disolvente a partir de una suspensión depositada sobre un sustrato o un micromolde (16-23), deposición sobre membranas de filtración (24), sedimentación por gravedad (25), compactación de las partículas por presión entre dos superficies (26) o centrifugación (27, 28).

En los cristales coloidales obtenidos por evaporación, la nucleación y crecimiento de las zonas ordenadas son procesos controlados por fuerzas capilares atractivas y por

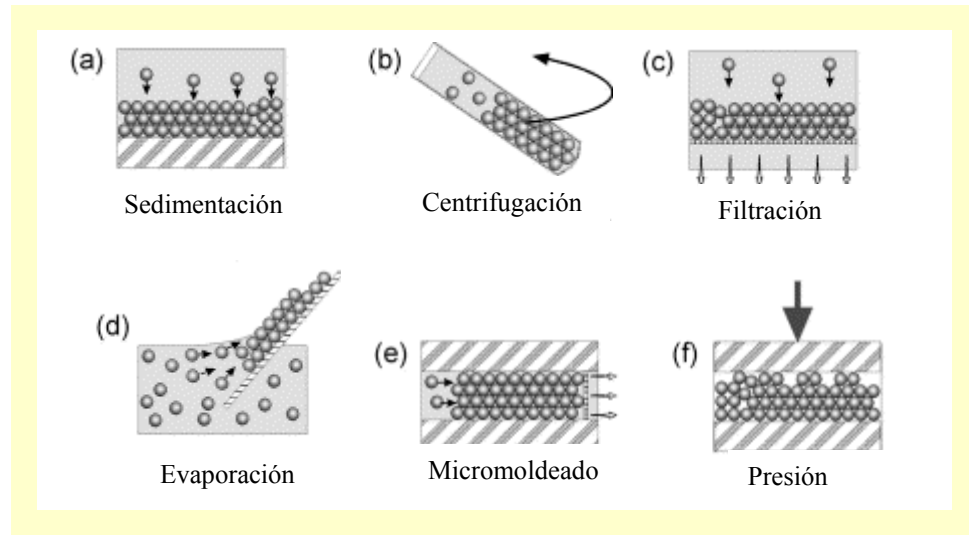


Figura 2.4. Diferentes métodos de ordenamiento de partículas (26)

el flujo de convección de las partículas al eliminarse el disolvente (18, 19, 29-34). El grado de orden depende de la carga, tamaño y polidispersidad de las partículas así como del grado de homogeneidad del sustrato sobre el que se deposita la suspensión. En ocasiones, el grado de orden se puede mejorar ajustando las fuerzas electrostáticas mediante la adición de electrolitos (17). Una variante de este método consiste en la utilización de sustratos inclinados controlando la velocidad de evaporación (figura 2.4 d) (21-23). El crecimiento de los cristales coloidales se puede controlar utilizando un sustrato que se sumerge en dirección perpendicular a la superficie de la suspensión. El soporte se puede deslizar a velocidad controlada (35) o bien la suspensión se deja fluir para que se deslice a lo largo del soporte (36). En ambos casos, la evaporación desde una fina capa de líquido y el flujo de convección de las partículas hacen que crezca una monocapa-multicapa en dirección opuesta al deslizamiento del soporte o de la suspensión.

En el empaquetamiento por sedimentación, el tamaño de partícula y la monodispersidad de tamaños (37) son factores importantes que influyen en el grado de orden. En el caso de partículas cargadas de pequeño tamaño (<500nm) se obtienen ordenamientos de gran calidad ya que la velocidad de sedimentación es muy lenta y la concentración aumenta gradualmente permitiendo el ordenamiento como respuesta a las

fuerzas repulsivas (25). Partículas de mayor tamaño, sin embargo, dan lugar a sedimentos amorfos.

Los métodos de centrifugación y deposición sobre membranas de filtración tienen la ventaja sobre los anteriores de ser procesos más rápidos, aunque en general se obtienen peores ordenamientos (36).

En cualquiera de estos métodos se obtienen dominios ordenados en diferentes orientaciones. Esto es debido fundamentalmente a que la nucleación tiende a ocurrir en diferentes puntos simultáneamente y a la alta fricción dentro de los empaquetamientos que impide que las partículas se reordenen. El tamaño de los dominios ordenados depende de cómo afecten estos dos factores al proceso de ordenamiento y puede ser diferente dependiendo del método que se utilice. Dentro de cada dominio las esferas presentan empaquetamiento cúbico compacto preferentemente, aunque también se puede encontrar empaquetamiento hexagonal compacto o incluso empaquetamiento cúbico simple. Por consideraciones teóricas, el empaquetamiento cúbico compacto es más estable aunque la diferencia de entropía entre los empaquetamientos cúbico y hexagonal compacto es muy pequeña (38). Además, la presencia de impurezas produce defectos y distorsiones en los ordenamientos.

Se han utilizado también otros métodos de ordenamiento como adsorción de partículas sobre superficies cargadas (31, 37) o sedimentación controlada por electroforesis (39-41). En ambos métodos se consiguen altos grados de orden aunque en superficies de pequeñas dimensiones.

La elección de uno u otro método depende de la aplicación que se le vaya a dar al ordenamiento. El grado de orden es un factor muy importante en aplicaciones tales como la preparación de cristales fotónicos, mientras que es menos crítico en aplicaciones como membranas de separación.

Estos ordenamientos son muy frágiles, pero su estabilidad mecánica se puede mejorar mediante tratamiento térmico durante unos minutos a temperaturas próximas a la temperatura de transición vítrea del polímero (42).

2.4. Mineralización de los moldes. Métodos de mineralización.

La primera etapa en la mineralización del molde es la infiltración del precursor que puede ser un gas, un líquido o una disolución. A partir de esta fase fluida el producto sólido se puede obtener mediante polimerización (43), precipitación (44), deposición electroquímica (45-47), deposición química en fase de vapor (CVD) (48, 49) o procesos sol-gel (28, 50-53). En el caso de que el precursor sea una suspensión de nanopartículas la obtención de la fase sólida implica solo la evaporación del disolvente (54).

El método de mineralización tiene influencia en la microestructura final. Por ejemplo, el llenado de los espacios vacíos del molde con nanopartículas crea una subporosidad que es la que determina en gran medida el área superficial. Por otra parte, el método de mineralización también afecta al grado de llenado de los huecos interparticulares. Independientemente de la fase fluida que se utilice, una baja viscosidad favorece el llenado de los intersticios y en este sentido con disoluciones de precursores diluidas se puede obtener mayor grado de infiltración. Sin embargo, el disolvente puede degradar el ordenamiento del molde de forma que en cada caso se debe controlar la concentración de los precursores para optimizar la infiltración. El grado de mineralización es un aspecto muy importante para aplicaciones del ópalo inverso como cristal fotónico ya que, debido a la necesidad de una alta diferencia en las constantes dieléctricas del poro (aire o vacío) y la pared, ésta debe estar libre de porosidad. Sin embargo, para otras aplicaciones como la catálisis este requerimiento puede tener menor importancia.

2.5. Procesos sol-gel (55).

El interés de los procesos sol-gel para la preparación de materiales se debe a las ventajas que presenta frente a otros métodos tradicionales (56). Entre estas ventajas se pueden citar:

- Mayor homogeneidad de los productos de partida.
- Temperaturas de síntesis más bajas, lo que permite ahorrar energía, minimizar pérdidas por evaporación y evitar reacciones con los contenedores de la mezcla de reacción o la separación de fases.

- Preparación de nuevos sólidos no cristalinos y a partir de ellos nuevas fases cristalinas.
- Preparación de productos especiales como películas delgadas, fibras o recubrimientos.
- Mayor homogeneidad y pureza de los productos finales.

Además los procesos sol-gel son una vía sencilla para la mineralización de huecos en el seno de una matriz sólida, ya que los precursores se pueden introducir en disolución y el producto sólido se obtiene como consecuencia de reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores sin necesidad de adicionar otros reactivos.

Sin embargo, presenta algunas desventajas (56) como pueden ser:

- Alto coste de los materiales de partida.
- Contracción durante el proceso.
- Finos poros residuales.
- Restos orgánicos.

Pero, probablemente, el mayor problema esté en la falta de conocimientos sobre los procesos sol-gel en sí mismos. Los procesos sol-gel que implican precursores de sílice han sido los más estudiados y son de los que se tiene una información más detallada (57-62). Para conseguir el producto adecuado, es necesario entender la relación entre la reactividad química de los precursores, la formación del gel y la morfología del sólido que se obtiene, y para ello, es preciso conocer la evolución estructural durante las transiciones sol-gel-producto sólido (63).

Se denomina *coloide* a una suspensión en la que las interacciones entre unidades elementales de la fase dispersa (de tamaño entre 1 y 1000 nm) son fuerzas de Van der Waals y entre cargas superficiales y estas especies se mantienen suspendidas indefinidamente por movimientos brownianos. Cuando la suspensión coloidal es de partículas discretas en un líquido se denomina *sol* y se puede clasificar como liófilo o liófilo en función de que exista o no interacción partícula-disolvente, o como monodisperso o heterodisperso dependiendo de que las partículas tengan o no el mismo tamaño.

Gel es esencialmente una dispersión en la cuál las interacciones atractivas entre los elementos que forman la fase dispersa son suficientemente fuertes como para que la totalidad del sistema se transforme en una red sólida continua que soporta una fase líquida

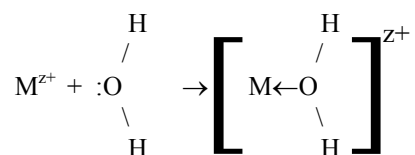
también continua. Cuando el líquido que llena los poros de un gel se sustituye por aire sin alterar la red del gel se denomina *aerogel* y cuando un gel húmedo se seca por aumento de temperatura o disminución de presión, el producto que resulta se denomina *xerogel*.

En los procesos sol-gel un sistema evoluciona pasando por los dos estados característicos, sol y gel, como consecuencia de dos reacciones básicas que son la hidrólisis y condensación de precursores. Los procesos sol-gel pueden ocurrir:

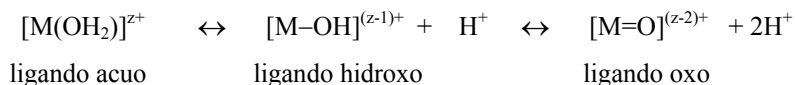
- En medio acuoso, en el que generalmente se utilizan sales inorgánicas como precursores y
- en medio alcohólico, cuando los precursores son alcóxidos metálicos.

2.5.1. Procesos sol-gel en medio acuoso.

Cuando una sal metálica se disuelve en agua, el catión metálico se rodea de moléculas de agua por un proceso de solvatación. Si se trata de un metal de transición, tiene



lugar una transferencia de carga de la molécula de agua al átomo metálico, creándose sobre el átomo de hidrógeno cierta carga parcial que hace a la molécula de agua más ácida. En función de la magnitud de esta transferencia de carga, la reacción de hidrólisis da lugar a especies con tres tipos de ligandos que, de forma general se pueden escribir como $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-h}]^{(z-h)+}$. N es el número de coordinación, es decir, el número de moléculas de agua unidas inicialmente al metal y h es la relación molar de hidrólisis.



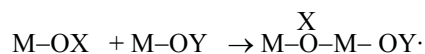
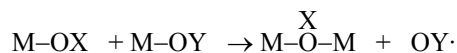
Cuando:

- $h=0 \Rightarrow [\text{MO}_N\text{H}_{2N}]^{z+}$, el precursor es un ión acuoso.
- $h=2N \Rightarrow [\text{MO}_N]^{(2N-z)-}$, el precursor es un ión oxo.
- $0 < h < 2N \Rightarrow$ puede haber tres tipos de precursores, oxo-hidroxilo ($h > N$) $[\text{MO}_x(\text{OH})_{N-x}]^{(N+x-z)-}$, hidroxilo ($h=N$) $[\text{M}(\text{OH})_N]^{(N-z)-}$ y acuoso-hidroxilo ($h < N$) $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$.

La hidrólisis se favorece cuando aumenta la densidad de carga del metal, el número de iones metálicos unidos por puentes hidroxilo u oxo, o el número de hidrógenos que contiene el ligando y se inhibe cuando aumenta el número de ligandos hidroxilo que se coordinan al metal.

J. Livage y su grupo (63) desarrollaron un modelo de carga parcial que permite calcular el valor de la transferencia de carga entre los ligandos y el metal y explicar de manera cualitativa si un catión metálico va a formar complejos acuo, hidroxilo, oxo, acuo-hidroxilo u oxo-hidroxilo, dependiendo de su carga y del pH.

Una vez que se ha producido la reacción de hidrólisis, la condensación puede darse por dos mecanismos, sustitución nucleófila o adición nucleófila, dependiendo de que la coordinación del metal esté satisfecha o no.



Los procesos de condensación dependen del tipo de precursor:

- iones-oxo, $[MO_N]^{(2N-z)-}$: el ligando oxo es un mal grupo saliente aunque buen nucleófilo, debido a la carga parcial negativa sobre el oxígeno. En este caso, solo se produce condensación cuando el metal está insaturado y por una reacción de adición nucleófila.
- iones-acuo, $[M(O_NH_{2N})]^{z+}$: el metal tiene una carga parcial positiva muy fuerte y además la molécula de agua también tiene una ligera carga positiva. Esto hace que la molécula de agua tenga carácter poco nucleófilo, pero al mismo tiempo es un buen grupo saliente. En este caso, no se produce condensación a no ser que se produzca la entrada de algún otro grupo que pueda actuar como puente.
- otros posibles precursores se pueden englobar en la expresión $[MO_NH_{2N-h}]^{(z-h)+}$ con $0 < h < 2N$. El precursor puede ser bien un ión oxo-hidroxilo, un ión hidroxilo-acuo o un ión hidroxilo. En todos los casos contiene ligandos nucleófilos (oxo o hidroxilo) y buenos grupos salientes (hidroxilo o acuo). Por tanto, se puede producir la reacción de condensación mediante un mecanismo de sustitución nucleófila.

Cuando los precursores son del tipo $[M(OH)_x(OH_2)_{N-x}]^{(z-x)+}$ ($x < N$) la condensación se produce vía olación que es un proceso en el cual se forman puentes hidroxilo M-OH-M, entre átomos metálicos. En la figura 2.5 se recogen diferentes tipos de puentes hidroxilo que

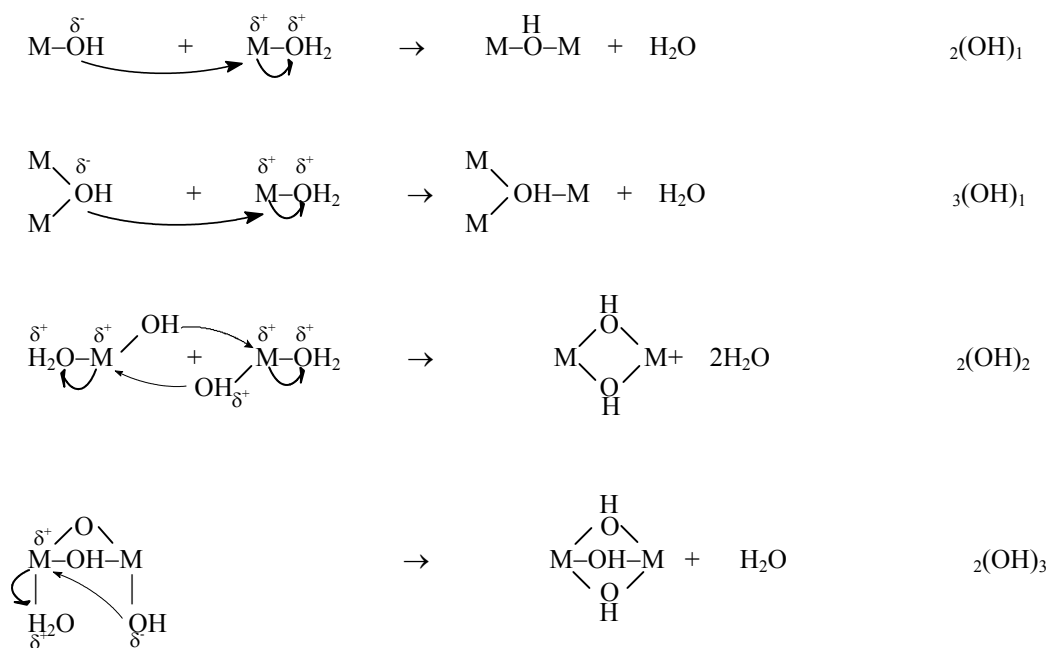


Figura 2.5. Mecanismos de olación (63, 64).

se pueden representar como $_x(OH)_y$ (65) siendo x el número de átomos metálicos unidos por el puente hidroxilo e y el número de puentes hidroxilo entre x átomos metálicos.

La velocidad de olación depende de la facilidad para romper el enlace M-OH₂ que a su vez depende de la carga, tamaño, electronegatividad y configuración electrónica del átomo metálico (63).

Cuando los precursores son del tipo oxo-hidroxilo $[MO_x(OH)_{N-x}]^{(N+x-z)-}$ ($x < N$) la condensación tiene lugar mediante oxolación, que es un proceso en el que se forma un puente oxo M-O-M entre dos átomos metálicos. Este proceso puede ocurrir a través de dos mecanismos, sustitución nucleófila o adición nucleófila dependiendo de que el metal tenga completa o no su coordinación (66-68).

En la figura 2.6 se recogen los diferentes tipos de puentes oxo que se pueden formar y que se pueden representar como $_x(O)_y$ donde x es el número de átomos metálicos unidos por el puente oxo e y el número de puentes oxo entre x átomos metálicos.

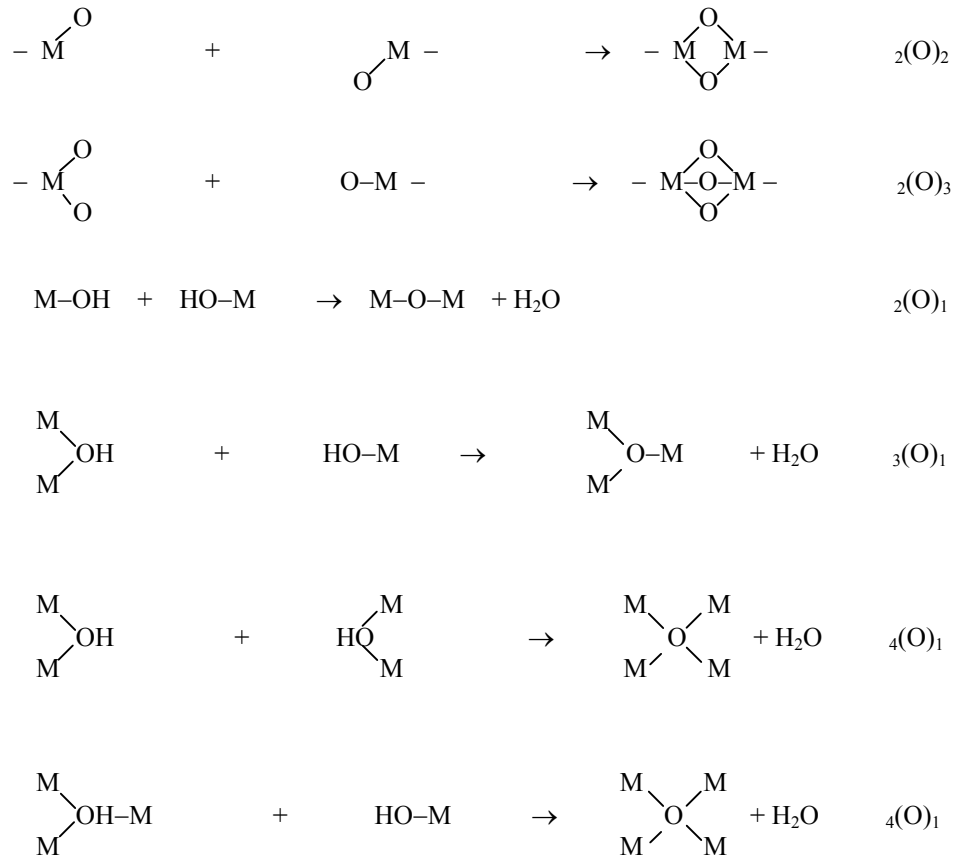


Figura 2.6. Diferentes tipos de puentes oxo (63, 64).

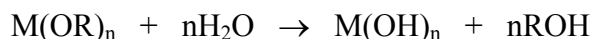
Los tipos ${}_2(\text{O})_2$ y ${}_2(\text{O})_3$ se producen en el caso de la adición nucleófila y los tipos ${}_2(\text{O})_1$, ${}_3(\text{O})_1$ y ${}_4(\text{O})_1$ en la sustitución nucleófila.

2.5.2. Procesos sol-gel en medio alcohólico.

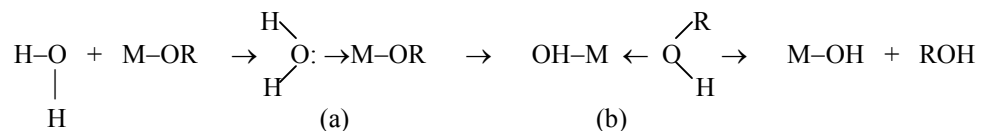
Los precursores más versátiles en la síntesis de óxidos vía sol-gel son sin ninguna duda los alcóxidos metálicos. Estos compuestos son especies muy reactivas debido a la presencia de los grupos alcoxo electronegativos, que hacen al metal muy susceptible al ataque nucleofílico. Sin embargo, no todos los alcóxidos metálicos tienen la misma reactividad y éstos son más reactivos que los de silicio. Esto se debe a la menor electronegatividad de los metales de transición comparados con silicio, lo que les hace más electrofílicos y, por tanto, menos estables frente a la hidrólisis, condensación y otras reacciones nucleofílicas. Además, los metales de transición pueden tener varios estados de

coordinación y cuando esta coordinación no está satisfecha pueden expandirla mediante reacciones de olación, oxolación, formación de puentes alcoxo y otros procesos de asociación nucleófila (63, 69).

El proceso de hidrólisis tiene lugar al añadir agua o una mezcla agua/alcohol al alcóxido. Aunque la reacción se puede escribir de forma general como



el proceso es más complejo e incluye tres etapas (63, 70). En la primera de ellas se produce la entrada de una molécula de agua a través de una adición nucleófila. Cuanto mayor es el

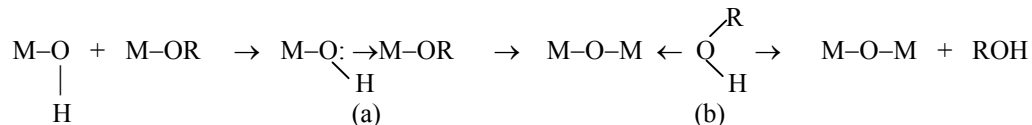


carácter electrófilo del átomo metálico, más favorecida termodinámicamente está la reacción y cuanto mayor sea la insaturación del metal (diferencia entre la máxima coordinación que admite en el óxido y su estado de oxidación, N-z) menor es la energía de activación del proceso. Se forma entonces un intermedio de reacción (a) en el que el átomo metálico ha aumentado su índice de coordinación. Este intermedio, sufre un segundo paso que consiste en la transferencia de un protón de la molécula de agua entrante al oxígeno del grupo alcoxo (OR) adyacente (b). Cuanto más ácido sea este protón en el intermedio b, menor es la energía de activación del proceso de transferencia. A partir del nuevo intermedio de reacción (b), en un último paso, se produce la salida del mejor grupo saliente, es decir, de la especie con mayor carga positiva. Cuanto mayor sea el carácter nucleófilo de esta molécula más favorecido está el proceso.

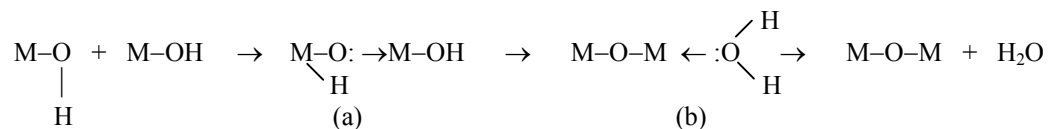
El proceso de condensación se inicia tan pronto como se forman grupos hidroxilo y los mecanismos de condensación, alcoxolación, oxolación y olación compiten entre ellos dependiendo de las condiciones experimentales.

• **Alcoxolación.** En este proceso, se forma un puente oxo y se elimina una molécula de alcohol. Básicamente, es como un proceso de hidrólisis entre un grupo MOR y un grupo

OH, de modo que la cinética y termodinámica están gobernados por los mismos parámetros que aquella.

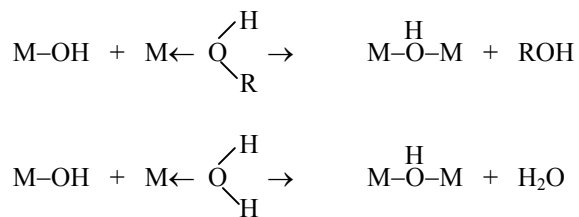


• **Oxolación.** Este proceso es análogo a la alcoxolación, pero se elimina una molécula de agua en lugar de una de alcohol. La termodinámica de la oxolación, al igual que la de la



alcoxolación y la hidrólisis, está gobernada por el carácter nucleófilo de la molécula entrante, el carácter electrófilo del metal y la carga parcial y estabilidad del grupo saliente, mientras que la cinética está controlada por la insaturación del metal (diferencia N-z) y la acidez del protón que se transfiere durante el proceso.

• **Olación.** En este caso, se forman puentes hidroxilo y se elimina una molécula de disolvente que puede ser agua o alcohol dependiendo de la concentración de la primera en



el medio. La reacción está favorecida por el carácter nucleófilo del grupo entrante y la fuerza electrófila del metal como en los procesos anteriores, pero como no se produce transferencia del protón, la cinética es mucho más rápida.

En el caso de metales con coordinación saturada, la condensación suele producirse por alcoxolación y oxolación, mientras que los metales con la coordinación no satisfecha dan lugar a reacciones de olación (63, 70).

La estructura y morfología del óxido resultante dependen de las velocidades relativas de las reacciones de hidrólisis, alcoxolación, oxolación y olación y su contribución

al proceso global. La reactividad de los precursores de sílice ha sido muy investigada y se puede considerar bien entendida (62, 71), pero no ocurre así con los precursores de óxidos de metales de transición, a pesar del intenso estudio que se viene realizando desde hace más de 30 años. La amplia información de la que se dispone permite optimizar las condiciones experimentales para obtener óxidos con características determinadas variando la naturaleza del átomo metálico, de los grupos alcoxo y del disolvente, la estructura molecular del precursor, concentración, relación agua/alcóxido o mediante el uso de catalizadores (63). Sin embargo, en muchos casos las características del sólido no se pueden relacionar con un mecanismo particular de reacción ya que son muchos los parámetros implicados, tanto en las reacciones de hidrólisis y condensación, como en los procesos de agregación, gelificación y secado y todos ellos afectan a las propiedades del material (72, 73). No obstante, en la medida en que se puedan controlar los procesos desde el precursor molecular hasta el producto final, la síntesis sol-gel puede permitir el diseño de materiales, ya que tiene la ventaja de su versatilidad para preparar sólidos con diferentes morfologías y microestructuras.

2.6. Eliminación de los moldes.

La eliminación del molde se puede realizar por diferentes procedimientos (74) dependiendo de la composición de las partículas. En el caso de un molde formado por partículas de látex se pueden eliminar mediante calcinación a temperaturas del orden de 500°C (50, 51) o por extracción con disolventes orgánicos (52).

Los moldes orgánicos se pueden eliminar también mediante descomposición fotoquímica utilizando luz ultravioleta (75), aunque este método se utiliza con mucha menos frecuencia.

2.7. Técnicas de caracterización.

La caracterización de las partículas de látex en lo que se refiere a su tamaño y morfología y naturaleza química de la superficie se ha realizado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), medida del potencial zeta, espectroscopía infrarroja y análisis potenciométrico y conductimétrico. La espectroscopía infrarroja se utilizó también para estudiar la posible interacción entre los grupos superficiales de las partículas de látex y los precursores inorgánicos. La temperatura de transición vítrea y temperatura de descomposición de los diferentes tipos de látex se determinó en cada caso mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA). Mediante análisis termogravimétrico se determinaron también las condiciones de tratamiento de los materiales compuestos ópalos de látex - precursor inorgánico.

Los ópalos de látex y las estructuras cerámicas macroporosas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y medidas de adsorción de gas a baja temperatura. Los sólidos macroporosos se caracterizaron también mediante microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones de área seleccionada (SAED).

2.7.1. Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión^a.

El análisis por SEM se realizó en un microscopio JEOL- 6400 operando a 20kV con una resolución máxima de 35Å. Las muestras se colocaron sobre un soporte metálico y se recubrieron de una fina capa de oro antes de introducirlas en el microscopio.

La caracterización mediante TEM y SAED se realizó utilizando un microscopio JEOL- 2000 FX que opera a 200kV y un microscopio JEM 3000 F que opera a 300kV. Ambos microscopios están equipados con un portamuestras de doble inclinación y detector XEDS para el análisis químico de las muestras. El microscopio JEOL-2000 FX tiene un poder de resolución de 3.1Å entre puntos y el microscopio JEM 3000 F tiene una resolución de 1.7Å entre puntos. Las muestras de látex se prepararon dejando caer unas gotas de la suspensión sobre una rejilla de cobre de aproximadamente 3mm de diámetro

^a Equipos del Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

recubierta de una película polimérica en la que previamente se había depositado una capa agujereada de carbón. Las muestras cerámicas se dispersaron en butanol con ayuda de ultrasonido y posteriormente, unas gotas de esta dispersión se depositaron sobre la rejilla.

2.7.2. Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial.

Las experiencias de calorimetría diferencial de barrido se realizaron en un equipo DSC 22 de Seiko Instruments Inc.. Las curvas se obtuvieron al aire a velocidad de calentamiento de 5°C/min y se registraron hasta 150°C.

Las experiencias de análisis termogravimétrico se realizaron en un equipo Perkin-Elmer Pyris 1 utilizando crisoles de platino y cantidades de muestra entre 2-5mg. En las experiencias de análisis térmico diferencial se utilizó un equipo Perkin-Elmer Pyris 7 con cantidades de muestra del orden de 20mg y utilizando crisoles de alúmina. Las curvas se obtuvieron a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto en corriente de O₂ (20ml/min), y se registraron hasta temperaturas de 600-1000°C.

2.7.3. Espectroscopía Infrarroja.

Los espectros infrarrojo se registraron en un espectrófotómetro IR-Prestige-21 Fourier Transform con un rango de frecuencias entre 400-4000cm⁻¹. Las muestras se prepararon dispersando una pequeña porción de muestra en KBr y posteriormente se formó una pastilla por presión.

2.7.4. Análisis potenciométrico y conductimétrico.

Las valoraciones potenciométricas y conductimétricas se realizaron a temperatura ambiente con un pH-metro GLP 22 y un conductímetro GLP 32 respectivamente, ambos de CRISON. Se prepararon suspensiones en las que 1ml de la suspensión original (entre 7% y 20% de concentración en peso) se llevó a un volumen final de 40ml y se utilizó NaOH 0.0085M como valorante (76).

2.7.5. Medidas de movilidad^b.

Las medidas de movilidad fueron realizadas en un equipo ZetaPALS Zeta Potential Analyzer de Brookhave Instruments Corporation. Se utilizó una concentración de electrolito (NaNO_3) constante para todas las experiencias e igual a 1mM (se usaron en todas las ocasiones 2.5ml de NaNO_3 2mM). Las medidas se hicieron en suspensiones de partículas de diferente concentración y se completó con agua destilada hasta un volumen final introducido en la cubeta de medida de 5ml (77).

2.7.6. Adsorción de gases a baja temperatura.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K se han realizado en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Previamente a la realización de las isothermas de adsorción las muestras (entre 0.2 y 0.5 g.) fueron desgasificadas a 80°C durante seis horas (las muestras de látex) y a 110°C durante dos horas en el caso de las muestras cerámicas. Las isothermas se analizaron mediante el método BET y el método t (78-80). Los valores de superficie BET (S_{BET}) se calcularon a partir de la ecuación [1], tomando 0.162 nm² para el área que ocupa una molécula de N_2 adsorbido (a_m).

$$P / [V^a (P_0 - P)] = [1 / (V_m^a C)] + [(C - 1) / (V_m^a C)] * P/P_0 \quad [1]$$

$$S_{\text{BET}} = V_m^a * a_m * L$$

V^a : volumen adsorbido a la presión relativa de equilibrio P/P_0 , expresado en cm³ de gas en condiciones normales por gramo de adsorbente.

V_m^a : capacidad de la monocapa. Volumen de adsorbato necesario para cubrir la superficie con una monocapa.

P: presión de equilibrio.

P_0 : presión de saturación del adsorbato a la temperatura de la experiencia.

C: constante BET.

L: número de Avogadro.

a_m : área media ocupada por la molécula de adsorbato en la monocapa completa, a la temperatura de la experiencia.

^b Equipo de Grupo de Física de Fluidos y Coloides del Dpto. de Física de Coloides de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

El espesor estadístico de una capa adsorbida (t) se obtuvo a partir de isothermas estándar (79) utilizando $\sigma=0.354\text{nm}$ como espesor de una monocapa de nitrógeno (81). Las distribuciones de radios de poros se obtuvieron a partir de las ramas de adsorción y desorción de las isothermas mediante el análisis BJH (82) que utiliza la ecuación de Kelvin [2] suponiendo un modelo de poros cilíndricos (83, 84).

$$\ln P/P_0 = -2\gamma V_L / RTr_m \quad [2]$$

γ : tensión superficial del adsorbato condensado.

V_L : volumen molar del adsorbato líquido.

r_m : radio de curvatura del menisco del adsorbato condensado.

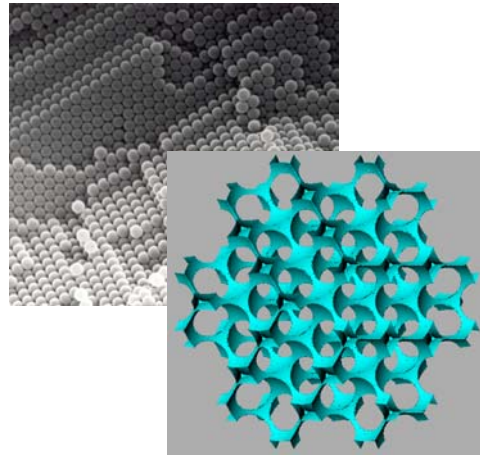
2.8. Referencias.

- (1) Horta Zubiaga, A., en *"Macromoléculas"*, UNED, Madrid (1994).
- (2) Areizaga, J., Cortázar, M.M., Elorza, J.M., Iruin, J.J., en *"Polímeros"*, Ed. Síntesis, Madrid (2002).
- (3) *Emulsion Polymerization And Emulsion Polymers*, Lovel, P.A., El-Aasser, M.S. (Editores), Wiley (1997).
- (4) Rudin, A., en *"The elements of Polymer Science and Engineering"*, Academic Press, San Diego (1999).
- (5) Ottewill, R.H., Shaw, J.N., *Discuss. Faraday Soc.*, **42**, 154 (1996).
- (6) La Mer, V.K., *Ind. Engng. Chem.*, **44**, 1270 (1952).
- (7) Goodwin, J.W., Hearn, J., Ho, C.C., Ottewill, R.H., *Br. Polym. J.*, **5**, 347 (1973).
- (8) Murray, C., *MRS Bull.*, **23** (10), 33 (1998).
- (9) Ramos, L., Lubensky, T.C., Dan, M., Nelson, P., Weitz, D.A., *Science*, **286**, 2325 (1999).
- (10) Brinker, C.J., Scherer, G.W., en *"Sol-Gel Science"*, Academic Press, New York, 1990 p.242.
- (11) Gast, A.P., Russel, W.B., *Physics Today*, **51** (12), 24 (1998).
- (12) Arora, A.K., Rajagopalan, R., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2**, 391 (1997).
- (13) Rieger, J., Hädicke, E., Ley, G., *Phys. Rev. Lett.*, **68** (18), 2782 (1992).
- (14) Van Winkle, C.H., Murray, C.A., *Phys. Rev. A.*, **34**, 562 (1986).
- (15) Pusey, N.P., Van Megen, W., Barlett, P., Ackerson, B.J., Rarity, J.G., Underwood, S.M., *Phys. Rev. Lett.*, **63** (25), 2753 (1989).
- (16) Yang, P., Deng, T., Zhao, D., Feng, P., Pine, D., Chmelka, B.F., Whitesides, G.M., Stucky, G.D., *Science*, **282**, 2244 (1998).
- (17) Du, H., Chen, P., Liu, F., Meng, F., Li, T., Tang, X., *Mater. Chem. Phys.*, **51**, 277 (1997).
- (18) Denkov, M.D., Velev, O.D., Kralchevsky, P.A., Ivanov, I.B., Yoshimura, H., Nagayama, K., *Langmuir*, **8**, 3183 (1992).
- (19) Dushkin, C.D., Nagayama, K., Miwa, T., Kralchevsky, P.A., *Langmuir*, **9**, 3695 (1993).

- (20) Dimitrov, A.S., Dushkin, C.D., Yoshimura, H., Nagayama, K., *Langmuir*, **10**, 432 (1994).
- (21) Rakers, S., Chi, L.F., Fuchs, H., *Langmuir*, **13**, 7121 (1997).
- (22) Dimitrov, A.S., Nagayama, K., *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 462 (1995).
- (23) Micheletto, R., Fukuda, H., Ohtsu, M., *Langmuir*, **11**, 3333 (1995).
- (24) Jons, S., Ries, P., McDonald, C.J., *J. Membr. Sci.*, **41**, 55 (1989).
- (25) Davis, K.E., Russell, W.B., Glantschnig, W.J., *Science*, **247**, 507, (1989).
- (26) Velev, O.D., Lenhoff, A.M., *Curr. Opin. Colloid In.*, **5**, 56 (2000).
- (27) Whijnhoven, J.E.G.J., Vos, W.L., *Science*, **281**, 802 (1998).
- (28) Holland, B.T., Blanford, C.F., Do, T., Stein, A., *Chem. Mater.*, **11**, 795 (1999).
- (29) Ozin, G.A., Yang, S.M., *Adv. Funct. Mater.*, **11** (2), 95 (2001).
- (30) Kim, E., Xia, Y., Whitesides, G.M., *Adv. Mater.*, **8** (3), 245 (1996).
- (31) Muramatsu, K., Takahashi, M., Tagima, K., Kobayashi, K., *J. Colloid Interface Sci.*, **242**, 127 (2001).
- (32) Denkov, M.D., Velev, O.D., Kralchevsky, P.A., Ivanov, I.B., *Nature*, **361**, 26 (1993).
- (33) Dushkin, C.D., Yoshimura, H., Nagayama, K., *Chem. Phys. Lett.*, **204**, 455 (1993).
- (34) Kralchevsky, P.A., Nagayama, K., *Langmuir*, **10**, 23 (1994).
- (35) Dimitrov, A.S., Nagayama, K., *Langmuir*, **12**, 1303 (1996).
- (36) Carbajo, M.C., *Diploma de Estudios Avanzados*, Universidad Complutense de Madrid, Junio 2002.
- (37) Mi, P., Dong, P., Cheng, B., Li, X., Zhang, C., *Adv. Mater.*, **13**(6), 437 (2001).
- (38) Woodcock, L.V., *Nature*, **385**, 141 (1997).
- (39) Pieranski, P., *Contemp. Phys.*, **24**, 25 (1983).
- (40) Míguez, H., Mesguer, F., López, C., Blanco, A., Moya, J.S., Requena, J., Mifsud, A., Fornés, V., *Adv. Mater.*, **10**, 480 (1998).
- (41) Mayoral, R., Requena, J., Moya, J.S. López, C., Cintas, A., Míguez, H., Mesguer, F., Vázquez, L., Holgado, M., Blanco, A., *Adv. Mater.*, **9**, 257 (1997).
- (42) Stein, A., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **44-45**, 227 (2001).
- (43) Park, S.H., Xia, Y.N., *Chem. Mater.*, **10**, 1745 (1998).

- (44) Yan, H.W., Blandford, C.F., Holland, B.T., Smyrl, W.H., Stein, A., *Chem. Mater.*, **12**, 1134 (2000).
- (45) Kulinowski, K.M., Jiang, P., Vaswani, H., Colvin, V.L., *Adv. Mater.*, **12**(11), 833 (2000).
- (46) Choi, J., Wehrspohn, R.b., Lee, J., Gösele, U., *Electrochim. Acta*, **49**, 2645 (2004)..
- (47) Bartlett, P.N., Birkin, P.R., Ghanem, M.A., *Chem. Commun.*, 1671 (2000).
- (48) Blanco, A., Chomski, E., Grabtchak, S., Ibisate, M., John, S., Leonard, S.W., Lopez, C., Meseguer, F., Miguez, H., Mondia, J.P., Ozin, G.A., Toader, O., Van Driel, H.M., *Nature*, **405**, 437 (2000).
- (49) Zhahidov, A.A., Baughman, R.H., Iqbal, A., Cul, C., Khayrullin, I., Dantas, S.O., Marti, J., Ralchenko, V.G., *Science*, **282**, 897 (1998).
- (50) Carbajo, M.C., Gómez, A., Torralvo, M.J. Enciso, E., *J. Mater. Chem.*, **12**, 2740 (2002).
- (51) Carbajo, M.C., Lopez, C., Gómez, A., Torralvo, M.J., Enciso, E., *J. Mater. Chem.*, **13** 2311 (2003).
- (52) Schroden, R.C., Al-Daous, M., Sokolov, S., Melde, B.J., Lytle, J.C., Stein, A., Carbajo, M.C., Torralvo, M.J., Enciso, E., *J. Mater. Chem.*, **12**, 3261 (2002).
- (53) Holland, B.T., Blandford, C.F., Do, T., Stein, A., *Chem. Mater.*, **11**, 795 (1999).
- (54) Vlasov, Y.A., Yao, N., Norris, D.J., *Adv. Mater.*, **11**, 165 (1999).
- (55) Brinker, C.J., Scherer, G.W., en "*Sol-Gel Science*", Academic Press, New York, 1990.
- (56) Mackenzie, J.D., *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 1 (1982).
- (57) Dislich, H., *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 599 (1985).
- (58) Iler, R.K., en "*The Chemistry of Silica*", Wiley, New York, (1979).
- (59) Scherer, G.W., *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 199 (1986).
- (60) Klein, L.C., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 227 (1985).
- (61) Brinker, C.J., Bunker, B.C., Dallant, D.R., Ward, K.J., *J. Chim. Phys.*, **83**, 851 (1986).
- (62) Hench, L.L., West, J.K., *Chem. Rev.*, **90**, 33 (1990).
- (63) Livage, J., Henry, M., Sanchez, C., *Prog. Solid State Ch.*, **18** (4), 259 (1988).

- (64) Ref. 10. p. 25.
- (65) Baran, V., *Coordin. Chem. Rev.*, **6**, 65 (1971).
- (66) Freedman, M.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2072 (1958).
- (67) Kepert, D.L., *Prog. Inorg. Chem.*, **4**, 199 (1962).
- (68) Tytko, R.H., Glemser, O., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **19**, 239 (1976).
- (69) Mehrotra, R.C., *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 1 (1988).
- (70) Sanchez, C., Livage, J., Henry, M., Babonneau, F., *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 65 (1988).
- (71) Soler-Illia, G.J.A.A., Sanchez, C., Lebeau, B., Patarin, J., *Chem. Rev.*, **102**, 4093 (2002).
- (72) Ulrich, R., *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 174 (1988).
- (73) Mackenzie, J.D., *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 162 (1988).
- (74) Blanford, C.F., Yan, H., Schroden, R.C., Al-Daous, M., Stein, A., *Adv. Mater.*, **13**(6), 401 (2001).
- (75) Hozumi, A., Yokogawa, Y., Kameyama, T., Hiraku, K., Sugimura, H., Takai, O., Okido, M., *Adv. Mater.*, **12**, 985 (2000).
- (76) Homola, A., James, R.O., *J. Colloid Interface Sci.*, **59**(1), 123 (1976).
- (77) Yu, W.L., Bouyer, F., Borkovec, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **241**, 392 (1976).
- (78) McClellan, A.L., Harnsberger, H.F., *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 577 (1967).
- (79) Lippens, B.C., De Boer, J.H., *J. Catal.*, **4**, 319 (1965).
- (80) Gregg, S.J., Sing, K.S.W., en "*Adsorption, Surface Area and Porosity*", Academic Press, Londres (1981).
- (81) Lippens, B.C., Linsen, B.G., de Boer, J.H., *J. Catal.*, **3**, 32 (1964).
- (82) Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
- (83) Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., en "*Adsorption by Powders and Porous Solids*", Academic Press, Londres (1999), p. 193.
- (84) Broekhoff, J.C.P., De Boer, J.H., *J. Catal.*, **10**, 368 (1968).



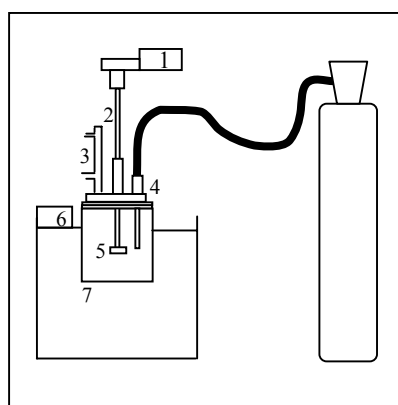
3. Ópalos de látex

- 3.1. Síntesis de las partículas de látex.
 - 3.2. Caracterización de las partículas.
 - 3.3. Preparación de los ópalos de látex.
 - 3.4. Caracterización de los empaquetamientos.
 - 3.4.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido y de transmisión.
 - 3.4.2. Caracterización mediante adsorción de gas.
 - 3.5. Discusión de los resultados.
 - 3.6. Conclusiones.
 - 3.7. Referencias
-

3.1. Síntesis de las partículas de látex.

Se han sintetizado partículas de látex de diferente composición, poliestireno (PS), poli[estireno-co-2-hidroxietilmetacrilato] (PS-HEMA), poli[estireno-co-ácido acrílico] (PS-AA), poli[estireno-co-ácido metacrílico] (PS-AMA), poli[estireno-co-ácido itacónico] (PS-AI) y polimetilmetacrilato (PMMA).

La síntesis se ha realizado en una emulsión libre de surfactantes (1-3), mediante reacciones de polimerización (en el caso del poliestireno) o copolimerización. El proceso se lleva a cabo introduciendo en el matraz de reacción (figura 3.1) la cantidad apropiada de agua y el/los monómeros necesarios. Cuando el baño alcanza la temperatura de reacción se purga durante 30 minutos con N_2 para reducir la concentración de oxígeno en el medio de reacción de manera que no disminuya la eficiencia del iniciador. Posteriormente, se añade el iniciador, persulfato potásico en todos los casos excepto en la síntesis de PMMA, en la que se utilizó α,α' -Azodiisobutiramidina diclorhidrato. Durante la reacción se mantiene el flujo de N_2 y agitación constante que se controla mediante un tacómetro. Cuando finaliza la síntesis, la suspensión se filtra a través de lana de vidrio y se pasa a una bolsa de diálisis donde se mantiene aproximadamente un mes en agua desionizada que se cambia diariamente.



- 1) Tacómetro.
- 2) Agitador.
- 3) Condensador.
- 4) Entrada de gas.
- 5) Reactor.
- 6) Control de temperatura.
- 7) Baño de agua.



Figura 3.1. Esquema y fotografía del reactor empleado en la síntesis de las partículas de látex.

En la tabla 3.1 se recogen las relaciones molares de reactivos y la temperatura y tiempo de reacción para cada síntesis. En la primera columna de la tabla se indica la nomenclatura empleada para cada muestra. Los subíndices x e y que aparecen en la fórmula estructural de los polímeros y copolímeros indican la fracción molar de los comonómeros en el compuesto final.

Tabla 3.1. Relaciones molares de los reactivos utilizados en la síntesis de los diferentes látex, temperatura y tiempo de reacción.

		Poliestireno PS				$\left[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2 \right]_x$				
	H₂O	S 10³	HEMA 10³	AMA 10³	AA 10³	AI 10³	PSK 10⁵	T (°C)	t (h)	
L1	1	29	--	--	--	--	3.6	70	9.3	
L2	1	29	--	--	--	--	3.6	65	9.3	
L3	1	29	--	--	--	--	3.7	70	24.0	
L4	1	31	--	--	--	--	4.0	65	8.6	
		Poli[estireno-co-2-hidroxietilmetacrilato] PS-HEMA				$\text{HOH}_2\text{C-CH}_2\text{-OOC}$ $\left[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2 \right]_x \left[\text{CH}_2\text{-C}(\text{H}_3) \right]_y$				
	H₂O	S 10³	HEMA 10³	AMA 10³	AA 10³	AI 10³	PSK 10⁵	T (°C)	t (h)	
L5	1	24	2.7	--	--	--	3.8	70	3.7	
L6	1	22	2.5	--	--	--	3.8	70	8.0	
		Poli[estireno-co-ácido acrílico] PS-AA				$\left[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2 \right]_x \left[\text{H}_2\text{C-CH}(\text{COOH}) \right]_y$				
	H₂O	S 10³	HEMA 10³	AMA 10³	AA 10³	AI 10³	PSK 10⁵	T (°C)	t (h)	
L7	1	24	--	--	1.8	--	3.7	70	6.0	
L8	1	24	--	--	1.8	--	3.7	70	5.0	
L9	1	24	--	--	1.8	--	3.7	70	5.0	
		Poli[estireno-co-ácido metacrílico] PS-AMA				$\left[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2 \right]_x \left[\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{COOH}) \right]_y$				
	H₂O	S 10³	HEMA 10³	AMA 10³	AA 10³	AI 10³	PSK 10⁵	T (°C)	t (h)	
L10	1	25	--	1.8	--	--	3.6	70	7.0	
L11	1	25	--	1.8	--	--	3.6	70	7.0	
L12	1	25	--	1.8	--	--	3.6	70	7.0	
		Poli[estireno-co-ácido itacónico] PS-AI				HOOC $\left[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2 \right]_x \left[\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{-COOH}) \right]_y$				
	H₂O	S 10³	HEMA 10³	AMA 10³	AA 10³	AI 10³	PSK 10⁵	T (°C)	t (h)	
L13	1	24	--	--	--	1.8	3.6	70	8.0	
L14	1	24	--	--	--	1.8	3.6	70	8.0	
L15	1	24	--	--	--	1.8	3.7	70	7.3	
		Polimetilmetacrilato PMMA				COO-CH_3 $\left[\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3) \right]_x$				
	H₂O	MMA 10³	HEMA 10³	AMA 10³	AA 10³	AI 10³	AIBA 10⁵	T (°C)	t (h)	
L16	1	47	--	--	--	--	6.3	76	1.0	

S-Estireno; HEMA- 2-hidroxietilmetacrilato; AMA- ácido metacrílico; AA- ácido acrílico;
MMA-Metilmetacrilato; AI- ácido itacónico; PSK- persulfato potásico;
AIBA- α,α' -Azodiisobutiramidina, diclorhidrato,

3. 2. Caracterización de las partículas.

En las figuras 3.2 y 3.3 se recogen micrografías e histogramas mostrando la distribución de tamaños de partícula que corresponden a látex de diferente composición. En las micrografías se puede observar que todas las partículas presentan superficie lisa excepto en el caso del PS-HEMA. La rugosidad que se observa en este caso se ha interpretado como debida a la presencia de cadenas de HEMA en la superficie (2, 4). Se puede ver también que se forman cuellos interparticulares, lo que indica el carácter viscoelástico de la superficie debido a la baja temperatura de transición vítrea (2).

Los histogramas que aparecen en las figuras 3.2 y 3.3 se han obtenido midiendo en las micrografías el diámetro de al menos 70 partículas de cada muestra, obteniéndose en todos los casos distribuciones muy estrechas. A partir de estas medidas se han calculado los valores del diámetro medio (\bar{D}_n), del diámetro promedio en peso (\bar{D}_w) y del diámetro promedio en volumen (\bar{D}_v).

$$\bar{D}_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad \bar{D}_w = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad \bar{D}_v = \left[\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right]^{1/3}$$

siendo n_i el número de partículas con diámetro d_i . Utilizando el diámetro medio y el diámetro promedio en peso se ha calculado el índice de polidispersidad (PDI) (5-7).

$$PDI = \frac{\bar{D}_w}{\bar{D}_n}$$

Los valores obtenidos para estos parámetros correspondientes a las muestras de látex de diferente composición y preparados en diferentes condiciones se recogen en la tabla 3.2.

Para que una suspensión sea considerada monodispersa el criterio que se sigue generalmente es que tenga un $PDI \leq 1.01$. De acuerdo con esto, en todos los látex sintetizados las partículas son monodispersas.

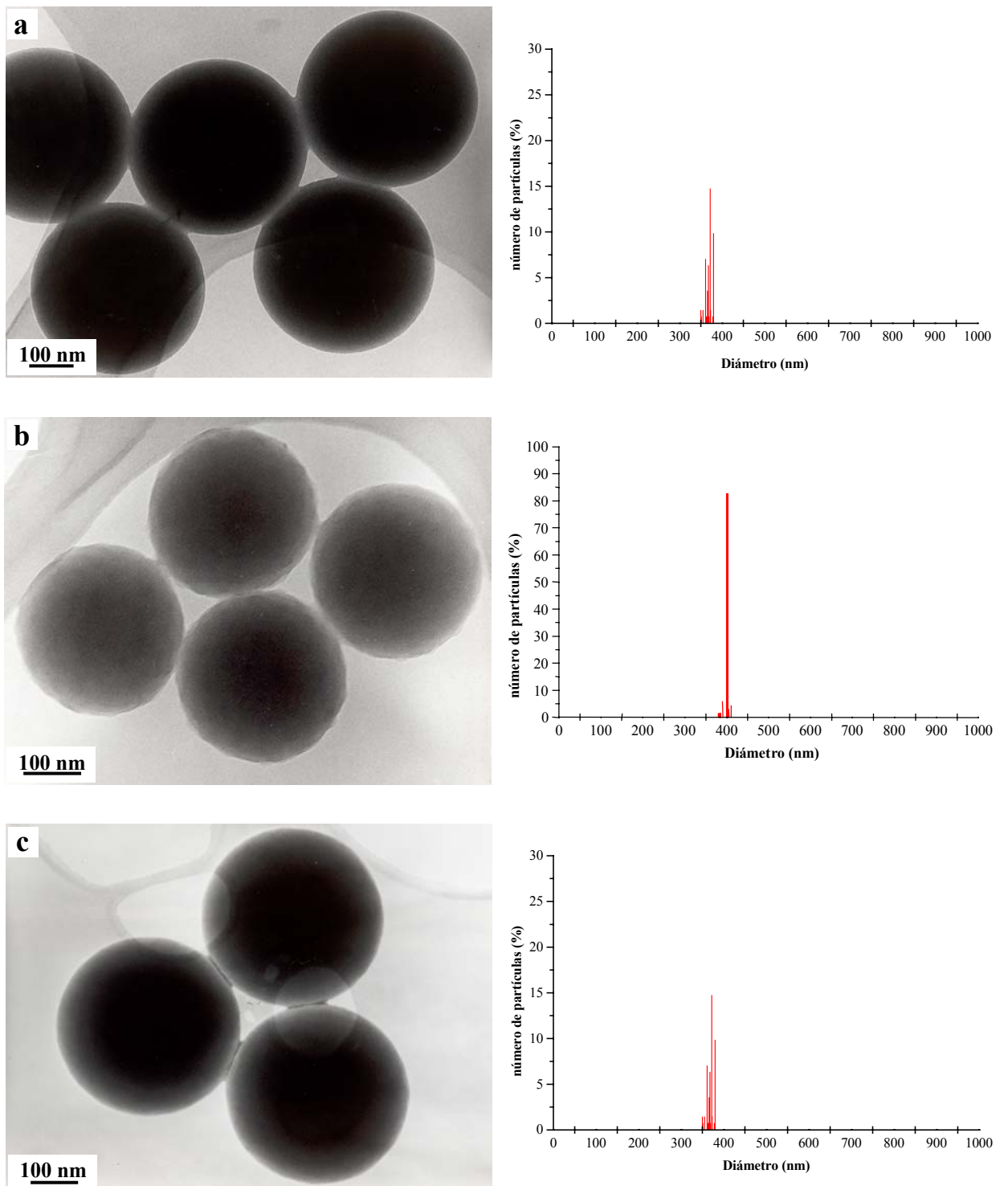


Figura 3.2. Micrografías de TEM y distribución de tamaños de partícula correspondientes a PS (L2) (a), PS-HEMA (L6) (b) y PS-AA (L9) (c).

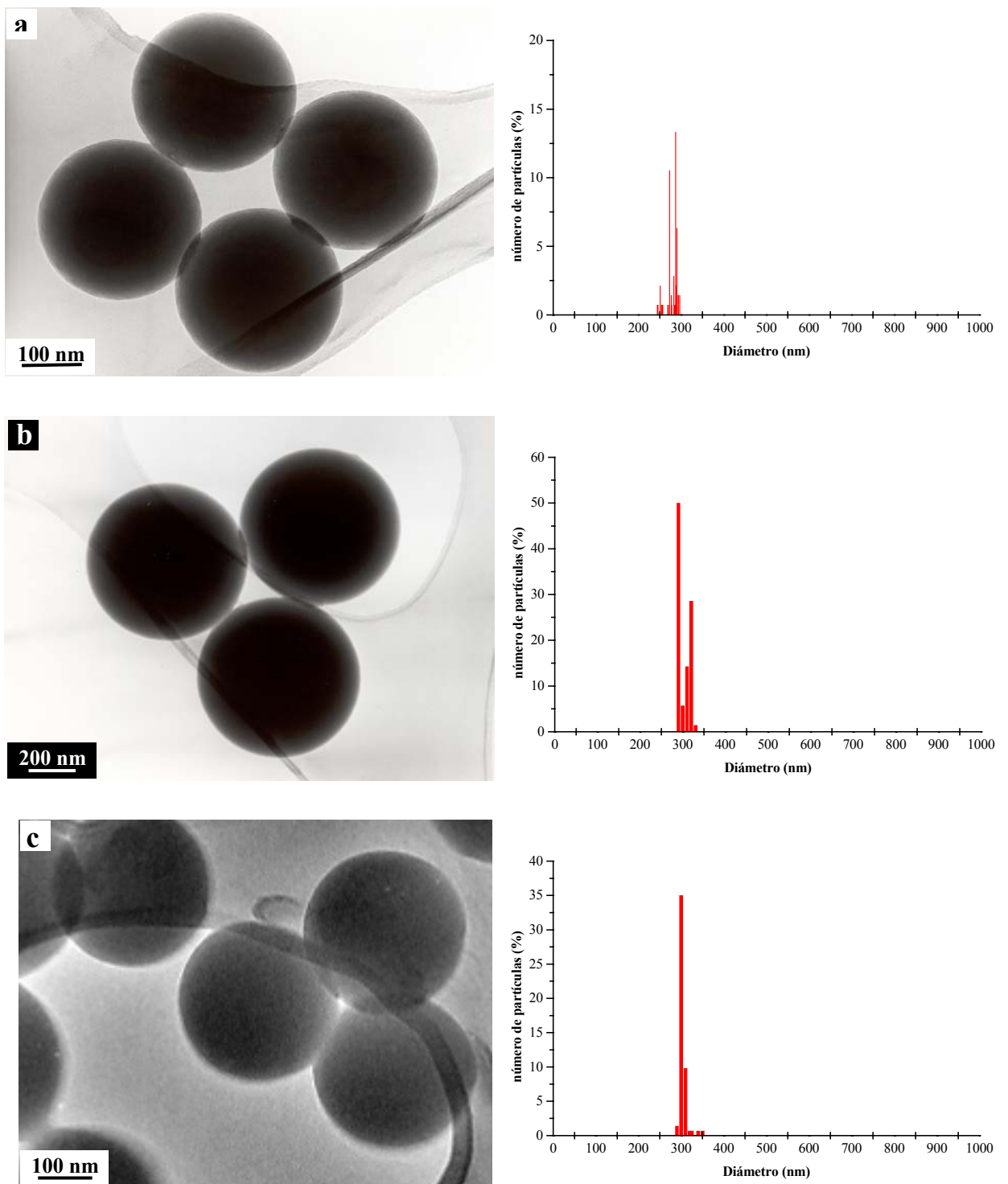


Figura 3.3. Micrografías de TEM y distribución de tamaños de partícula correspondientes a PS-AMA (L10) (a), PS-AI (L12) (b) y PMMA (L16) (c).

Tabla 3.2. Diámetro medio (\bar{D}_n), diámetro medio en peso (\bar{D}_w), diámetro medio en volumen (\bar{D}_v) e Índice (PDI) de polidispersidad de los diferentes látex.

Composición	Látex	\bar{D}_n (nm)	\bar{D}_w (nm)	\bar{D}_v (nm)	PDI
PS	L1	427 ± 4	429	427	1.005
	L2	399 ± 1	399	399	1.007
	L3	783 ± 6	785	784	1.003
	L4	415 ± 2	416	415	1.001
PS-HEMA	L5	383 ± 4	386	384	1.007
	L6	288 ± 2	289	288	1.003
PS-AA	L7	329 ± 3	331	330	1.005
	L8	355 ± 1	355	355	1.000
	L9	369 ± 2	370	370	1.001
PS-AMA	L10	280 ± 3	281	280	1.006
	L11	298 ± 3	299	299	1.004
	L12	305 ± 3	306	305	1.005
PS-AI	L13	486 ± 3	487	487	1.002
	L14	519 ± 4	519	519	1.001
	L15	497 ± 5	500	498	1.005
PMMA	L16	304 ± 2	304	304	1.003

En la figura 3.4 se muestran los espectros infrarrojo obtenidos para partículas de látex de diferente composición. Se pueden observar dos grupos de bandas en la zona $3000-2800\text{cm}^{-1}$ características de tensiones C-H (grupos aromáticos y alifáticos). En el espectro del PMMA solo aparece un grupo de bandas en esta zona que corresponde a tensiones C-H de grupos alifáticos. En torno a 1720cm^{-1} aparece una banda en todos los casos salvo en el PS que se puede asignar a la tensión C=O y confirma la presencia del comonomero en los copolímeros. En el rango $1650-1400\text{cm}^{-1}$ se observan bandas que pueden ser asignadas a tensiones C=C del anillo (1600cm^{-1}) y a deformaciones del grupo CH_2 y del grupo Ar-C-H ($1495-1450\text{cm}^{-1}$). En los espectros de PS-HEMA y PS-AMA las bandas que se observan en esta zona corresponden además a deformaciones del grupo CH_3 . En el espectro del PMMA en la zona $1500-1400\text{cm}^{-1}$ aparecen bandas correspondientes a deformaciones de los grupos CH_3 y CH_2 y en la zona $1300-1100\text{cm}^{-1}$ bandas que se pueden asignar a tensiones C-C-O y C-O-C. En todos los espectros se observa en torno a $1100-1000\text{cm}^{-1}$ una banda que corresponde a tensiones C-C y en la zona $800-600\text{cm}^{-1}$ aparecen bandas intensas que se asignan a deformaciones de los grupos CH_2 ($\approx 750\text{cm}^{-1}$) y Ar-C-H ($\approx 700\text{cm}^{-1}$) (que no aparece en el caso del PMMA) (8-10).

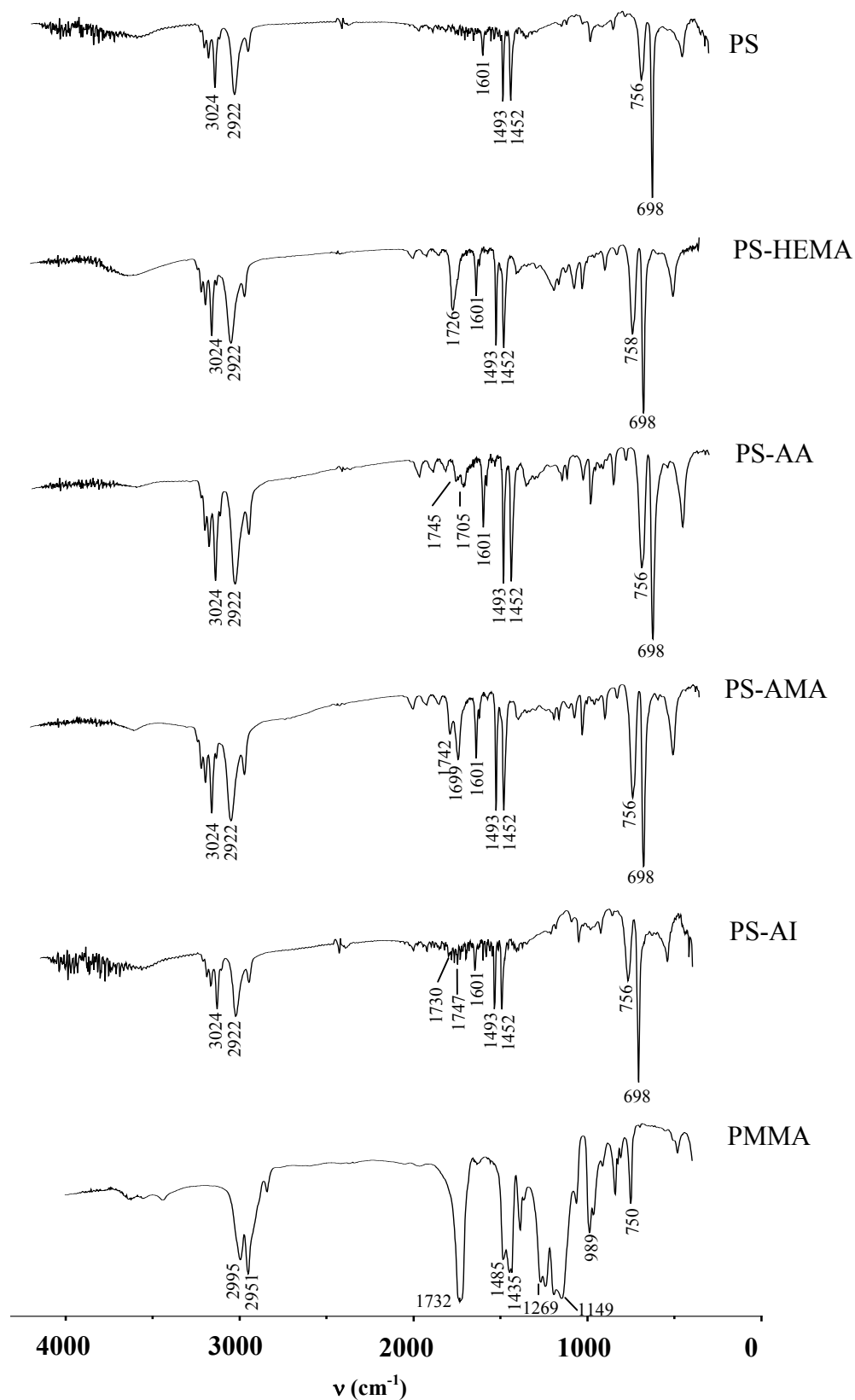


Figura 3.4. Espectros infrarrojo correspondientes a látex de diferente composición, PS (L1), PS-HEMA (L6), PS-AA (L9), PS-AMA (L11), PS-AI (L14) y PMMA (L16).

La temperatura de transición vítrea (T_g) de los diferentes látex se determinó mediante DSC. En todos los casos las curvas presentan un efecto endotérmico en el rango de temperaturas 100-120°C que corresponde a la transición vítrea del polímero. En la figura 3.5 se muestran curvas de DSC representativas y en la tabla 3.3 se recogen la temperatura del inicio de la transición (T_i) de los látex preparados y la de transición vítrea (T_g) para los homopolímeros correspondientes (11).

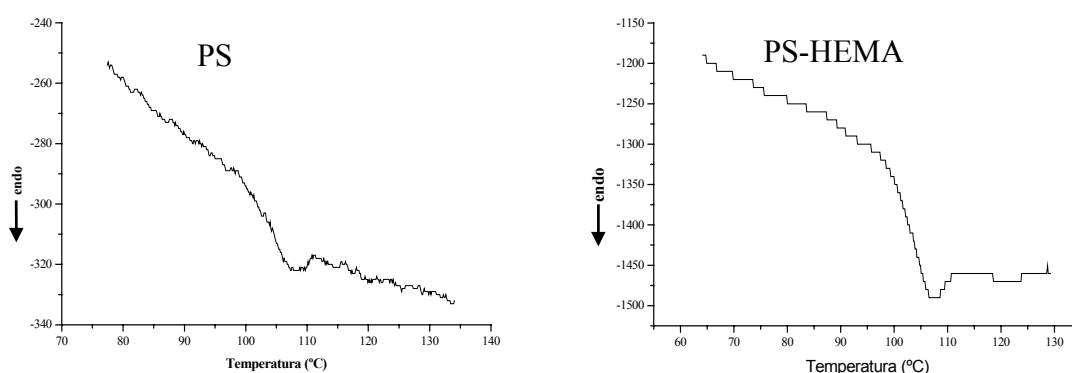


Figura 3.5. Curvas DSC correspondientes a los látex, PS (L2), PS-HEMA (L6).

Tabla 3.3. Temperatura de inicio de la transición (T_i) de los látex preparados y T_g de los homopolímeros correspondientes (11).

Composición	Látex	T_i (°C)	Homopolímero	T_g (°C)
PS	L1	104	PS	100-106
	L2	108		
	L3	107		
	L4	106		
PS-HEMA	L5	107	PHEMA	85
	L6	105		
PS-AA	L7	108	PAA	106
	L8	106		
	L9	105		
PS-AMA	L10	114	PAMA	228
	L11	116		
	L12	114		
PS-AI	L13	108	PAI	160
	L14	105		
	L15	109		
PMMA	L16	109	PMMA	105

La T_g de un copolímero se puede relacionar con la composición molar de los correspondientes comonómeros mediante la expresión:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g1}} + \frac{x_2}{T_{g2}}$$

siendo T_g , T_{g1} y T_{g2} las temperaturas de transición vítrea del copolímero y de los comonómeros 1 y 2 respectivamente. En esta expresión, x_1 y x_2 son las fracciones molares de los comonómeros 1 y 2. En los casos de PS-HEMA, PS-AA y PS-AI los valores de la T_g de los comonómeros son muy parecidos, de ahí que no tenga mucha influencia la proporción que se emplee de cada uno de ellos en la síntesis del copolímero. Por tanto, la T_g del copolímero es en todos los casos muy semejante como se observa en la tabla 3.3. Si se aplica la expresión anterior a los látex PS-HEMA, PS-AA y PS-AI los valores teóricos de la T_g son 104°C para PS-HEMA, 106°C para PS-AA y 107°C para PS-AI, lo que está en buen acuerdo con los resultados experimentales obtenidos. En el caso del AMA, la diferencia en el valor de la T_g con respecto al estireno es mayor y por tanto tiene mayor influencia en la T_g del copolímero final, pese a entrar en menor proporción (relación molar S:AMA = 13.8:1). Si se calcula el valor teórico de la T_g se obtiene un valor de 113.5°C, que es muy próximo a los resultados experimentales (tabla 3.3).

En la figura 3.6 se muestran diagramas de análisis termogravimétrico y térmico diferencial obtenidos en corriente de oxígeno representativos de los látex preparados. La curva del análisis térmico diferencial correspondiente a PS-AMA (L10) muestra dos procesos exotérmicos a aproximadamente 400°C y 500°C (figura 3.6 b) que van acompañados de pérdida de masa como se observa en la correspondiente curva de análisis termogravimétrico (figura 3.6 a). Ambos procesos corresponden a la oxidación de la materia orgánica y en el primero de ellos se pierde al menos un 90% de la muestra. El producto de la primera etapa de descomposición a 300-400°C es una mezcla de compuestos orgánicos de difícil identificación (11). La curva de DTA de PMMA (L16) (figura 3.6 d) muestra solo un proceso exotérmico con máximo a aproximadamente 300°C que corresponde a la oxidación completa de la muestra como se observa por la pérdida de peso en la curva de TGA (figura 3.6 c) (12).

El comportamiento térmico del resto de los látex, PS, PS-HEMA, PS-AA y PS-AI es semejante al de PS-AMA.

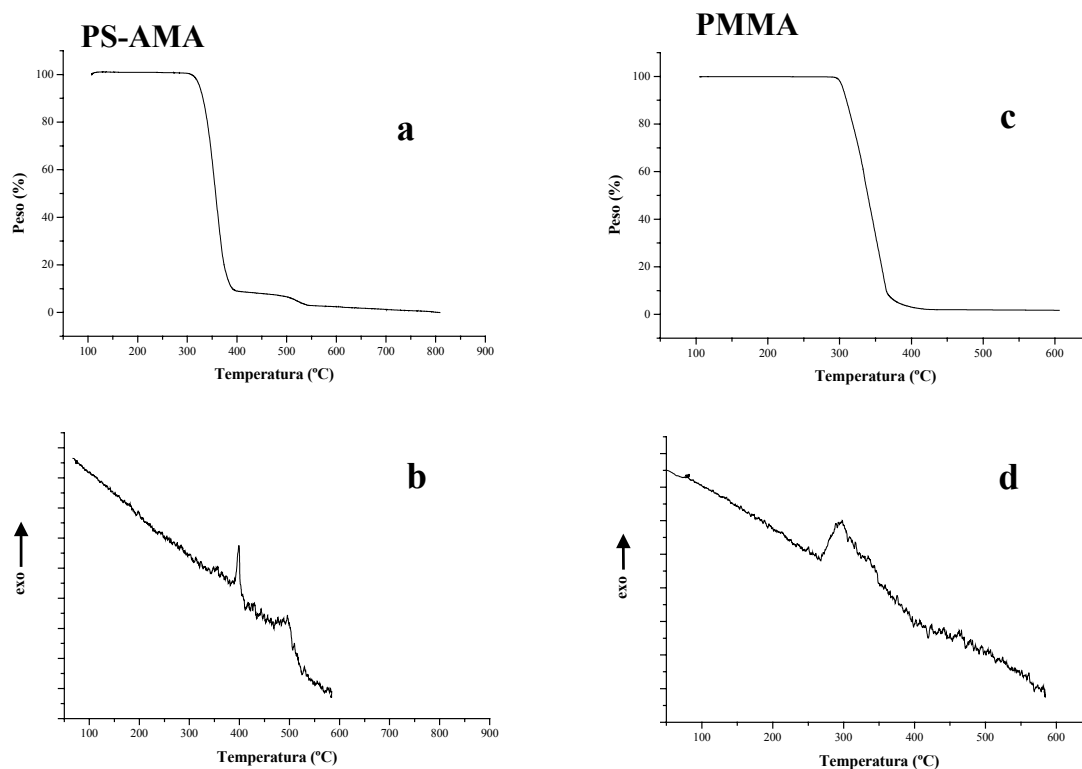


Figura 3.6. Curvas TGA y DTA correspondientes a PS-AMA (L10) (a, b) y PMMA (L16) (c, d).

Mediante valoraciones conductimétricas y potenciométricas es posible estimar la carga asociada a grupos ácidos (6, 7, 10) que en los látex sintetizados provienen de los comonomeros hidrofílicos y los grupos terminales sulfato que hayan experimentado la reacción de Kolthoff (13). En las figuras 3.7 y 3.8 se representan las gráficas correspondientes a las curvas conductimétricas y potenciométricas obtenidas al valorar con NaOH suspensiones de diferentes látex.

Valoraciones conductimétricas. En el caso de las suspensiones de PS se observa, en todos los casos, un aumento lineal de la conductividad debida a la adición de valorante. Sin embargo, en las valoraciones del resto de los diferentes látex, se obtienen curvas conductimétricas en las que al comienzo de la valoración se produce una subida suave de la conductividad con la adición de valorante hasta llegar a un punto, el punto de equivalencia, en el que se produce un cambio que da lugar a una segunda recta con

mayor pendiente. Este comportamiento es el que generalmente se observa en valoraciones conductimétricas de un ácido débil (6, 7). Como punto de equivalencia de la valoración se toma el punto de corte de las dos rectas extrapoladas, lo que permite estimar la densidad de carga debida a grupos ácidos (tabla 3.4).

Las diferencias entre los valores encontrados para partículas del mismo tipo de látex se pueden deber en primer lugar a que proceden de diferentes síntesis. Incluso cuando las síntesis se realizan en condiciones análogas es difícil reproducir la concentración de grupos superficiales. Además, tanto la historia previa de la muestra (método de limpieza de las partículas, envejecimiento, concentración de la suspensión mediante centrifugación) como pequeñas variaciones en las condiciones de medida pueden también tener efecto en los resultados.

Valoraciones potenciométricas. Las curvas potenciométricas obtenidas son análogas a las que generalmente se obtienen en las valoraciones de látex (6, 7) y características de ácidos débiles (14). Para pequeñas adiciones de valorante se observa una subida rápida de pH, seguido de un cambio continuo de pendiente hasta una zona en la que el pH prácticamente no varía con la adición de valorante, NaOH. En las partículas de látex los grupos ácido son ácidos débiles y pueden estar distribuidos en zonas con diferente grado de accesibilidad. Esto puede conducir a constantes de disociación ligeramente diferentes por lo que el cambio continuo de pendiente que se observa en las curvas de valoración se puede asociar a puntos de equivalencia muy próximos. El punto de equivalencia se ha estimado a partir del punto de corte que se obtiene por extrapolación de los dos tramos rectos. A partir del punto de equivalencia se ha calculado la densidad de carga que corresponde a los grupos ácidos en cada uno de los diferentes látex (tabla 3.4).

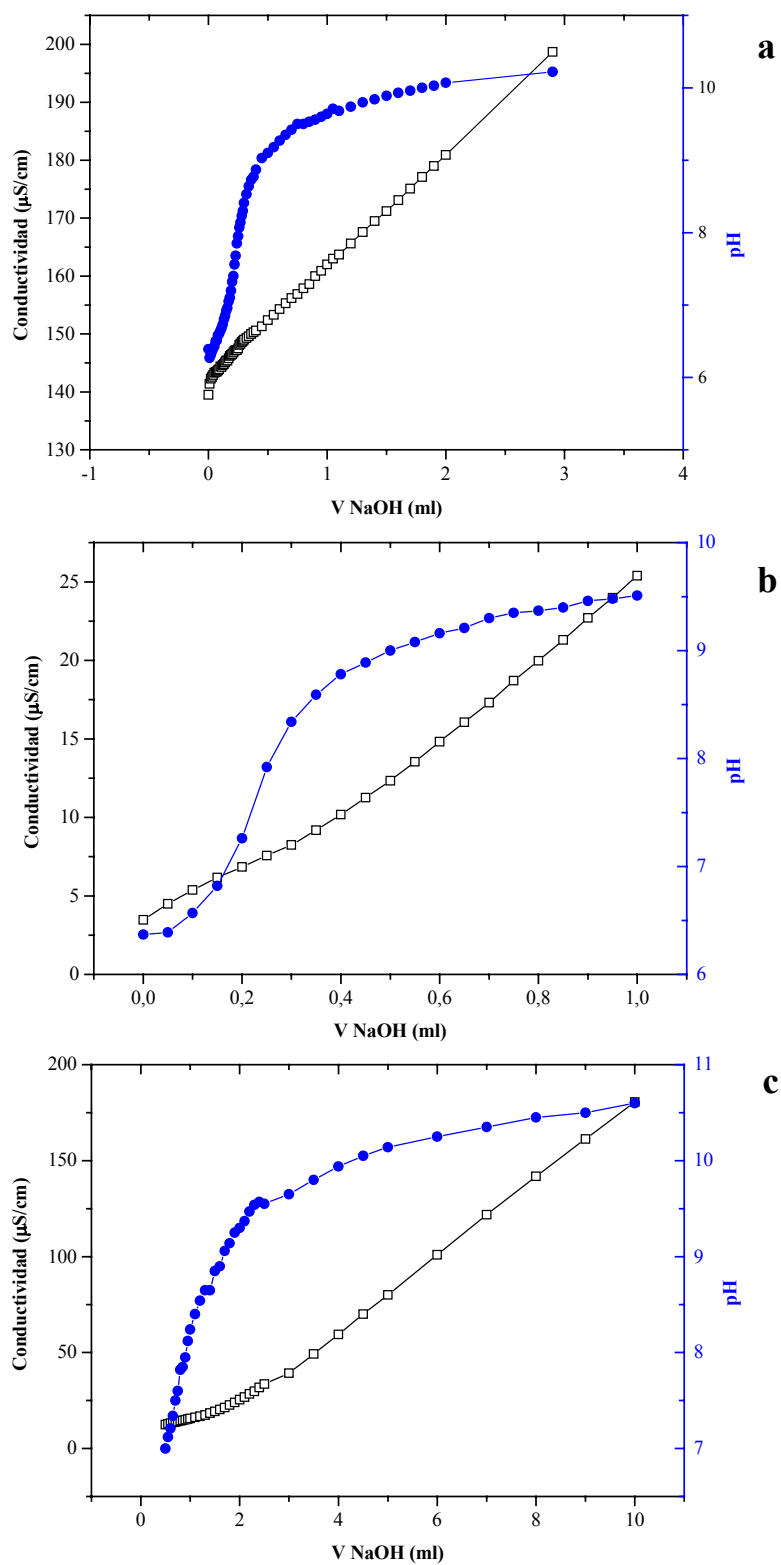


Figura 3.6. Curvas de valoración conductimétrica y potenciométrica de PS (L1)(a), PS-HEMA (L6)(b) y PS-AA (L7)(c).

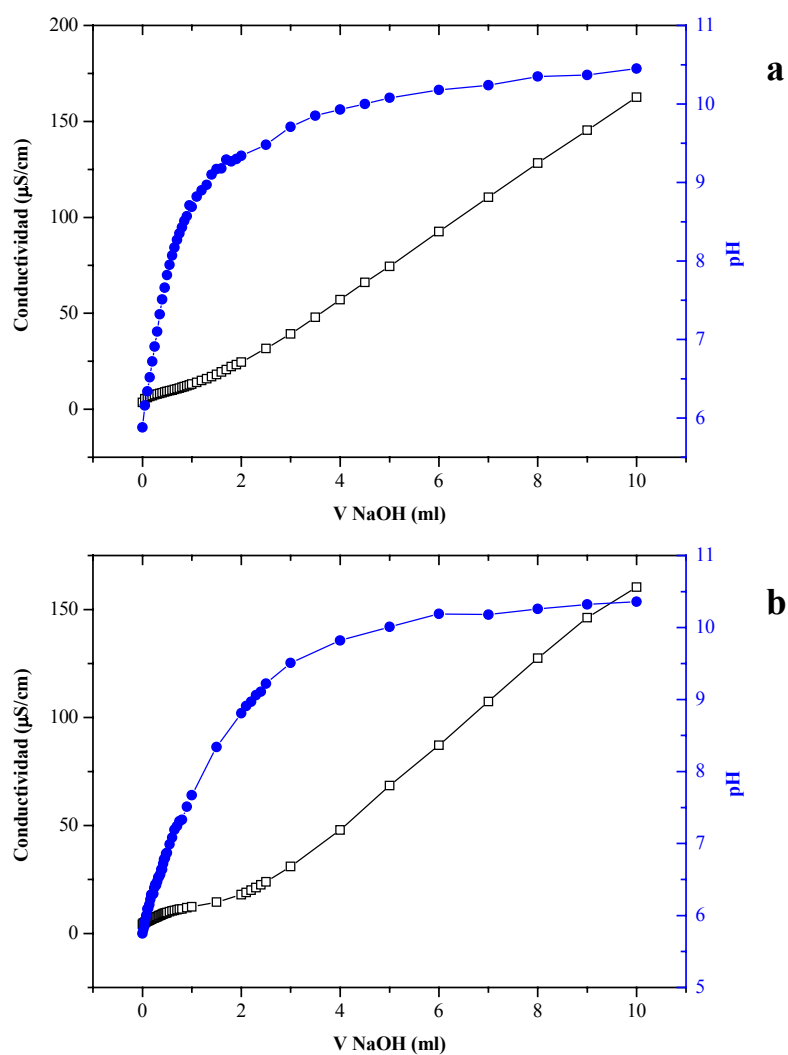


Figura 3.7. Curvas de valoraciones conductimétrica y potenciométrica de PS-AMA (L12)(a) y PS-AI (L15)(b).

Tabla 3.4. Densidad de carga debida a grupos ácidos de diferentes látex estimados a partir de la valoración conductimétrica (1) y de la valoración potenciométrica (2).

Composición	Látex	\bar{D}_n (nm)	Densidad de carga-1 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Densidad de carga-2 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
PS-HEMA	L5	383	58(1)	30(2)
	L6	288	29(1)	21(1)
PS-AA	L7	329	149(1)	103(3)
	L8	355	36(1)	30(1)
	L9	369	60(1)	57(1)
PS-AMA	L10	280	58(2)	67(1)
	L12	275	39(2)	23(2)
PS-AI	L13	486	57(1)	48(1)
	L14	519	81(6)	87(4)
	L15	497	68(2)	71(1)

Por otra parte, se ha realizado la caracterización electrocinética de suspensiones de látex de diferentes tipos a partir de la medida de la movilidad electroforética. Previamente se realizó un estudio de la variación de la movilidad con la concentración (figura 3.8), observándose que la movilidad aumenta con la concentración hasta un

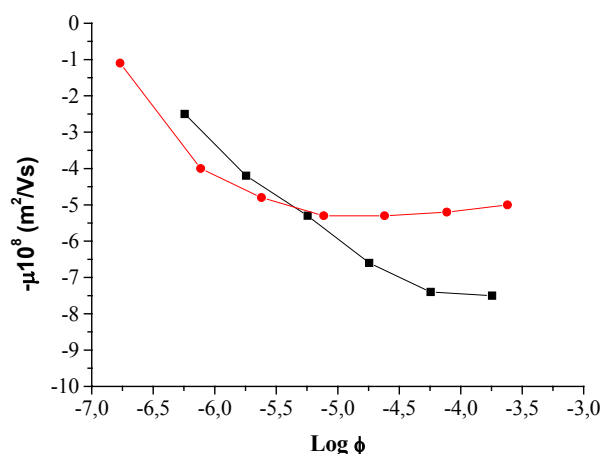


Figura 3.8. Representación de la movilidad frente a la fracción de volumen de L10 (● PS-AMA) y L14 (■ PS-AI).

punto en el que se alcanza una meseta de estabilidad, de acuerdo con resultados previos (15).

En esta meseta se realizaron posteriormente estudios de variación de la movilidad con el pH de la suspensión de diferentes látex cuyos resultados se recogen en la tabla 3.5. Estos resultados indican que al aumentar el pH aumenta la movilidad de las partículas, lo que también está de acuerdo con resultados previos (16).

Tabla 3.5. Valores de movilidad de diferentes látex para diferentes valores de pH.

Composición	Látex	pH-4	pH-5-6	pH-9
PS	L2	4.0(4)	4.1(4)	5.0(1)
PS-HEMA	L5	4.1(4)	4.2(4)	4.8(2)
PS-AMA	L10	3.9(6)	5.0(4)	5.2(2)
PS-AI	L14	4.6(6)	5.0(4)	5.7(5)

En la tabla 3.6 se muestran los resultados de las medidas de movilidad de diferentes suspensiones de látex. Estos valores de movilidad transformados en valores de potencial- ζ mediante la teoría de O'Brien y White (17) dan valores en torno a

-100mV que indican un potencial repulsivo suficiente como para que las suspensiones sean estables.

Tabla 3.6. Datos de movilidad para látex de diferente composición.

Composición	Látex	\bar{D}_n (nm)	Movilidad ($10^8 \text{ m}^2/\text{Vs}$)
PS	L2	399	4.7(1)
	L3	783	5.9(1)
	L4	415	5.1(1)
PS-HEMA	L6	288	5.5(1)
PS-AA	L7	329	5.2(1)
	L8	355	5.5(1)
	L9	369	5.9(1)
PS-AMA	L10	280	5.6(1)
	L12	305	4.3(2)
PS-AI	L13	486	5.5(1)
	L14	519	6.2(1)

3.3. Preparación de los ópalos de látex.

A partir de las suspensiones de partículas poliméricas se prepararon ópalos de látex eliminando el disolvente mediante evaporación, deposición sobre membranas de filtración y sedimentación por gravedad.

• *Evaporación del disolvente.*

Se tomaron muestras de las suspensiones de concentración entre 1×10^{10} - 1×10^{13} partículas/cm³ y se depositaron sobre soportes planos de vidrio. Se dejó evaporar el disolvente al aire, a temperatura ambiente en unos casos, o a 40°C.

• *Deposición sobre membranas de filtración.*

Porciones de las suspensiones en un rango de concentración de 1×10^9 - 1×10^{11} partículas/cm³ se depositaron sobre membranas de filtración (Isopore) con tamaño de poro de 0.2µm. La velocidad de filtración media osciló entre 0.03 y 0.05ml/min. En el proceso de filtración, el agua se elimina por la diferencia de presión entre las paredes de la membrana debido a la suspensión y las partículas llegan a la superficie del depósito por fuerzas de convección, de forma que la concentración puede variar a lo largo del proceso. La estimación de la posible variación de concentración, se realizó a partir de la banda correspondiente a los grupos aromáticos en los espectros UV/Visible. Para ello se tomaron alícuotas de las suspensiones a diferentes tiempos durante el proceso de filtración.

• *Sedimentación por gravedad.*

Suspensiones con concentración entre 1×10^{11} y 1×10^{12} partículas/cm³ se introdujeron en recipientes de vidrio de fondo plano sobre los que previamente se había colocado un soporte plano de vidrio. Los recipientes se cerraron y se mantuvieron a temperatura ambiente. Después de sesenta-noventa días se retiró el líquido sobrenadante y la capa depositada sobre el soporte se secó a 40°C.

3.4. Caracterización de los empaquetamientos.

3.4.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

En las figuras 3.9 y 3.10 se recogen micrografías correspondientes a ordenamientos de látex de diferente composición (tabla 3.2) obtenidos mediante evaporación del disolvente. En las micrografías que corresponden a la superficie

superior de las láminas se observan dominios ordenados separados por líneas de defectos (figura 3.9 e) y en muchos casos zonas desordenadas (figura 3.10 c). El ordenamiento más frecuente es hexagonal, aunque se observa también empaquetamiento cúbico (figura 3.10 c). En las micrografías correspondientes a superficies de fractura (figura 3.9 d, f y figura 3.10 b y d) se observan de nuevo zonas muy bien ordenadas (figura 3.9 d), zonas con diferentes tipos de ordenamiento y zonas desordenadas (figura 3.9 f).

Aunque en todas las muestras se pueden ver zonas con dominios ordenados de varias decenas de micras, los ordenamientos con mayor concentración de defectos se han obtenido con partículas de PS. Las micrografías que aparecen en la figura 3.11 corresponden a agrupamientos de partículas de PS, PS-HEMA y PS-AMA obtenidos al evaporar una gota de suspensión sobre la rejilla de Cu utilizada en microscopía de transmisión. En las micrografías que corresponden a partículas de PS se observan pequeños agrupamientos ordenados en dos dimensiones (figura 3.11 a) y escaso grado de orden tridimensional (figura 3.11 b). Las partículas de PS-HEMA y PS-AMA forman mejores ordenamientos en 2D (figura 3.11 c) y en 3D (figura 3.11 d-g). La micrografía 3.11 (d) corresponde a un empaquetamiento cúbico compacto de partículas de PS-HEMA proyectado a lo largo de la dirección [111]. Ordenamientos de partículas de PS-AMA de dos capas de espesor proyectados a lo largo de las direcciones [111], [110] y [100] se muestran en las micrografías 3.11 (e), (f), y (g) respectivamente.

En la micrografía 3.11 (e), se pueden distinguir los huecos octaédricos y tetraédricos entre dos capas compactas de esferas proyectados a lo largo de la dirección [111]. En la micrografía 3.11 (h), a bajos aumentos, se pueden observar dominios ordenados con diferentes orientaciones.

La figura 3.12 muestra micrografías de la superficie superior y de fractura de láminas de diferentes látex obtenidas por filtración. En todos los casos el tipo de orden en la superficie de la lámina (figura 3.12 a, c y f) es muy parecido y presenta una microestructura en dominios en los que coexisten empaquetamientos hexagonal y cúbico junto con zonas desordenadas. Parece, sin embargo, que es ligeramente peor el orden obtenido con partículas de PS. Por este procedimiento se han podido obtener láminas de espesor uniforme (figuras 3.12 b, d, e y g) desde $\sim 10\mu\text{m}$ hasta $150\mu\text{m}$. En estas micrografías al igual que en la superficie superior de las láminas se

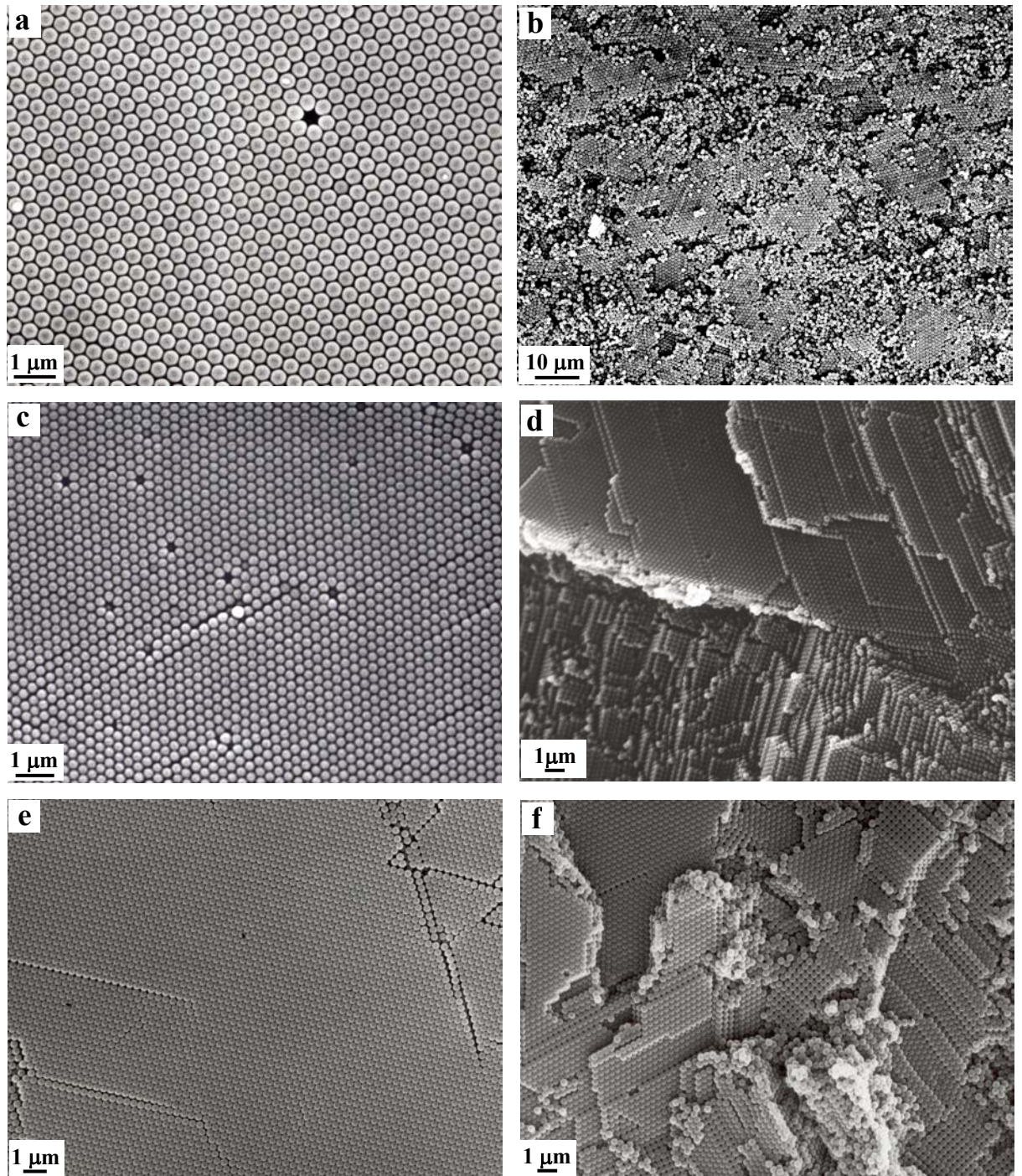


Figura 3.9. Micrografías obtenidas por SEM mostrando la superficie superior (a, b, c, e) y de fractura (d, f) de láminas de PS (L1) (a) (L3) (b), PS-HEMA (L6) (c, d), PS-AA (L7) (e, f) obtenidos por evaporación del disolvente.

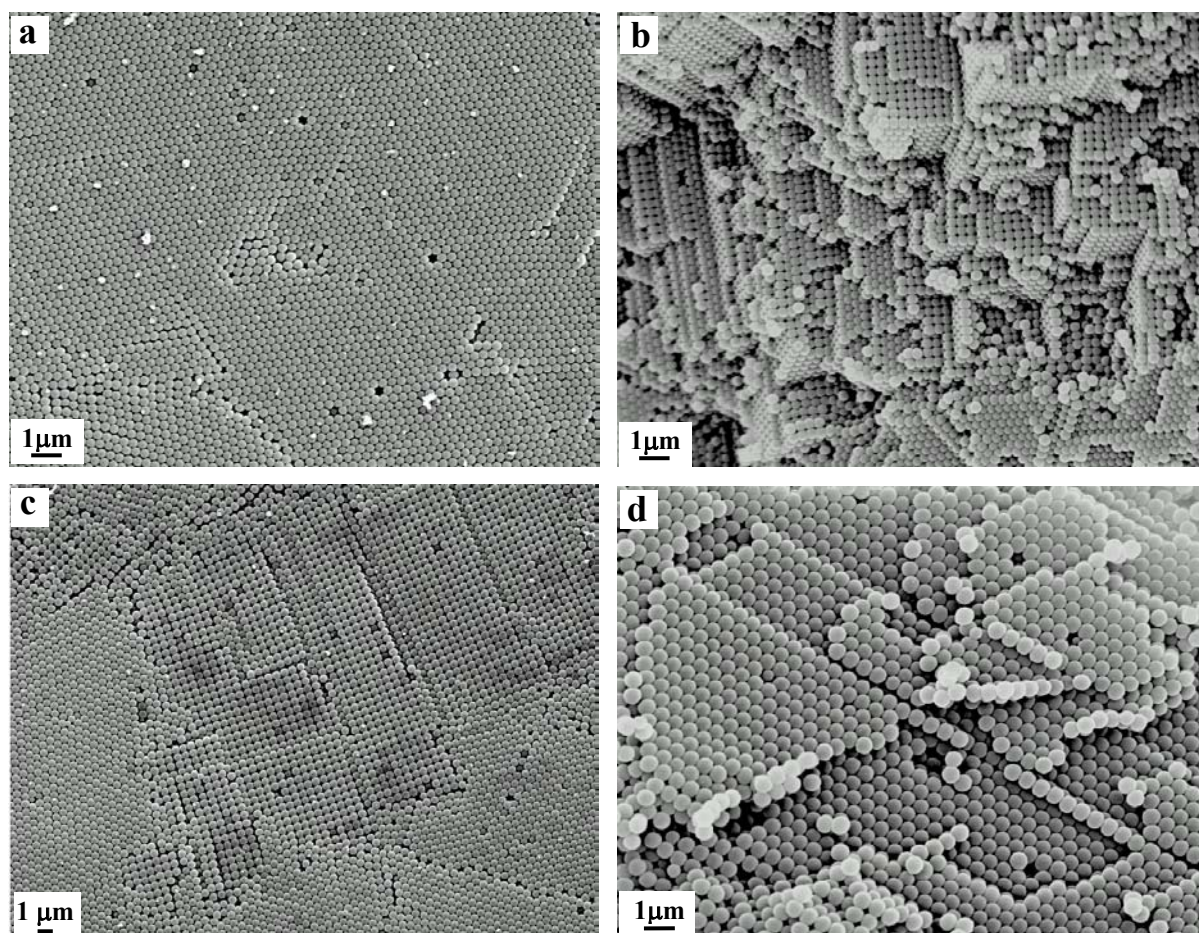


Figura 3.10. Micrografías obtenidas por SEM mostrando la superficie superior (a, c) y de fractura (b, d) de láminas de PS-AMA (L10) (a, b) y PS-AI (L13) (c, d) obtenidas por evaporación del disolvente.

observa que las partículas de PS se ordenan peor que el resto de los látex.

En general, en los empaquetamientos obtenidos por evaporación del disolvente las partículas están mejor ordenados que cuando se obtienen mediante filtración (comparar las micrografías a, c y f de la figura 3.12 con las micrografías a, c y e de la figura 3.9). Sin embargo, se han podido obtener mediante filtración empaquetamientos con alto grado de orden optimizando la velocidad de filtración ($\leq 0.1\text{cm}^3/\text{min}$) y la concentración de partículas (1×10^{11} - 1×10^{12} partículas/ cm^3) (figura 3.12 e) (ver sección 3.4.2).

En la figura 3.13 se recogen micrografías que corresponden a muestras de diferentes látex obtenidas mediante sedimentación por gravedad a partir de las suspensiones. Pueden observarse zonas ordenadas, que en el caso del PS-AA alcanzan varias decenas de micras (figuras 3.13 e y f). No obstante, en ocasiones puede observarse un alto grado de orden pero a partir de un cierto espesor de la capa depositada (ver sección 3.4.2). Al igual que en los

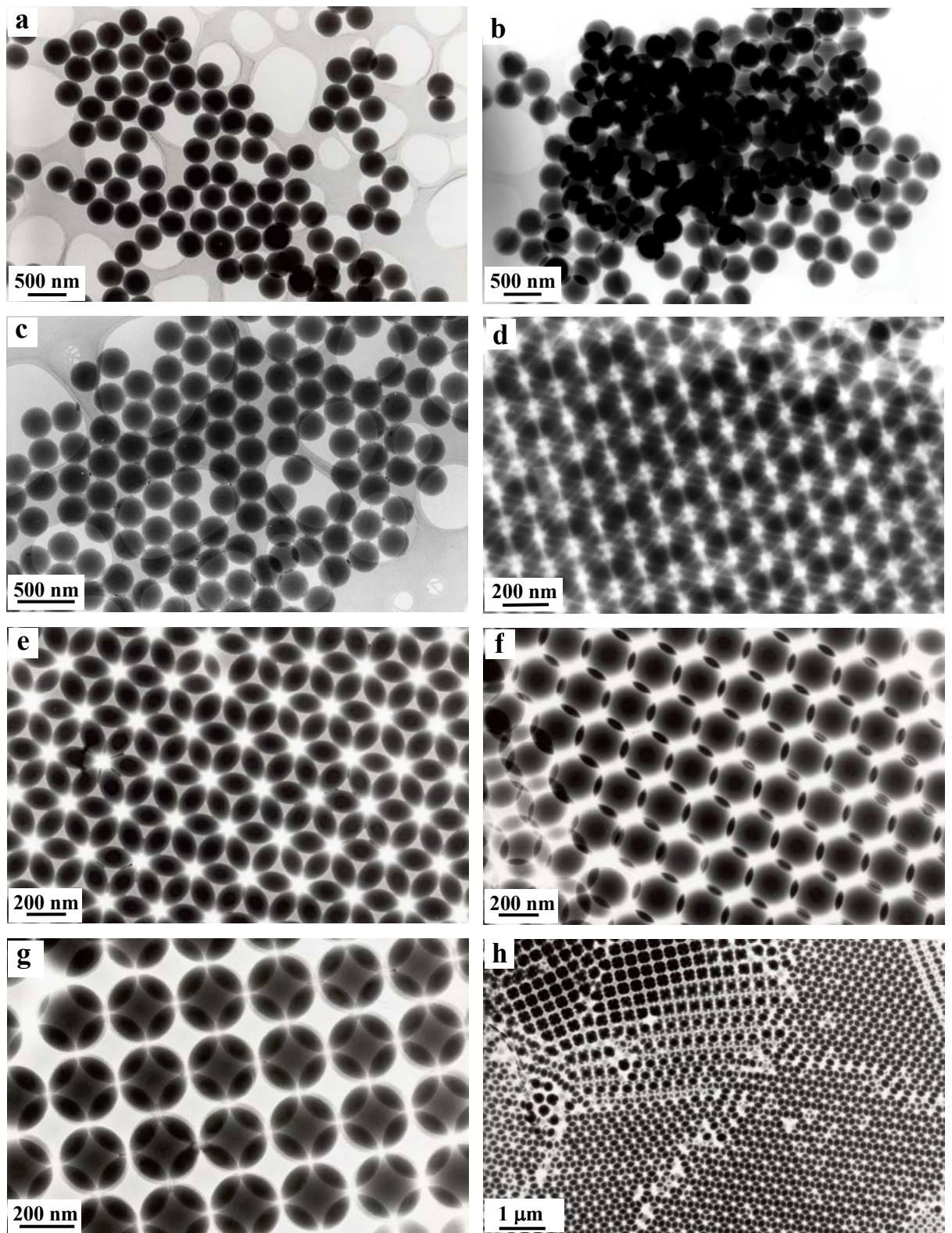


Figura 3.11. Micrografías de TEM correspondientes a PS (L1) (a, b), PS-HEMA (L6) (c, d) y PS-AMA (L10) (e-h).

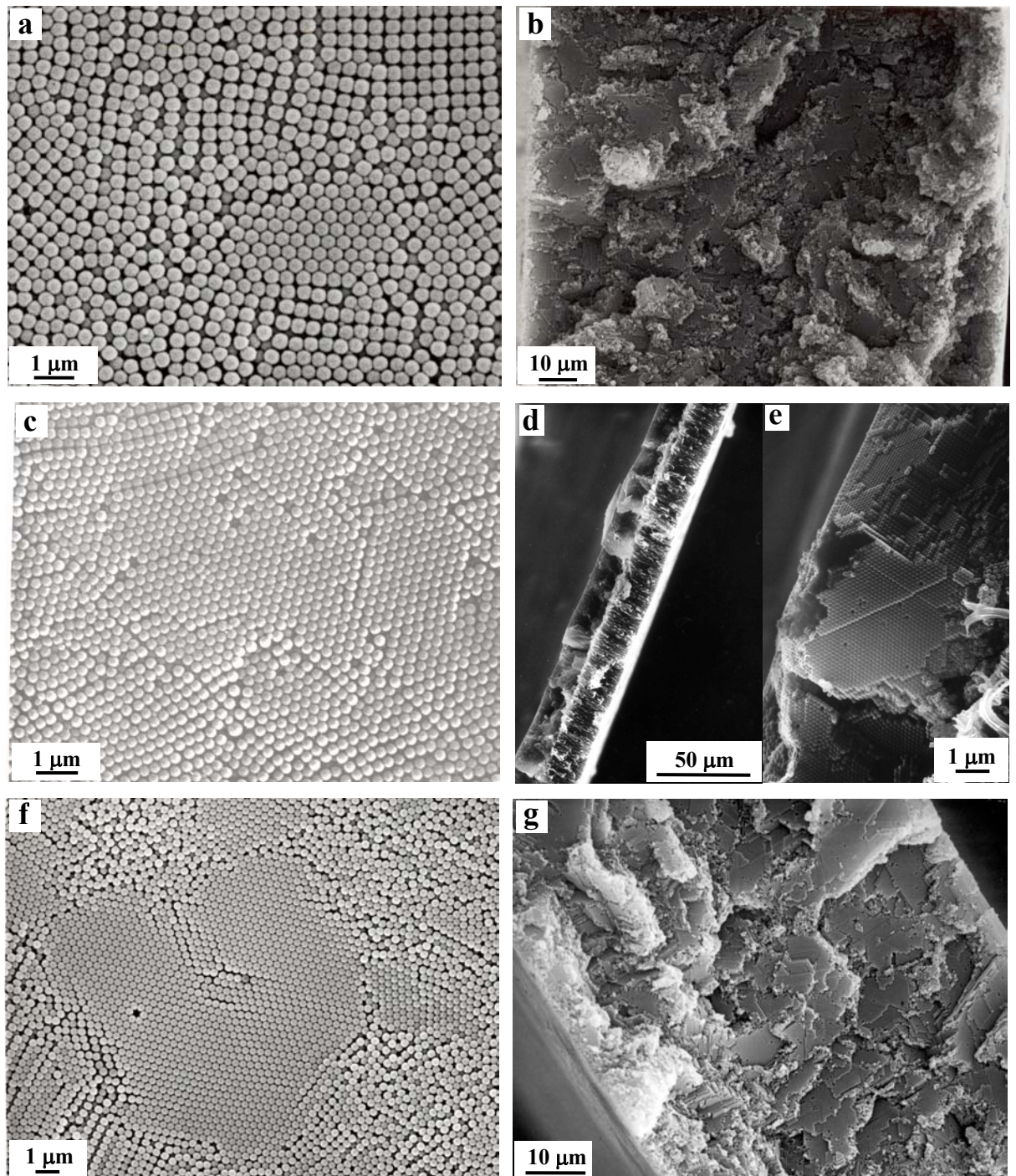


Figura 3.12. Micrografías de SEM de PS(L1) (a, b), PS-HEMA (L6) (c-e) y PS-AA (L7) (f, g) mostrando la superficie superior (a, c, f) y de fractura (b, d, e, g) de láminas obtenidas por deposición sobre membranas de filtración.

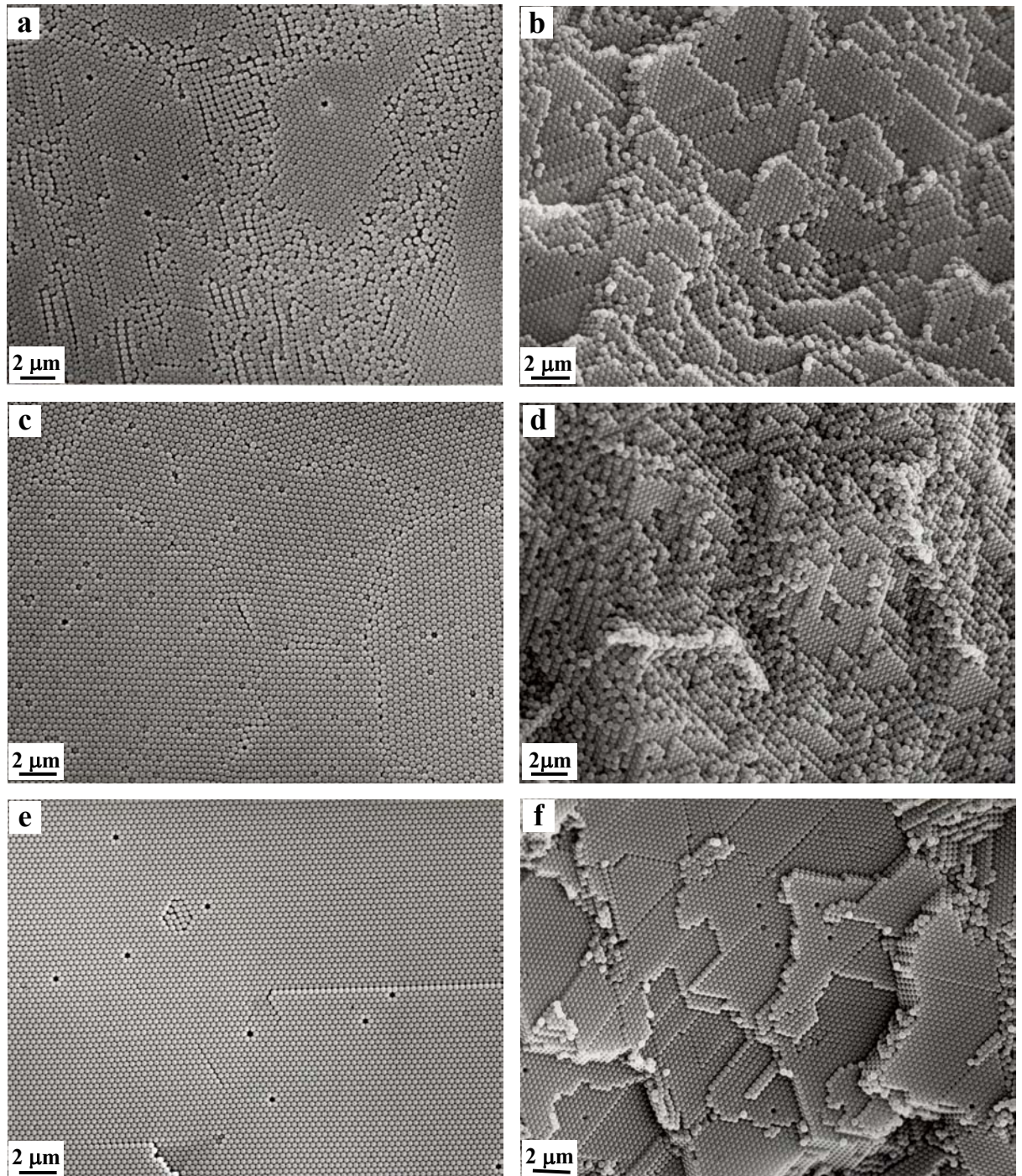


Figura 3.13. Micrografías obtenidas por SEM mostrando la superficie superior (a, c, e) y de fractura (b, d, f) de láminas de PS (L2) (a, b), PS-HEMA (L6) (c, d) y PS-AA (L7) (e, f) obtenidos mediante deposición por gravedad.

procedimientos mencionados anteriormente las partículas de PS depositadas por gravedad forman también peores ordenamientos que los demás tipos de látex estudiados.

3.4.2. Caracterización mediante adsorción de gas.

Para caracterizar la superficie de las partículas de los látex con diferente composición y además, con el fin de investigar la posibilidad de utilizar la adsorción de gas en la caracterización del grado de orden en los empaquetamientos, se prepararon muestras de diferentes látex a partir de las suspensiones de partículas eliminando el disolvente en diferentes condiciones. Las muestras se nombran indicando el tipo de látex y el método utilizado para eliminar el disolvente: E- evaporación, D- deposición por gravedad y DF- deposición sobre membranas de filtración.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K correspondientes a los empaquetamientos obtenidos en diferentes condiciones son del tipo IV (18) con bucle de histéresis tipo H1 (19), que se asocia a un sistema de poros formados por aglomeración o compactación de partículas esféricas. En la figura 3.14 se muestra una isoterma representativa y la correspondiente representación t. Las curvas t se obtienen a partir de muestras estándar no porosas en las que el mecanismo de adsorción consiste en la formación de una monocapa-multicapa de moléculas adsorbidas. Por tanto, la representación del volumen adsorbido frente al espesor estadístico, $t = n\sigma$, es una línea recta que pasa por el origen y cuya pendiente es proporcional a la superficie externa (n: número de capas adsorbidas, σ : espesor de una monocapa de adsorbato). La representación de la cantidad adsorbida correspondiente a la muestra en estudio frente al espesor estadístico t permite poner de manifiesto la presencia de micro o mesoporosidad, ya que en ambos casos el mecanismo de llenado de poros es diferente al que opera en una superficie libre y esto da lugar a desviaciones de la representación lineal (20).

En las isothermas se ha determinado el rango de aplicación de la ecuación BET en cada caso y se han determinado los valores del área BET a partir del volumen de N_2 correspondiente a una monocapa tomando el valor de 0.162nm^2 como el área ocupada por una molécula adsorbida (21). Los valores de área BET solo corresponden a superficie externa cuando no hay microporosidad, ya que el llenado de microporos

ocurre a presiones relativas bajas y afecta al volumen de la monocapa determinado por la ecuación BET (22, 23).

Las representaciones t correspondientes a todos los látex estudiados son análogas y presentan una zona lineal para valores del espesor estadístico de la capa adsorbida t entre aproximadamente 0.5 y 1.1. Para valores superiores de t la representación muestra desviaciones que se asocian a la condensación capilar en la red de poros. Los valores del área externa (S_t) se han calculado a partir de la pendiente de la zona lineal de las curvas t utilizando el valor de 0.35nm para el espesor de una monocapa de nitrógeno adsorbido. La superficie S_t incluye además del área externa no porosa, la superficie interna en poros mayores de aproximadamente 2nm (meso y macroporos) en los que la condensación capilar ocurre sobre una multicapa de moléculas adsorbidas (24, 25). A partir del diámetro de partícula para cada látex se han calculado los valores de superficie externa (S_{cal}) que corresponde a la superficie de las partículas siempre que éstas estén dispersas.

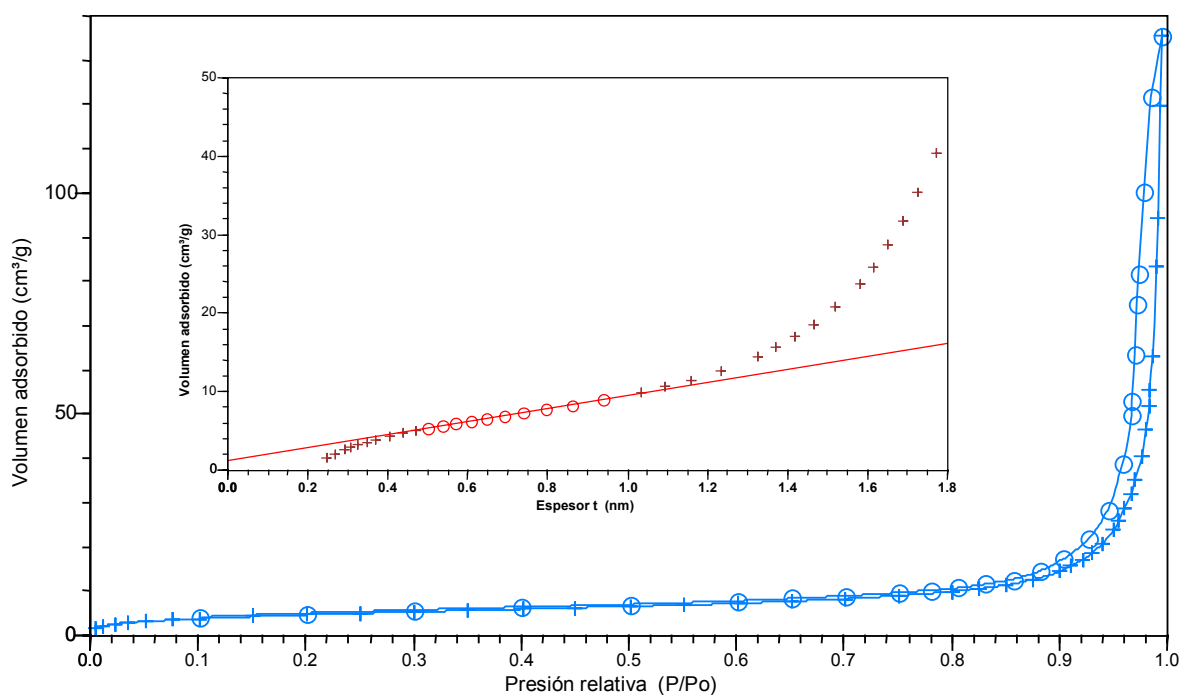


Figura 3.14. Isoterma de adsorción-desorción y curva- t correspondiente a una muestra de PS obtenida mediante evaporación del disolvente (muestra PS-E). El volumen adsorbido se expresa como volumen de gas en condiciones normales.

Los valores del área BET (S_{BET}) y del área externa (S_t) correspondientes a las diferentes muestras se recogen en la tabla 3.7 junto con la superficie calculada (S_{cal}). En

todas las muestras el área BET es mayor que el área externa (S_t) (entre un 17% y un 25% más alta) y excepto en la muestra de PS obtenida por evaporación del disolvente, los valores de superficie externa observados son menores que los calculados para la superficie externa de las partículas. Las diferencias en los valores de superficie obtenidos, aunque pequeñas en valor absoluto, deben ser significativas si se tiene en cuenta que el error estimado en las medidas de adsorción es menor del 2%. Las diferencias entre el valor de superficie externa experimental y calculado, se pueden atribuir a la pérdida de superficie en los puntos de contacto de las esferas en el empaquetamiento y los valores más altos de área BET sugieren una cierta microporosidad en las partículas. A partir de las micrografías de TEM se ha estimado la pérdida de superficie en los puntos de contacto entre esferas en $2-4\text{m}^2/\text{g}$, lo que justifica las diferencias encontradas.

Tabla 3.7. Valores de S_{cal} , S_{BET} y S_t correspondientes a diferentes muestras de látex. Diámetros de los huecos octaédricos, tetraédricos y de las ventanas, calculados suponiendo un empaquetamiento cúbico compacto de partículas.

Muestra	\bar{D}_n (nm)	ϕ_{oh} (nm)	ϕ_{th} (nm)	ϕ_v (nm)	S_{cal} (m^2/g)	S_{BET} (m^2/g)	S_t (m^2/g)
PS-E	399	165	90	62	14.3	17.7	14.6
PS-D	399	165	90	62	14.3	16	12.6
PS-HEMA -E	288	119	65	45	19.8	19.7	17
PS-HEMA-DF	288	119	65	45	19.8	18.4	15.7
PS-AA - E	329	136	74	51	17.4	16.3	12.6
PS-AA - D	329	136	74	51	17.4	17	13.3
PS-AMA - E	280	--	--	--	20.4	19.8	15.2
PS-AI - E	486	--	--	--	11.8	11.2	8.4
PMMA - E	304	--	--	--	18.8	14.7	12.2

La figura 3.15 representa un ordenamiento cúbico compacto (fcc) de partículas en el que se muestra la red de huecos octaédricos y tetraédricos interconectados, accesibles a través de ventanas formadas por tres partículas en contacto. En un empaquetamiento fcc ideal de partículas esféricas, la red porosa se puede describir como una red de canales interconectados paralelos a las direcciones $\langle 110 \rangle$ y formados por el contacto entre tres esferas de cada capa compacta y entre capas consecutivas. Estos canales se pueden suponer de sección circular y diámetro que varía gradualmente desde un diámetro mínimo que corresponde a las ventanas triangulares hasta el diámetro máximo de los huecos octaédricos y tetraédricos de la estructura. Los valores del diámetro de los huecos octaédricos (ϕ_{oh}), tetraédricos (ϕ_{th}) y

de la ventana (ϕ_v) que se recogen en la tabla 3.7 corresponden a la esfera de mayor diámetro que se puede inscribir en cada caso y se han calculado a partir del diámetro de partícula (\bar{D}_n) para cada látex.

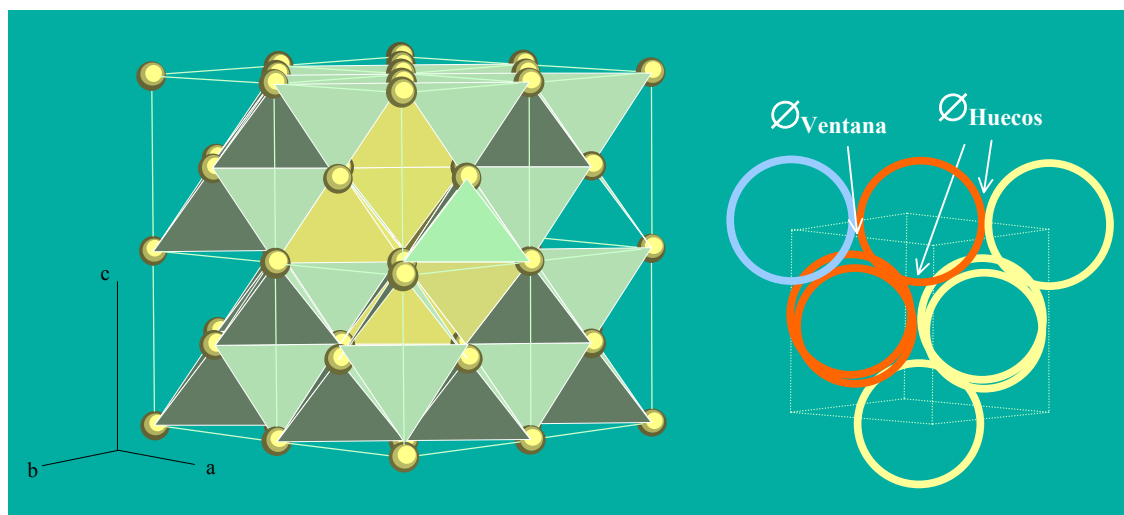


Figura 3.15. Ordenamiento fcc de partículas mostrando los huecos octaédricos y tetraédricos entre capas compactas de esferas y las ventanas formadas por tres partículas en contacto.

En un proceso de adsorción-desorción, la mayor parte de la superficie accesible corresponde a la superficie interna de los huecos, ya que en comparación con ésta, la superficie externa de los empaquetamientos es pequeña. Durante el proceso de adsorción en poros de estas dimensiones (en el rango de los macroporos) las moléculas adsorbidas forman una monocapa-multicapa que tapiza la superficie interna de los poros y éstos se llenan cuando se alcanza un valor de la presión relativa que permite la formación de un menisco líquido. La presión relativa a la que un poro se llena depende de su diámetro según establece la ecuación de Kelvin (26, 27) (ver sección 2.7.6). Por tanto, el análisis de la rama de adsorción de la isoterma da información acerca de los diámetros de las cavidades (28-30) (diámetros de los huecos octaédricos y tetraédricos de la red fcc de partículas). Durante la desorción, una vez que los poros están llenos, la evaporación ocurre desde el menisco líquido en la entrada de los poros (26, 27, 30), de forma que la información que proporciona el análisis de la curva de desorción se puede relacionar con los diámetros de las ventanas de acceso a los huecos del empaquetamiento.

A partir de las ramas de adsorción y desorción de las isothermas se han calculado las curvas de distribución de diámetros de poros utilizando un modelo de poros

cilíndricos (31, 32). Las curvas de distribución y curvas de volumen acumulado correspondientes a los empaquetamientos de látex de diferente composición y obtenidos en diferentes condiciones se muestran en las figuras 3.16-3.18. En cada figura se muestra también una micrografía característica del empaquetamiento.

En todas las muestras la curva de distribución obtenida a partir de la rama de desorción es más estrecha que la correspondiente a la rama de adsorción, lo que indica sistemas de poros en los que las cavidades son accesibles a través de entradas de menor diámetro. Además, el valor de volumen de poros acumulado es en todos los casos inferior al volumen libre en un empaquetamiento fcc de esferas de látex, que expresado como volumen de N₂ líquido a 77K es 0.335 cm³/g de sólido.

Las curvas de distribución obtenidas a partir de la rama de desorción de las isothermas correspondientes a las muestras de PS (figura 3.16 b, e) presentan máximos muy anchos que se extienden desde el límite inferior de los mesoporos hasta 140nm aproximadamente. Aunque en ambos casos el diámetro más frecuente coincide con el diámetro de las ventanas en el empaquetamiento (tabla 3.7) la mayor parte del adsorbato condensado (aproximadamente el 50% del volumen de poros en un empaquetamiento fcc de partículas) se desorbe desde poros en un amplio rango de tamaños. Además, las curvas de distribución obtenidas a partir de la rama de adsorción (figura 3.16 a, d) no presentan máximos definidos lo que indica un sistema de poros muy heterogéneo. En las micrografías (c) y (f) correspondientes a estos empaquetamientos se puede observar que aunque hay algunas zonas ordenadas, en el conjunto del empaquetamiento el grado de orden es bajo.

Si en un empaquetamiento fcc de partículas se introducen defectos o desorden, la consecuencia más clara es el aumento del diámetro medio de las cavidades y del diámetro medio de las ventanas desde las que se produce la desorción. Además, la falta de empaquetamiento entre las partículas en zonas desordenadas puede dar lugar a una pérdida de volumen de poros. Por otra parte, debido a fracturas, falta de contacto entre esferas o en las fronteras entre dominios ordenados se pueden originar también poros con diámetros en un amplio rango de tamaños. El alto grado de desorden de los ordenamientos de PS que se muestran en las micrografías justifica las curvas de distribución que se obtienen.

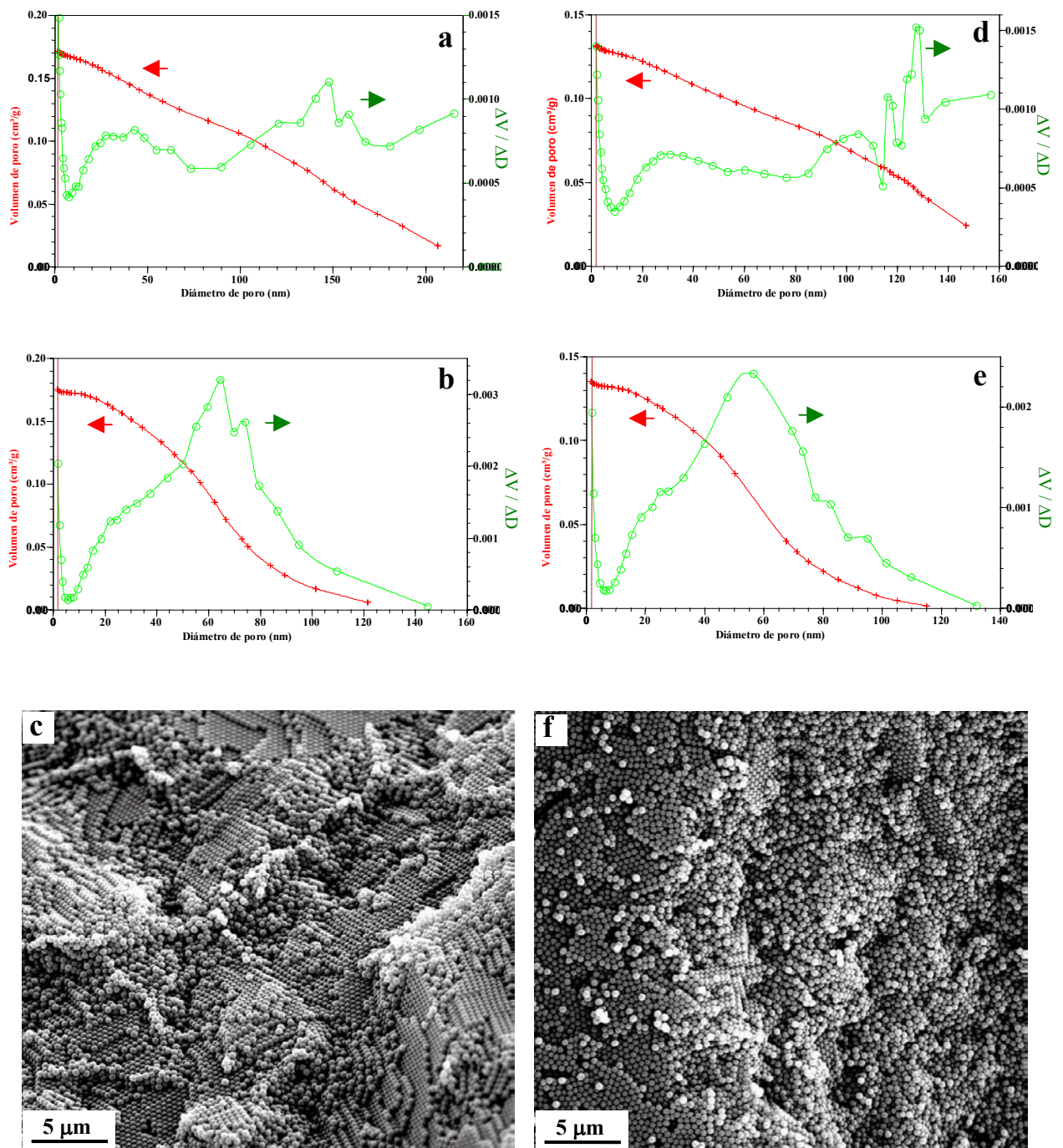


Figura 3.16. Curvas de distribución de tamaño de poros, volumen acumulado y micrografías de SEM correspondientes a empaquetamientos de PS obtenidos por evaporación del disolvente (a-c) o mediante deposición por gravedad (d-f). a, d: obtenidas a partir de la rama de adsorción. b, e: obtenidas a partir de la rama de desorción. El volumen de poros se expresa como volumen de N₂ líquido a 77K.

En la muestra de PS-HEMA obtenida por filtración (figura 3.17 d-f) la curva de distribución correspondiente a la rama de desorción muestra un máximo relativamente estrecho con valor del diámetro más frecuente próximo al valor que corresponde al diámetro de las ventanas en el empaquetamiento (tabla 3.7). La curva de distribución obtenida a partir de la rama de adsorción (figura 3.17 d) presenta un máximo que aunque ancho, corresponde a un rango de diámetros que se puede relacionar con los diámetros de los huecos tetraédricos y octaédricos del empaquetamiento. Además, en esta muestra el 80-90% del adsorbato condensado en los poros (que es el 75% aproximadamente del volumen libre en el empaquetamiento fcc ideal) se evapora desde ventanas con diámetros próximos a 45nm, como se deduce de la curva de volumen acumulado (figura 3.17 e). Una micrografía representativa de este empaquetamiento se muestra en la figura 3.17 (f). En esta imagen se observa alto grado de orden que está de acuerdo con las curvas de distribución. No obstante, los defectos y algunas zonas desordenadas deben ser responsables de que el volumen de poros sea inferior al calculado y de que las distribuciones de diámetros tanto de las cavidades como de las entradas sean más anchas que las que corresponden a un empaquetamiento fcc ideal.

Para un empaquetamiento de este mismo tipo de látex pero obtenido mediante evaporación del disolvente (figura 3.17 a-c), la curva de distribución que corresponde a la rama de adsorción (figura 3.17 a) presenta un máximo que se extiende en un amplio rango de diámetros y en la que se obtiene a partir de la rama de desorción (figura 3.17 b), aunque aparece un máximo que se puede relacionar con el diámetro de las ventanas, la distribución se extiende hasta diámetros de 100-120nm. En esta muestra, aunque la micrografía indica alto grado de orden en una zona amplia del empaquetamiento, la proporción de defectos y zonas desordenadas debe ser mayor que en el empaquetamiento obtenido mediante filtración.

Las curvas de distribución correspondientes al empaquetamiento de PS-AA obtenido mediante evaporación del disolvente (figura 3.18 a-c), indican una estructura de poros en esta muestra de características semejantes al empaquetamiento de PS-HEMA obtenido en las mismas condiciones (figura 3.17 a-c), aunque en la muestra de PS-AA el volumen de poros es menor, el 50% del volumen libre en el empaquetamiento fcc ideal de partículas. La muestra correspondiente a este mismo látex pero obtenido

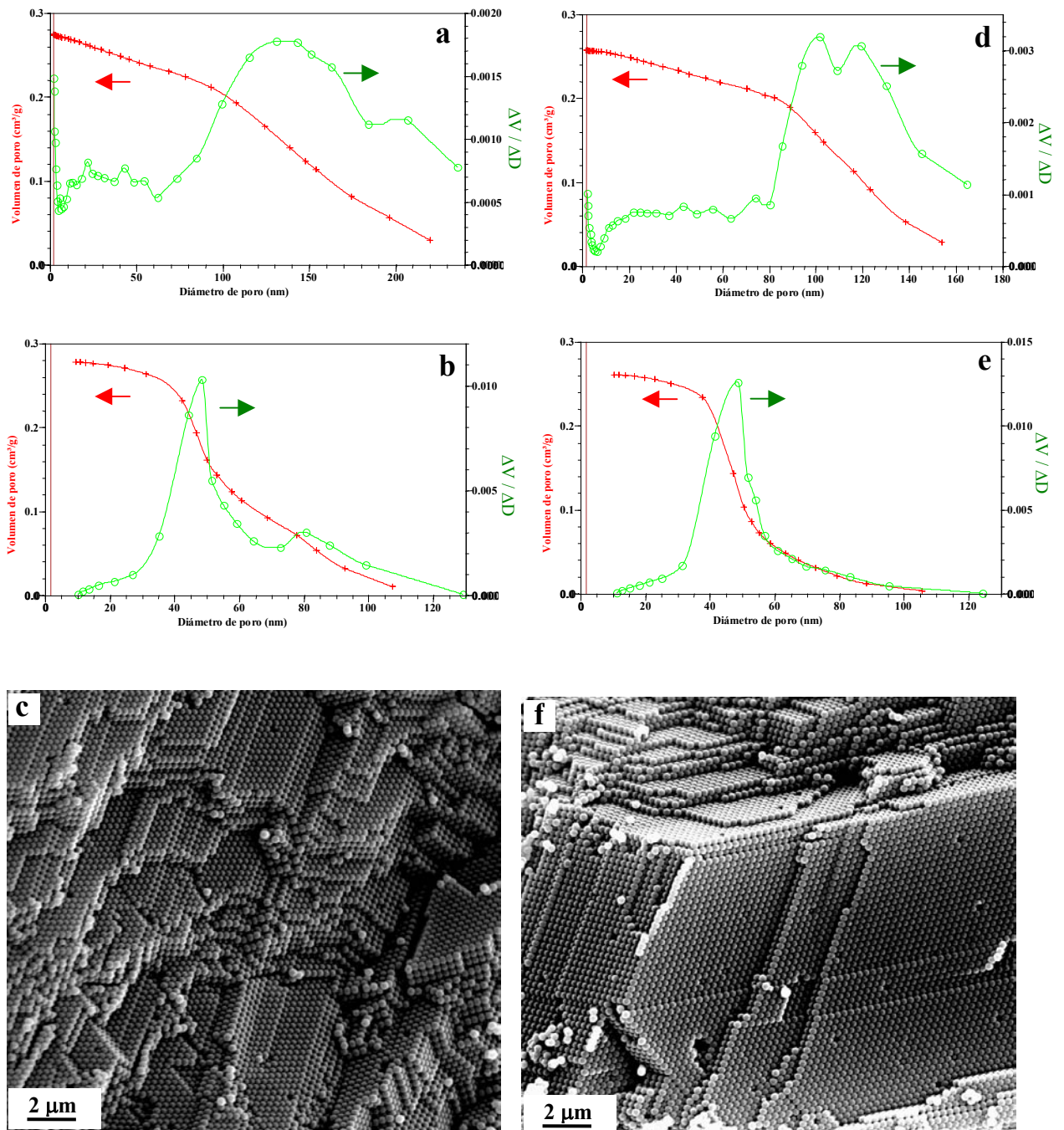


Figura 3.17. Curvas de distribución de tamaño de poros, volumen acumulado y micrografías de SEM correspondientes a empaquetamientos de PS-HEMA obtenidos por evaporación del disolvente (a-c) o mediante deposición sobre membranas de filtración (d-f). a, d: obtenidas a partir de la rama de adsorción. b, e: obtenidas a partir de la rama de desorción. El volumen de poros se expresa como volumen de N₂ líquido a 77K.

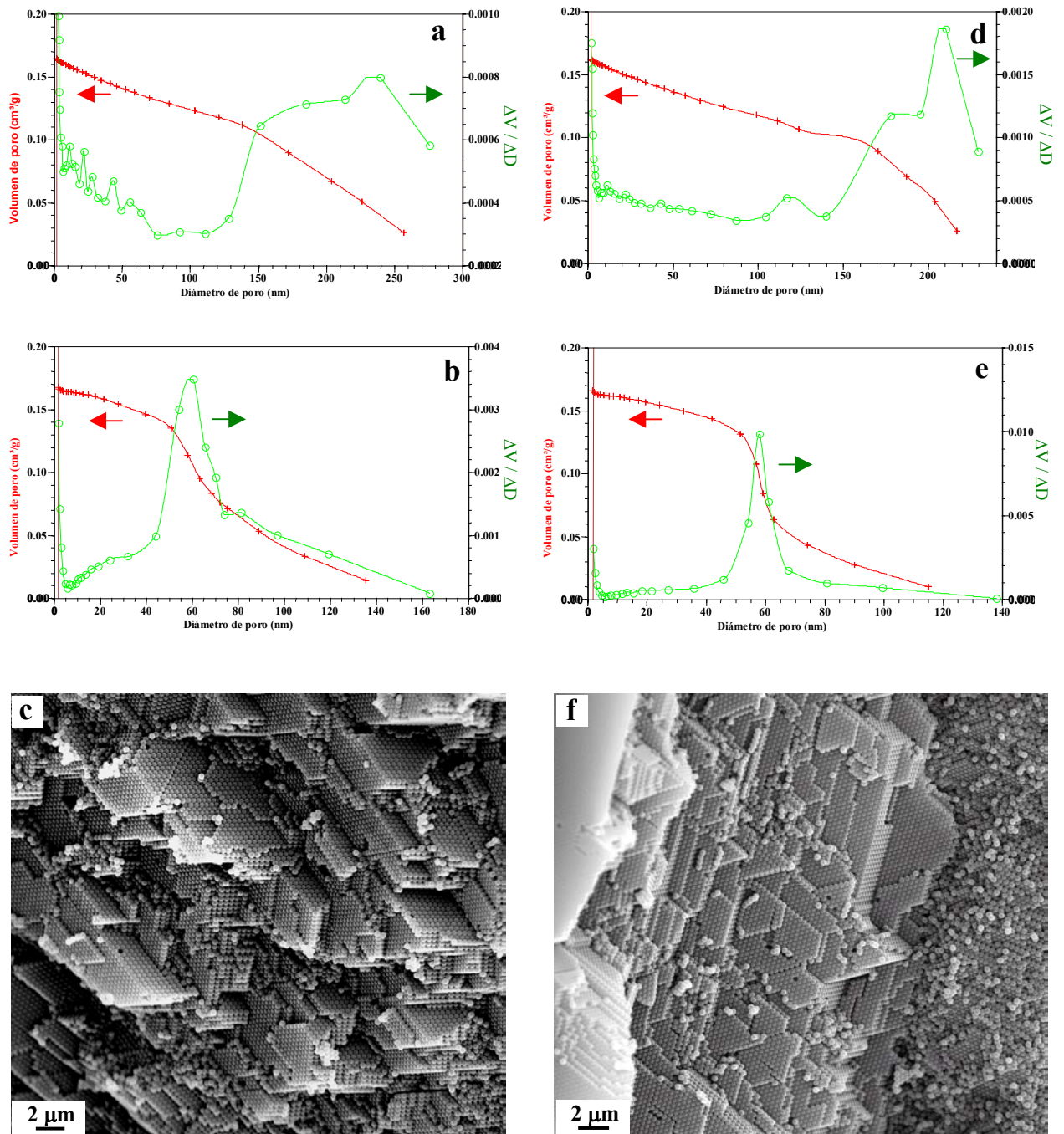


Figura 3.18. Curvas de distribución de tamaño de poros, volumen acumulado y micrografías de SEM correspondientes a empaquetamientos de PS-AA obtenidos por evaporación del disolvente (a-c) o mediante deposición por gravedad (d-f). a, d: obtenidas a partir de la rama de adsorción. b, e: obtenidas a partir de la rama de desorción. El volumen de poros se expresa como volumen de N₂ líquido a 77K.

mediante deposición por gravedad (figura 3.18 d-f), presenta una curva de distribución correspondiente a la rama de desorción con un máximo estrecho que corresponde a diámetros muy próximos al diámetro de las ventanas (tabla 3.7). Sin embargo, el máximo que aparece en la curva de distribución correspondiente a la rama de adsorción, está desplazado hacia diámetros mayores con respecto a los diámetros calculados para los huecos tetraédricos y octaédricos del empaquetamiento. La micrografía (f) correspondiente a una superficie de fractura de este ordenamiento, muestra un alto grado de orden que alcanza hasta un espesor del depósito de varias decenas de micras. Sin embargo, las primeras capas de partículas depositadas (zona derecha de la micrografía) están muy desordenadas, y esto debe dar lugar al desplazamiento del diámetro más frecuente de las cavidades hacia valores más altos, y a la pérdida de volumen de poros que se observa.

Si se comparan las curvas de distribución correspondientes a los empaquetamientos de PS-HEMA y PS-AA se puede deducir que a pesar de que en las cuatro muestras hay extensas zonas ordenadas como se observa en las micrografías, en el conjunto del empaquetamiento el grado de orden es mayor en las muestras de PS-HEMA. Por otra parte, las partículas de PS que tienen menor facilidad de auto-ordenamiento dan lugar a estructuras más desordenadas y de acuerdo con esto, las curvas de distribución se extienden en un amplio rango de diámetro.

Estos resultados sugieren la posibilidad de utilizar la adsorción de gas como una técnica de caracterización de los ordenamientos, ya que los máximos en las curvas de distribución de diámetros de poros se pueden relacionar con la red de huecos tetraédricos y octaédricos en un empaquetamiento cúbico compacto de partículas.

3.5. Discusión de los resultados.

• *Síntesis y caracterización de las partículas.*

Mediante el método de síntesis seguido es posible obtener suspensiones de partículas de látex monodispersas en un amplio rango de tamaños y con diferente composición (1, 6, 33-36). Sin embargo, es necesario un control muy estricto de las condiciones de síntesis ya que propiedades finales de las suspensiones tales como forma y tamaño de la partícula, distribución de tamaños, grupos superficiales, tendencia a la agregación y estabilidad térmica (37), dependen tanto de la composición como de factores como la temperatura, la concentración de iniciador, tiempo de reacción y en general las condiciones hidrodinámicas del sistema. En las síntesis realizadas de partículas de la misma composición y en las mismas condiciones, la diferencia en el tamaño medio de las partículas ha sido en todos los casos menor del 5%. En el caso de PS, variando ligeramente las condiciones de síntesis se ha conseguido preparar partículas con tamaño entre 400-800nm.

La realización de valoraciones conductimétricas y potenciométricas es un procedimiento muy empleado para la determinación de la densidad de carga superficial en suspensiones de látex (6, 7, 10, 34, 38-40). Los valores de densidad de carga obtenidos a partir de las valoraciones conductimétricas se deben a la presencia de grupos COOH, ácidos débiles. Estos grupos son aportados por los comonomeros en el caso del PS-AA, PS-AMA y PS-AI, pero no están presentes en el caso de PS-HEMA. Sin embargo, los grupos OH en las cadenas de HEMA se pueden oxidar por efecto del iniciador (10), y esto explicaría los resultados obtenidos.

Han sido muchos los estudios que se han hecho sobre la movilidad de este tipo de partículas (10, 15, 41, 42). Los valores encontrados han permitido calcular el potencial- ζ que están de acuerdo con trabajos previos (10) y son mayores en todos los casos que los que corresponden al límite de estabilidad de las suspensiones (43).

• *Facilidad de auto-ordenamiento.*

Las diferencias que se observan en el comportamiento de las partículas de los diferentes tipos de látex, en lo que se refiere a su facilidad de auto-ordenamiento cuando se elimina el disolvente por diferentes procedimientos, se pueden relacionar con la barrera repulsiva debida a la carga superficial de las partículas y a la naturaleza hidrofílica de la superficie (44). Por cualquiera de los procedimientos empleados para

obtener los empaquetamientos, las partículas de PS son las que presentan menor facilidad de ordenamiento. En las partículas de PS la carga superficial se debe únicamente a los grupos sulfato que proceden del iniciador (33, 39, 40). Sin embargo, en las partículas de PS-HEMA, PS-AA, PS-AMA y PS-AI la carga superficial procede además de la disociación parcial de grupos carboxílicos. Las partículas de PS-HEMA, inicialmente no contienen estos grupos pero se forman por oxidación de los grupos hidroxilo (10) en buen acuerdo con los resultados que se obtienen en las valoraciones conductimétricas. En las partículas de PS-HEMA se ha sugerido que la facilidad de empaquetamiento se debe a la presencia de cadenas de poli-hema en la superficie de las partículas (2). Estas cadenas constituyen una capa hidrofílica capaz de contraerse cuando se elimina el disolvente, de forma que las partículas se aproximan progresivamente al aumentar las fuerzas de capilaridad. La naturaleza hidrofílica en la superficie de las partículas de PS-AA, PS-AMA y PS-AI debe operar de manera semejante. Sin embargo, las partículas de PS por su carácter menos hidrofílico deben presentar un menor grado de hidratación y menor repulsión por lo que la tendencia a la coagulación es mayor (45). El carácter menos hidrofílico del PS está también de acuerdo con el hecho de que aunque en todos los casos se forman cuellos interparticulares, la superficie de contacto es mayor entre las partículas de PS (comparar la micrografía a con b y c en la figura 3.2).

Cuando el disolvente se elimina mediante evaporación, las fuerzas directoras para la formación de núcleos son fuerzas atractivas de capilaridad y los núcleos pueden crecer por el aporte de partículas debido a flujos de convección. Se pueden obtener dominios ordenados si la concentración es adecuada para que el movimiento de las partículas no esté impedido en la capa de suspensión y, si la carga superficial es capaz de mantenerlas sin que interaccionen hasta que no entren en contacto a medida que se elimina el disolvente. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos en el sentido de que se observan peores ordenamientos cuando la barrera repulsiva es menor, como en el caso de las partículas de PS. El mecanismo de nucleación y crecimiento en dos dimensiones fue observado por Denkov (46, 47) y también se ha observado en este trabajo con partículas PS-AI (L14)^a. En el experimento de Denkov las fuerzas de

^a Las observaciones se han realizado en un equipo MRC-1024 Laser Scanning Confocal Imaging System del Centro de Microscopía Electrónica de la UCM.

capilaridad tienden a aproximar las partículas en una gota de suspensión, al eliminarse el agua desde el menisco que se forma entre ellas. En nuestros experimentos se ha observado el transporte de partículas de látex al borde de una gota de $10\mu\text{l}$ durante el secado a 24°C y 60% de humedad relativa. En la figura 3.19 se observa como las partículas más externas forman una cadena unidimensional a la que se van agregando en disposición 2D hexagonal las nuevas partículas que incorporan las corrientes de convección generadas por la evaporación del disolvente. La menor definición de las partículas que acaban de llegar al borde se debe a su mayor desplazamiento cuadrático medio, producido por la agitación browniana.

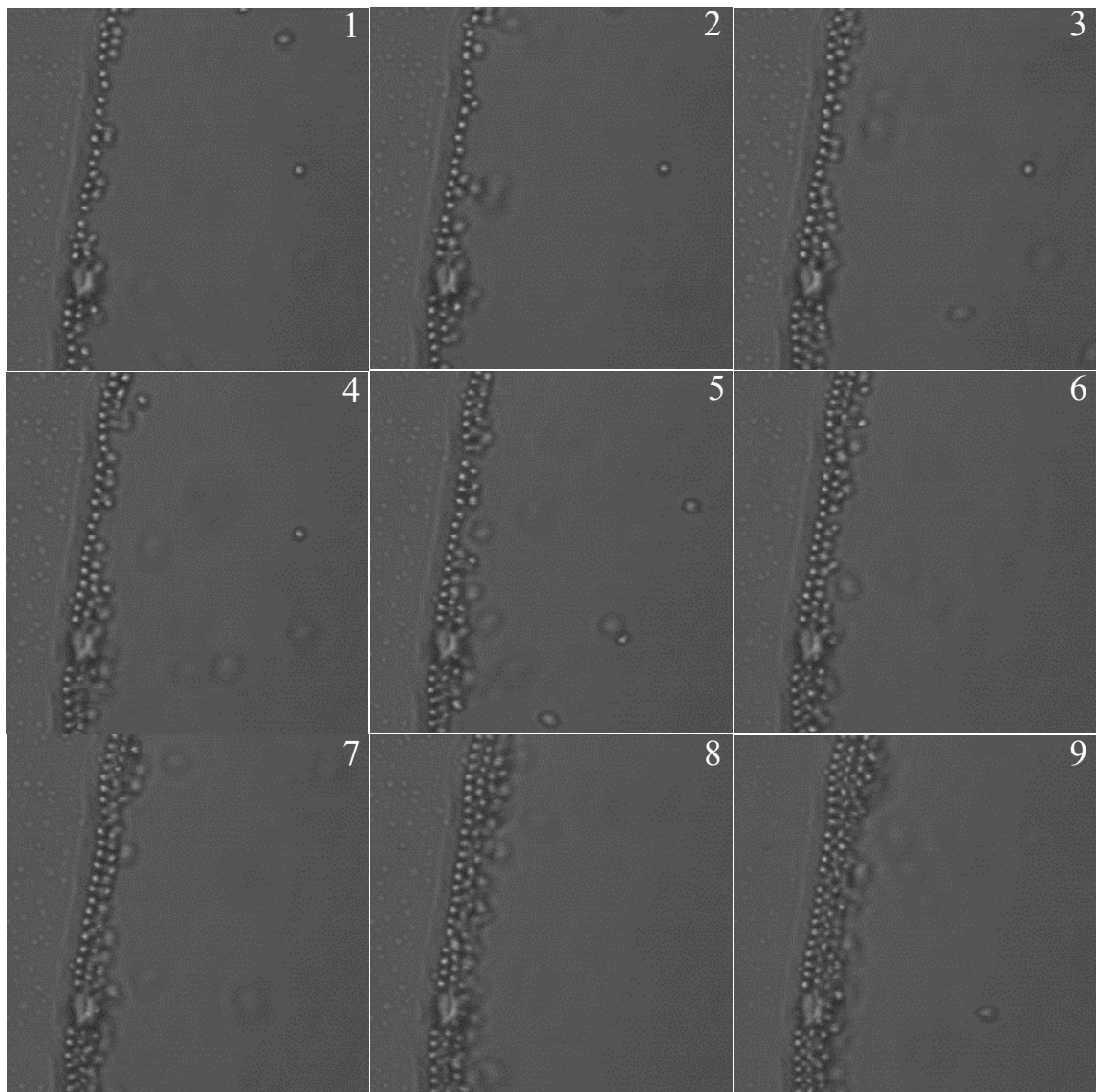


Figura 3.19. Secuencia de ordenamiento durante la evaporación de una gota de suspensión de PS-AI (UCM70). Las imágenes fueron tomadas cada cinco segundos y presentan una escala $2\mu\text{m}-1\text{ cm}$.

Cuando los ordenamientos se obtienen mediante sedimentación por gravedad a partir de suspensiones diluidas las partículas están sometidas a movimiento browniano, al potencial repulsivo electrostático y a las fuerzas de gravedad. El aumento de concentración a medida que las partículas se desplazan hacia el soporte, puede dar lugar a la cristalización si se mantiene la adecuada barrera repulsiva y si la velocidad de deposición es menor que la velocidad de cristalización (48-51). Este procedimiento es un procedimiento adecuado para la preparación de depósitos ordenados, ya que por la baja densidad de las partículas de látex la velocidad de sedimentación debe ser menor que la velocidad de cristalización. El grado de orden es función, al igual que cuando el disolvente se elimina por evaporación, de la barrera repulsiva de las partículas que las mantiene a la distancia de equilibrio a medida que se produce la expulsión de disolvente. El ordenamiento se produce al aumentar la concentración cuando las partículas se desplazan hacia el soporte. En este sentido se ha observado alto grado de orden en empaquetamientos obtenidos mediante sedimentación (ver figura 3.13 e y f) pero el empaquetamiento ordenado está separado de un depósito amorfo formado por las primeras partículas depositadas (ver figura 3.19 f).

En la deposición mediante filtración, las partículas están sometidas a las fuerzas de convección, ya que el agua se elimina bajo presión, y a fuerzas difusivas debido a gradientes de concentración. Los espectros UV-Visible registrados para alícuotas tomadas a diferentes tiempos muestran una banda de absorción a 235cm^{-1} , debida a los grupos aromáticos, cuya intensidad prácticamente no varía durante el proceso de filtración. Esto sugiere que la variación de concentración no es significativa y, por tanto, la velocidad de arrastre de las partículas hacia el filtro es mayor que la velocidad de difusión, de forma que efectos cooperativos entre partículas deben determinar el grado de orden.

•Caracterización de los ópalos de látex mediante adsorción de gas.

Los resultados obtenidos en la caracterización de los ordenamientos de látex mediante adsorción de N_2 indican una cierta accesibilidad de las moléculas del gas al interior de las partículas, ya que los valores del área BET son más altos que los correspondientes valores de área externa obtenidos mediante el método t. Probablemente, las partículas son porosas y el volumen de microporos deber ser mayor que el observado si la accesibilidad está limitada porque los diámetros de microporos

sean próximos al diámetro cinético de la molécula de N_2 . En trabajos previos (37, 39) se han encontrado también diferencias entre los valores del área BET y el área calculada a partir del tamaño de partícula y se han interpretado como posiblemente debidos a microporosidad intraparticular (39).

Por otra parte, las curvas de distribución de diámetros de poros se pueden relacionar con el grado de orden en los empaquetamientos de partículas, ya que la condensación capilar durante la adsorción y la evaporación durante la desorción, son procesos que ocurren a valores de la presión relativa que dependen de los diámetros de las cavidades y de la ventana en el empaquetamiento. Durante la adsorción, la pared interna de los poros se tapiza con una capa de adsorbato cuyo espesor crece con la presión de equilibrio, y la condensación empieza a nuclear en los puntos de unión entre las esferas formándose un menisco casi cilíndrico de diámetro relacionado con el diámetro de la cavidad (52-54). La cavidad se llena a un valor de la presión relativa que está relacionada con su diámetro mediante la ecuación de Kelvin, de forma que cuanto mayor sea el diámetro de la cavidad mayor es la presión relativa a la que se llena. Una vez que los capilares están llenos de condensado líquido, la evaporación debe ocurrir a partir del menisco semiesférico que se forma en las ventanas entre tres esferas en contacto. Por lo tanto, los capilares no se pueden vaciar hasta que no se alcanza un valor de presión relativa correspondiente al diámetro de la ventana (27, 55). En un empaquetamiento ideal de partículas, la curva de distribución obtenida a partir de la rama de desorción debe presentar un máximo correspondiente al diámetro de la ventana, mientras que la distribución obtenida a partir de la rama de adsorción debe presentar máximos correspondientes a los diámetros de las cavidades. Como las cavidades se deben llenar simultáneamente, el máximo de la curva de adsorción se debe extender en un rango de valores que incluye los diámetros de los huecos tetraédricos y octaédricos. En la medida en que en el ordenamiento se genere desorden, debe aumentar tanto el tamaño de las ventanas desde las que se puede producir evaporación del adsorbato condensado como el tamaño de las cavidades, de modo que los máximos deben ser más anchos que los correspondientes a un empaquetamiento ideal. En las muestras estudiadas el diámetro calculado de las cavidades octaédricas varía entre 120nm y 165nm y la presión relativa a la que se llenan es del orden de $P/P_0 \approx 0.989$. La falta de contacto entre partículas en las zonas desordenadas puede aumentar el tamaño de estas

cavidades, de forma que la condensación ocurre como en una superficie libre, es decir, a un valor de la presión próximo a la presión de saturación del adsorbato (P_0). Por tanto, un aumento del desorden además de ensanchar los máximos de la distribución debe dar lugar a que el volumen de poros calculado sea menor que el volumen teórico accesible en el empaquetamiento. Por otra parte, los defectos, fracturas o fronteras entre dominios ordenados puede generar poros en un amplio rango de diámetros que se refleja en las curvas de distribución. De acuerdo con esto, en las muestras de PS-HEMA y PS-AA se observan máximos en las distribuciones obtenidas a partir de la rama de desorción que corresponden a valores próximos a los diámetros de las ventanas, aunque los máximos más estrechos se observan en la muestra de PS-HEMA obtenida por deposición sobre membranas de filtración y en la muestra de PS-AA obtenida mediante deposición por gravedad. Sin embargo, en las distribuciones obtenidas a partir de la rama de adsorción, los máximos que se observan se extienden en un amplio rango de diámetro de poros y el volumen acumulado es en todos los casos inferior a $0.3\text{cm}^3/\text{g}$. Aunque las micrografías correspondientes a las muestras de PS-HEMA y PS-AA parecen indicar una calidad de ordenamiento semejante, del examen de las curvas de distribución se puede deducir que la muestra mejor ordenada es la muestra de PS-HEMA obtenida mediante filtración. En la micrografía correspondiente a la muestra de PS-AA obtenida mediante deposición por gravedad (figura 3.18 f) se observa que aunque el ordenamiento es bueno a partir de un cierto espesor, el primer depósito de partículas a partir de la suspensión es desordenado, probablemente porque la concentración es más baja que la concentración necesaria para la formación de cristal coloidal. Por otra parte, en las muestras de PS las curvas de distribución reflejan el bajo grado de orden que se observa en los ordenamientos. Estos resultados sugieren que la adsorción de gas se puede utilizar como medio para caracterizar la calidad de los ordenamientos de partículas con ventajas sobre otros métodos al ser una técnica no destructiva. Además, se pueden caracterizar cantidades importantes de muestra (del orden de 1g) y la información que se obtiene acerca de la calidad del ordenamiento es característica del conjunto de la muestra. Por tanto, en la utilización de los empaquetamientos como moldes, la caracterización mediante adsorción de gas permite seleccionar los ordenamientos más adecuados. Se puede utilizar como caracterización previa a la caracterización mediante microscopía electrónica, ya que en este caso aunque se obtiene información muy precisa del

ordenamiento, está limitada a la zona de observación y a menos que la muestra sea muy homogénea la información que se obtiene siempre será parcial. Por otra parte, se puede utilizar con ventaja frente a la caracterización, muy habitual, mediante porosimetría de mercurio, ya que la entrada de mercurio bajo presión en los poros puede modificar al menos en parte la estructura porosa.

3.6. Conclusiones.

Los resultados que se han expuesto acerca de la preparación y caracterización de ópalos de látex de diferente composición permiten extraer las siguientes conclusiones:

- En la síntesis de las partículas es necesario un estricto control de las condiciones ya que tanto el tamaño como la concentración de grupos superficiales y su facilidad de auto-ordenamiento pueden variar con pequeñas modificaciones durante el proceso.
- Las diferencias que se observan en los látex de diferente composición, en lo que se refiere a su facilidad de auto-ordenamiento, se pueden relacionar con la barrera repulsiva debida a la carga superficial y a la capa de hidratación por la naturaleza hidrofílica de la superficie. En este sentido, las partículas de PS presentan una menor tendencia al auto-ordenamiento probablemente por el carácter menos hidrofílico de la superficie.
- Cuando el disolvente se elimina mediante evaporación, de acuerdo con el mecanismo propuesto en la bibliografía, la formación de núcleos mediante fuerzas de capilaridad y su crecimiento gracias a los flujos de convección da lugar a dominios ordenados, siempre que la concentración de las partículas sea adecuada para permitir el movimiento de las partículas en la capa de suspensión.
- En la sedimentación por gravedad a partir de disoluciones diluidas, las primeras capas de partículas depositadas dan lugar a sedimentos amorfos y a medida que la concentración de la suspensión aumenta se obtienen empaquetamientos con alto grado de orden.
- Cuando el disolvente se elimina mediante filtración la velocidad de arrastre y la concentración determinan el número de partículas que llegan por unidad de tiempo a la membrana, y esto parece determinar el grado de orden.

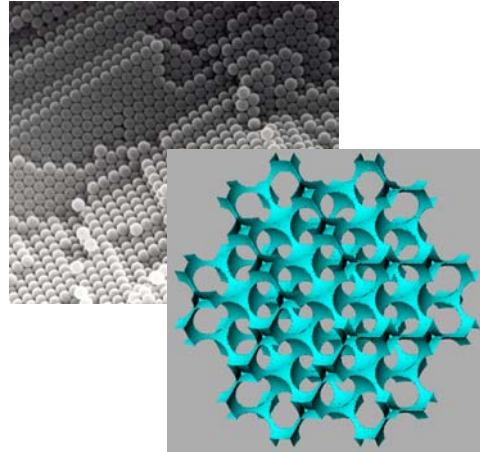
- La adsorción de gas parece ser un método adecuado para la caracterización de los ordenamientos. Por ser una técnica no destructiva se puede utilizar en la selección de los ordenamientos más adecuados para ser utilizados como moldes.

3.7. Referencias.

- (1) Kotera, A., Furusawa, K., Takeda, Y., *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **239**, 677 (1970).
- (2) Cardoso, A.H., Leite, C.A.P., Zaniquelli, M.E.D., Galembeck, F., *Colloid Surface A*, **144**, 207 (1998).
- (3) Schrodén, R.C., Al-Daous, M., Sokolov, S., Melde, B.J., Lytle, J.C., Stein, A., Carbajo, M.C., Fernández, M.J., Enciso, E., *J. Mater. Chem.*, **12**, 3261 (2002).
- (4) Cardoso, A.H., Leite, C.A.P., Galembeck, F., *Langmuir*, **14**, 3187 (1998).
- (5) Unzueta, E., Forcada, J., *Polymer*, **36**(5), 1045 (1995).
- (6) Homola, A., James, R.O., *J. Colloid Interface Sci.*, **59**(1), 123 (1977).
- (7) Stone-Masui, J., Watillon, A., *J. Colloid Interface Sci.*, **52**(3), 479 (1975).
- (8) Buckles, J.M., Garay, J.C., Daufman, D.J., Layson, A.R., Columbia, M.R., *Chem. Educator* [Online], **3**(3), S1430-4171(98)03212-3 DOI 10.1333/s00897980212a [old prefix 10.1007/] (1998).
- (9) Doeuff, S., Henry, M., Sanchez, C., Livage, J., *J. Non-Cryst. Solids.*, **89**, 206 (1987).
- (10) Martín-Rodríguez, A., Cabrerizo-Vilchez, M.A., Hidalgo-Álvarez, R., *Colloid Surface A*, **108**, 263 (1996).
- (11) Polymer Handbook 4th Edition, Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A., eds., John Wiley & Sons (2003).
- (12) Sasahara, K., Hyodo, T., Shimizu, Y., Egashira, M., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 1961 (2004).
- (13) Kolthoff, I.M., Miller, I.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3055 (1951).
- (14) Harris, D. C. en "*Quantitative Chemical Analysis*", 4th Edition, W.H. Freeman and Company, New York (1995).
- (15) Evers, M., Garbow, N., Hessinger, D., Palberg, T., *Phys. Rev. E*, **57**(6), 6774 (1998).
- (16) Chabalgoity-Rodríguez, A., Martín-Rodríguez, A., Galisteo-González, F., Hidalgo-Alvarez, R., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **84**, 416 (1991).
- (17) O'Brien, R.W., White, L.R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **74**, 1607 (1978).
- (18) Gregg, S.J., Sing, K.S.W., en "*Adsorption, Surface Area and Porosity*", Academic Press Londres (1981), p.111.

-
- (19) Sing, K.S.W., *Pure & Appl. Chem.*, **54**(11), 2201 (1982).
- (20) Lippens, B.C., De Boer, J.H., *J. Catal.*, **4**, 319 (1965).
- (21) Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., en "*Adsorption by Powders & Porous Solids*", Academic Press, Londres (1999), p. 171.
- (22) Ref. 21, p. 222.
- (23) Kaneko, K., Ishii, C., Rybolt, T., en "*Characterization of Porous Solids III*" Eds. Rouquerol, J., Rodríguez-Reinoso, F., Sing, K.S.W., Unger, K.K., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 87, Elsevier, Amsterdam, 1994, p.583.
- (24) Broekhoff, J.C.P., De Boer, J.H., *J. Catal.*, **9**, 15 (1967).
- (25) Churaev, N.V., Starke, G., Adolphs, J., *J. Colloid Interface Sci.*, **221**, 246 (2000).
- (26) Ref. 18, p.121.
- (27) Broekhoff, J.C.P., De Boer, J.H., *J. Catal.*, **10**, 368 (1968).
- (28) Ref. 18, p. 151.
- (29) Broekhoff, J.C.P., De Boer, J.H., *J. Catal.*, **9**, 8 (1967).
- (30) Mason, G., *Proc. R.Soc. Lond. A.*, **390**, 47 (1983).
- (31) Ref. 21, p. 193.
- (32) Barret, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
- (33) Furusawa, K., Norde, W., Lyklema, J., *Kolloid-Z.u.Z. Polymere*, **250**, 908 (1972).
- (34) Smitham, J.B., Gibson, D.V., Napper, D.H., *J. Colloid Interf. Sci.*, **45**(1), 211 (1973).
- (35) Goodwin, J.W., Ottewill, R.H., Pelton, R., *Colloid Polymer Sci.*, **257**, 61 (1979).
- (36) Goodwin, J.W., Hearn, J., Ho, C.C., Ottewill, R.H., *Br. Polym. J.*, **5**, 347 (1973).
- (37) Zimehl, R., Lagaly, G., Ahrens, J., *Colloid Polymer Sci.*, **268**, 924 (1990).
- (38) Sood, A.K., *Solid State Phys.*, **45**, 1 (1991).
- (39) Vanderhoff, J.W., Van den Hul, H.J., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A7**(3), 677 (1973).
- (40) Ahmed, S.M., El-Aasser, M.S., Pauli, G.H., Poehlein, G.W., Vanderhoff, J.W., *J. Colloid Interf. Sci.*, **73**(2), 388 (1980).
- (41) Hearn, J., Ottewill, R.H., Shaw, J.N., *Br. Polym. J.*, **2**, 116 (1970).
- (42) Kotera, A., Furusawa, K., Kudó, K., *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **240**, 837 (1970).

-
- (43) Brinker, C.J., Scherer, G.W., en "*Sol-Gel Science*", Academic Press, New York, 1990.
- (44) Carbajo, M.C., *Diploma de Estudios Avanzados*, Universidad Complutense de Madrid, Junio 2002.
- (45) Liao, Q., Chen, L., Qu, X., Jin, S., *J. Colloid Interface Sci.*, **227**(1), 84 (2000).
- (46) Denkov, M.D., Velev, O.D., Kralchevsky, P.A., Ivanov, I.B., Yoshimura, H., Nagayama, K., *Langmuir*, **8**, 3183 (1992).
- (47) Denkov, M.D., Velev, O.D., Kralchevsky, P.A., Ivanov, I.B., *Nature*, **361**, 26 (1993).
- (48) Arora, A.K., Rasagopalan, R., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2**, 391 (1997).
- (49) Murray, C., *MRS Bulletin*, 33 (1998).
- (50) Pusey, P.N., Megen, W., *Nature*, **320**, 340 (1986).
- (51) Davis, K.E., Russel, W.B., Glantschnig, W.J., *Science*, **247**, 507 (1989).
- (52) Dollimore, D., Heal, G.H., *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 233 (1973).
- (53) Ramsay, J.D.F., Avery, R.G., en "*Characterization of Porous Solids II*", Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Unger, K.K. editores, Elsevier, Amsterdam (1991).
- (54) Avery, R.G., Ramsay, J.D.F., *J. Colloid Interface Sci.*, **42**(3), 597 (1973).
- (55) Broekhoff, J.C.P., De Boer, J.H., *J. Catal.*, **10**, 153 (1968).



4. Preparación y caracterización de óxidos porosos periódicos

- 4.1. Preparación de estructuras macroporosas.
 - 4.1.1. Preparación de estructuras macroporosas de SiO_2 .
 - 4.1.2. Preparación de estructuras macroporosas de Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 .
 - 4.2. Caracterización de las estructuras macroporosas.
 - 4.2.1. Resultados obtenidos mediante SEM, TEM y SAED.
 - 4.2.2. Efecto de la composición del látex.
 - 4.2.3. Efecto de la concentración de precursor y de la naturaleza del disolvente.
 - 4.2.4. Efecto del catalizador ácido, HCl.
 - 4.2.5. Caracterización mediante adsorción de gas.
 - 4.3. Factores que afectan al grado de mineralización.
 - 4.4. Estabilidad térmica de las estructuras porosas.
 - 4.5. Discusión de los resultados.
 - 4.6. Conclusiones.
 - 4.7. Referencias.
-

4.1. Preparación de estructuras macroporosas.

Para preparar los óxidos porosos se utilizaron empaquetamientos de partículas de látex obtenidos eliminando el disolvente por evaporación o por deposición sobre membranas de filtración. En láminas de látex de aproximadamente $2 \times 2 \text{ cm}^2$ se infiltraron disoluciones precursoras de los óxidos por filtración a vacío o mediante fuerzas de capilaridad (1, 2). En el primer caso la solución de precursor se añadió gota a gota sobre la lámina depositada sobre una membrana de filtración y se hizo succión durante 2-3 minutos para asegurar el llenado de los huecos interparticulares del molde. En el segundo caso, las láminas de látex se pusieron en contacto con la disolución permitiendo así que ésta entrase en el interior del molde por capilaridad. El material compuesto molde-precursor inorgánico se dejó durante 24 horas al aire, a temperatura ambiente. En estas condiciones, las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores producen la mineralización de los espacios interparticulares del molde. Posteriormente, los materiales compuestos molde-precursor inorgánico se trataron a 500°C durante tres horas para eliminar la materia orgánica y obtener el óxido correspondiente. Todos los reactivos utilizados han sido proporcionados por Aldrich (pureza $\sim 98\%$).

El procedimiento de infiltración de la disolución precursora en el molde se eligió después de hacer ensayos previos en diferentes condiciones. Las micrografías de la figura 4.1 muestran el efecto en el material cuando disolución de precursor queda sobre la superficie del empaquetamiento de látex. En determinadas zonas de la muestra la estructura porosa que resulta una vez eliminado el molde está parcialmente cubierta por una capa de óxido no moldeado.

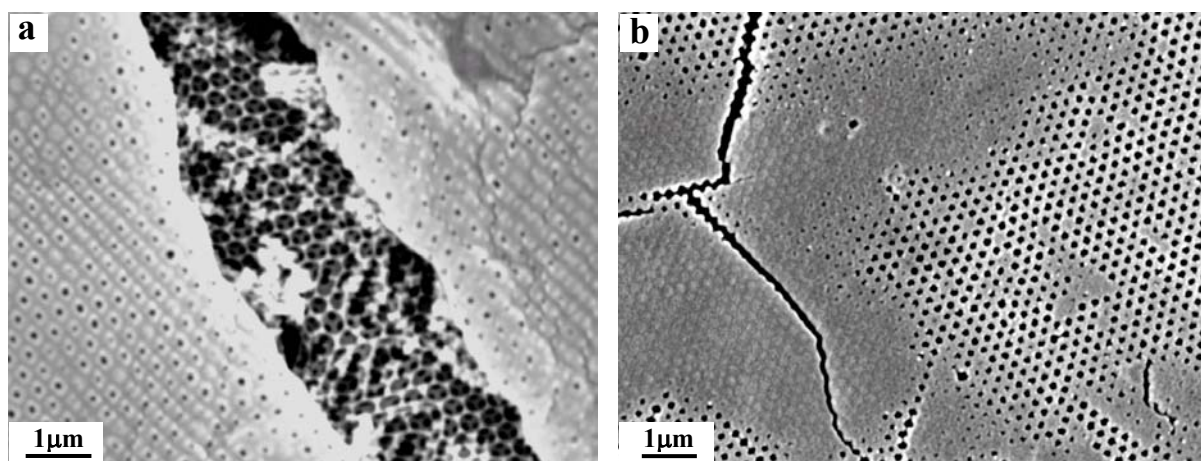


Figura 4.1. Muestras de TiO_2 moldeado con PS-AMA (a) y PS-AI (b).

La viscosidad de las disoluciones precursoras, el procedimiento de infiltración y el tiempo de gelificación, entre otros, son factores que determinan la formación de microestructuras con estas características. En este sentido, aunque la infiltración mediante filtración es un proceso rápido que permite mineralizar grandes cantidades de muestra, la introducción del precursor mediante capilaridad es más adecuado cuando la viscosidad de la disolución impide que ésta se pueda eliminar completamente de la superficie del molde mediante succión. Para asegurar el llenado de los espacios interparticulares del molde y evitar la formación de óxido no moldeado, se controló el tiempo de gelificación y la concentración de las disoluciones de precursor. Las condiciones específicas utilizadas en la síntesis de las muestras se indican en las siguientes secciones.

El tratamiento térmico utilizado en la eliminación del molde ha sido el mismo en todos los casos (500°C durante 3 horas) y se seleccionó teniendo en cuenta los resultados de análisis térmico de los materiales compuestos molde-material inorgánico. La figura 4.2 muestra curvas de análisis termogravimétrico y térmico diferencial correspondientes a un molde de látex infiltrado con una disolución precursora de TiO₂.

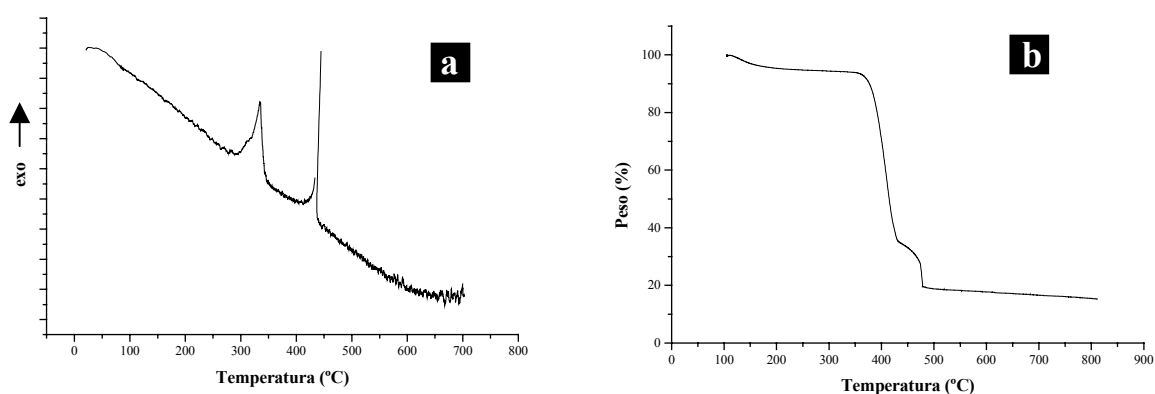


Figura 4.2. Curvas de análisis térmico diferencial (a) y termogravimétrico (b) realizados en corriente de oxígeno, correspondientes a PS-AI infiltrado con una disolución de isopropóxido de titanio en propanol (alcóxido/alcohol=0.6 en peso).

La curva de DTA (figura 4.2 a) muestra dos efectos exotérmicos entre 300°C y 500°C. El primero de ellos con máximo a 350°C aproximadamente va acompañado de una pérdida de peso del orden del 85 % de la muestra (figura 4.2 b) y corresponde a la oxidación de la materia orgánica. El segundo máximo que se observa a una temperatura entre 400-450°C (figura 4.2 a) corresponde a la cristalización del TiO₂ en la forma

anatasa. La eliminación de materia orgánica no es completa hasta temperaturas del orden de los 500°C según indica la curva de análisis termogravimétrico. La pequeña pérdida de masa que tiene lugar entre 400°C y 500°C da lugar a un efecto exotérmico en la curva DTA (ver figura 3.6), pero no se observa en el termograma de la figura 4.2 (a) probablemente porque ocurre simultáneamente con la cristalización del TiO₂. Los termogramas obtenidos para los diferentes materiales compuestos molde-precursor inorgánico son semejantes independientemente de la composición del molde de látex y de la naturaleza y concentración de las disoluciones de precursor inorgánico. Las diferencias que se observan en las temperaturas de oxidación de la materia orgánica y cristalización del óxido son pequeñas y poco significativas en lo que se refiere a la selección de las condiciones del tratamiento térmico para eliminar los moldes.

4.1.1. Preparación de estructuras macroporosas de SiO₂.

La sílice macroporosa se obtuvo utilizando como precursor una disolución de silicato sódico en agua, en la que se ajustó el valor del pH para obtener un tiempo de gelificación adecuado al tiempo de infiltración (3). La infiltración se realizó por filtración a vacío sobre ordenamientos de PS-HEMA obtenidos por deposición sobre membranas de filtración.

4.1.2. Preparación de estructuras macroporosas de Al₂O₃, TiO₂ y ZrO₂.

Para obtener Al₂O₃ macroporosa se empleó como precursor una disolución de butóxido de aluminio (Al(OBuⁿ)₄) en n-propanol (PrOH) (relación alcóxido/alcohol = 0.6 en peso) que se infiltró en láminas de PMMA o PS-HEMA mediante fuerzas de capilaridad.

Como precursores de TiO₂ y ZrO₂ se utilizaron disoluciones de isopropóxido de titanio, (Ti(OPrⁱ)₄) y propóxido de circonio (Zr(OPrⁿ)₄) disueltos en PrOH o hexano, con relación alcóxido/disolvente = 0.2, 0.6 y 1.2 en peso. Los alcóxidos se utilizaron disueltos para reducir la velocidad de hidrólisis durante el tiempo de infiltración y evitar la precipitación/gelificación prematura del producto (4). En algunas experiencias se utilizó HCl como catalizador en una concentración del 6% en peso. La infiltración de las disoluciones se hizo por fuerzas de capilaridad, excepto en la muestra PH-TP0.6 (ver tabla 4.1).

4. Preparación y caracterización de óxidos porosos periódicos

Las condiciones de síntesis y la nomenclatura empleada en la denominación de las muestras se recogen en la tabla 4.1. Para designar cada muestra se indica el tipo de látex utilizado como molde (P: PS, PH: PS-HEMA, PA: PS-AA, PI: PS-AI y PM: PS-AMA), el precursor inorgánico (T: $Ti(OPr^i)_4$, Z: $Zr(OPr^n)_4$), el disolvente (P: PrOH y H: Hexano) y la relación alcóxido/disolvente en peso. En los casos en los que se ha empleado HCl como catalizador se indica en la nomenclatura de las muestras.

Con el fin de optimizar las condiciones de mineralización del molde se prepararon muestras en las condiciones que se describen en la sección 4.3.

Tabla 4.1. Condiciones de síntesis y nomenclatura empleada en la denominación de las muestras.

Muestra	Molde	Precursor	Disolvente	<u>Alcóxido</u> <u>Disolvente</u>
PH-TP0.2	PS-HEMA	$Ti(OPr^i)_4$	PrOH	0.2
PH-TP0.6		$Ti(OPr^i)_4$	PrOH	0.6
PH-TH0.2		$Ti(OPr^i)_4$	Hexano	0.2
P-TP0.6	PS	$Ti(OPr^i)_4$	PrOH	0.6
P-TP0.6-HCl		$Ti(OPr^i)_4$	PrOH	0.6
P-TP1.2		$Ti(OPr^i)_4$	PrOH	1.2
P-TP1.2-HCl		$Ti(OPr^i)_4$	PrOH	1.2
P-TH1.2		$Ti(OPr^i)_4$	Hexano	1.2
P-TH1.2-HCl		$Ti(OPr^i)_4$	Hexano	1.2
PA-TP0.2	PS-AA	$Ti(OPr^i)_4$	PrOH	0.2
PA-TP0.6		$Ti(OPr^i)_4$	PrOH	0.6
PA-TP0.6-HCl		$Ti(OPr^i)_4$	PrOH	0.6
PA-TH0.6		$Ti(OPr^i)_4$	Hexano	0.6
PI-TP1.2	PS-AI	$Ti(OPr^i)_4$	PrOH	1.2
PM-TP1.2	PS-AMA	$Ti(OPr^i)_4$	PrOH	1.2
PH-ZP0.6	PS-HEMA	$Zr(OPr^n)_4$	PrOH	0.6
PH-ZH0.2		$Zr(OPr^n)_4$	Hexano	0.2
P-ZP0.6	PS	$Zr(OPr^n)_4$	PrOH	0.6
P-ZP0.6-HCl		$Zr(OPr^n)_4$	PrOH	0.6
P-ZH0.6		$Zr(OPr^n)_4$	Hexano	0.6
PA-ZP0.6	PS-AA	$Zr(OPr^n)_4$	PrOH	0.6
PA-ZP1.2		$Zr(OPr^n)_4$	PrOH	1.2
PA-ZP0.6-HCl		$Zr(OPr^n)_4$	PrOH	0.6
PA-ZH0.6		$Zr(OPr^n)_4$	Hexano	0.6

4.2. Caracterización de las estructuras macroporosas.

4.2.1. Resultados obtenidos mediante SEM, TEM y SAED.

Una vez eliminada la plantilla durante el tratamiento térmico a 500°C se obtienen matrices inorgánicas con una estructura porosa ordenada. Se muestran como ejemplo las micrografías de SEM de la figura 4.3 que corresponden a SiO₂ moldeado con PS-HEMA (a), Al₂O₃ moldeado con PMMA (b), TiO₂ moldeado con PS-AI (c) y ZrO₂ moldeado con PS (d).

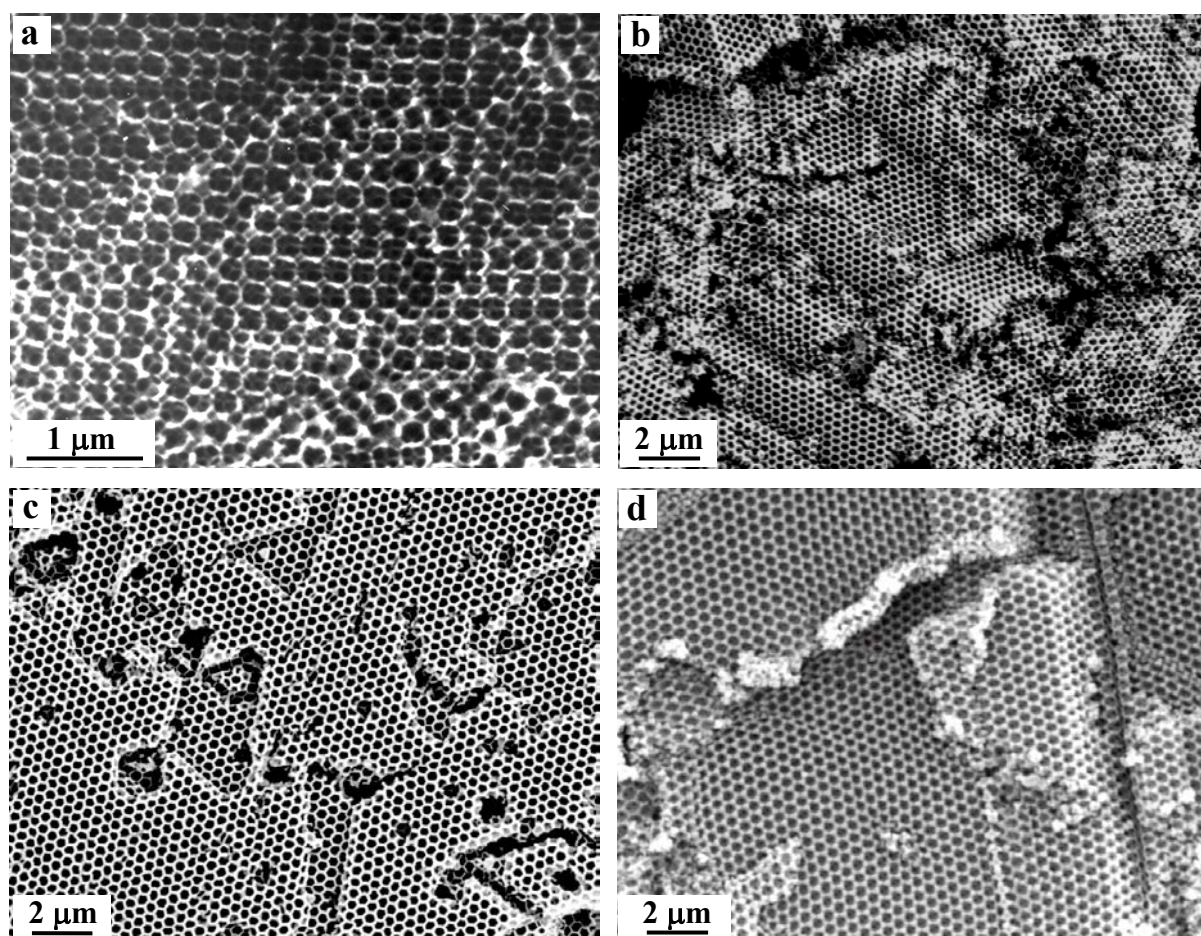


Figura 4.3. Micrografías correspondientes a sílice moldeada con PS-HEMA (a), alúmina moldeada con PMMA (b), titania moldeada con PS-AI (c) y circonia moldeada con PS (d).

Las micrografías muestran dominios ordenados en diferentes orientaciones, separados por defectos y zonas desordenadas. En cada dominio la red porosa es una réplica del ópalo de látex y se puede observar también una subred de poros de menor tamaño que corresponden a los intersticios entre las partículas que forman la plantilla (figura 4.3 a). Estos huecos interparticulares en ocasiones aparecen prácticamente vacíos, lo que indica que la infiltración ha sido superficial y la disolución de precursor solo ha cubierto las partículas del molde. En

otros casos, el grado de mineralización es mucho más alto como se observa en la micrografía 4.3 (d) en la que los huecos interparticulares aparecen llenos formando parte de la red cerámica.

Los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión revelan las características micro-nanoestructurales de estas muestras. Las imágenes que se recogen en las figuras 4.4 y 4.5, corresponden a partículas de SiO_2 (figura 4.4 a), Al_2O_3 (figura 4.4 c), ZrO_2 (figura 4.4 b, d y figura 4.5 d) y TiO_2 (figura 4.5 a, b, c) obtenidas en diferentes condiciones, y muestran una red fcc de poros interconectados (zonas claras) en el esqueleto cerámico (zonas oscuras). Las transformadas de Fourier de las imágenes presentan máximos que se pueden asignar en una red fcc proyectada a lo largo de diferentes direcciones, [111] (figura 4.4 a, b y d), [211] (figura 4.4 c), [100] (figura 4.5 a y b), [110] (figura 4.5 d) y próxima a [110] (figura 4.5 c). En las figuras 4.4 (e) y (f) se muestran las transformadas de Fourier correspondientes a las imágenes 4.4 (b) y (c) respectivamente y en la figura 4.5 las transformadas de Fourier que aparecen en (e) y (f) corresponden a las imágenes (b) y (d) respectivamente. Las proyecciones simuladas a lo largo de las direcciones [111], [211], [100] y [110] se muestran en las figuras 4.4 (g-h) y 4.5 (g-h).

En las imágenes de las figuras 4.4 (a) y (d) que corresponden a partículas de SiO_2 y de ZrO_2 de dos capas de huecos de espesor se puede observar como los huecos tetraédricos y octaédricos de la red fcc del ópalo de látex están ahora mineralizados por el óxido, y el pequeño espesor del material que forma la pared de los poros. En la partícula de la micrografía (d) las ventanas en la red de poros interconectados están cubiertas con una fina capa de cerámico excepto las zonas que corresponden a las áreas de contacto entre las esferas del molde. En las micrografías 4.4 (c) y 4.5 (c) se observan las paredes de capas de poros consecutivas no completamente superpuestas. Si se comparan las micrografías 4.5 (a) y (b), de partículas proyectadas en la dirección [100], se puede observar en la zona superior izquierda de la micrografía (b) (que corresponde a una zona de pequeño espesor) que el cerámico ocupa prácticamente la totalidad de la red de poros. Sin embargo, en la micrografía (a), aunque la pared de los poros es de mayor espesor, hay una subporosidad localizada en el esqueleto cerámico (ver imagen simulada g) que indica peor grado de mineralización en este caso.

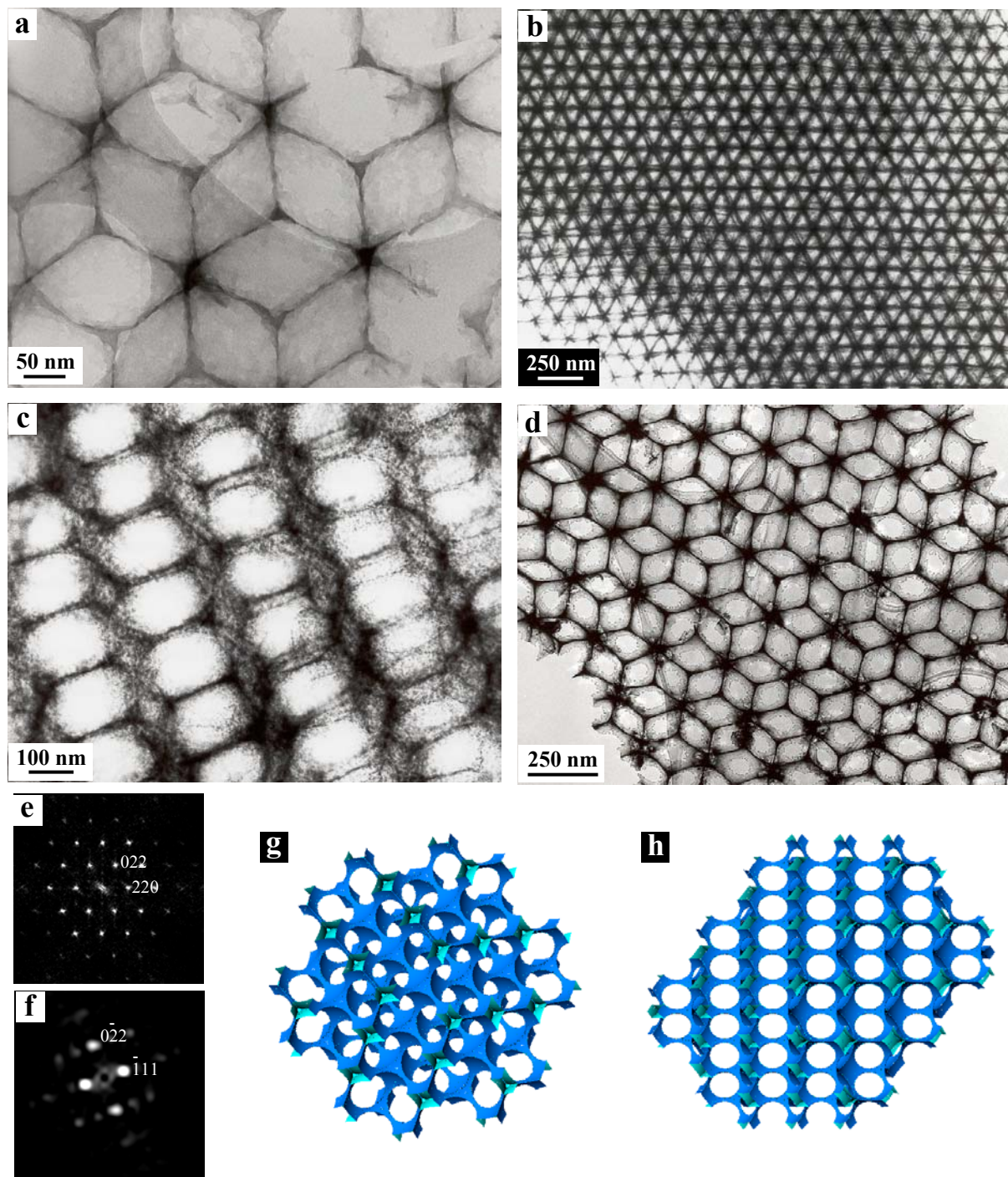


Figura 4.4. Micrografías de TEM de partículas de SiO_2 (a), ZrO_2 (b, d) y Al_2O_3 (c) proyectadas en las direcciones $[111]$ (a, b, d) y $[211]$ (c). Las transformadas de Fourier (e, f) corresponden a las imágenes (b) y (c) respectivamente. (g) y (h) son las proyecciones simuladas a lo largo de las direcciones $[111]$ y $[211]$ respectivamente.

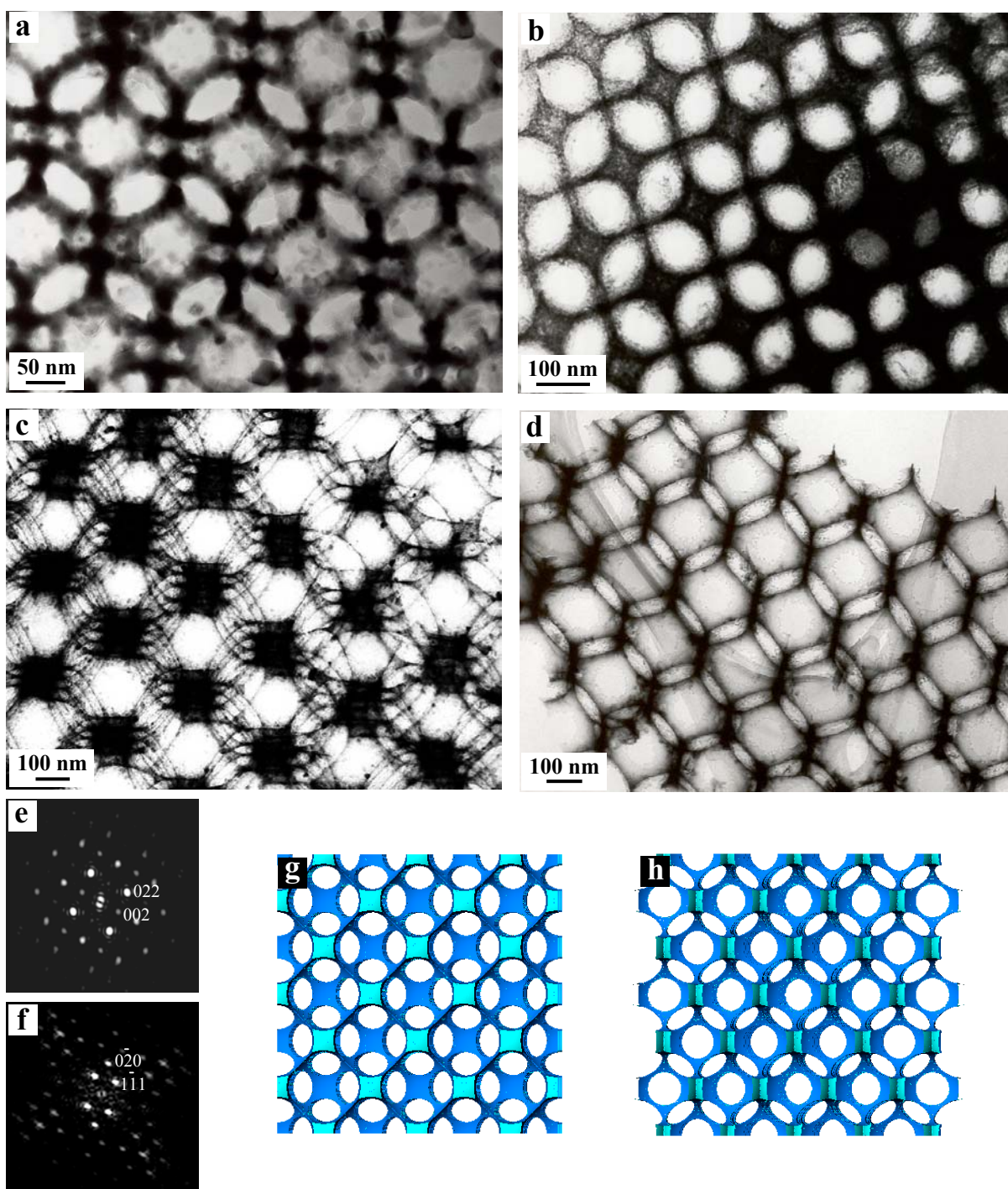


Figura 4.5. Micrografías de TEM de partículas de TiO₂ (a, b, c), ZrO₂ (d) proyectadas en las direcciones [100] (a, b), [110] (d) y próxima a [110] (c). Las transformadas de Fourier (e, f) corresponden a las imágenes (b) y (d) respectivamente. Proyecciones simuladas a lo largo de las direcciones [100] (g) y [110] (h).

En las muestras de sílice y alúmina el esqueleto cerámico está constituido por material amorfo y en las muestras de TiO_2 y ZrO_2 está formado por nanocristales que corresponden en el primer caso a la forma anatasa del TiO_2 y en el segundo caso a una mezcla de las fases de simetría monoclinica y tetragonal del ZrO_2 . En los diagramas de difracción de electrones correspondientes a las muestras de titania se observa también en muchos casos las líneas más intensas de la forma rutilo aunque con débil intensidad. En la figura 4.6 se muestran micrografías y diagramas de difracción de electrones correspondientes a muestras de TiO_2 y ZrO_2 obtenidos en diferentes condiciones. En las muestras de circonia, la proporción de cada fase parece depender de las condiciones de preparación ya que los máximos de difracción correspondientes a la forma tetragonal aparecen con mayor intensidad en las muestras con menor tamaño de cristal (comparar las micrografías y diagramas de difracción de las figuras 4.6 e y 4.6 f). En las muestras de TiO_2 , las reflexiones que corresponden a la forma rutilo son más intensas en los casos en los que la pared cerámica está formada por cristales de mayor tamaño (figura 4.6 b).

A partir de las imágenes correspondientes a partículas de pequeño espesor proyectadas a lo largo de las direcciones [100], [110] y [111] se han estimado los valores del diámetro de poro (ϕ_p). El espesor de la pared se ha medido utilizando imágenes proyectadas a lo largo de la dirección [111]. En las imágenes se ha estimado también el tamaño de los nanocristales (dimensión mayor) que forman la pared. En la estimación tanto del espesor como del tamaño del cristal, en muchos casos sólo se da el límite superior ya que la falta de precisión en la medida o, en ocasiones, por las características de la microestructura de la muestra, no se han podido obtener valores más precisos. De las medidas de distancia entre centros de poros y la distancia centro-centro entre partículas de látex en los ordenamientos, se ha calculado en cada caso la contracción producida en la estructura debido al proceso de infiltración y al posterior tratamiento térmico. El análisis de los parámetros microestructurales se detalla en las siguientes secciones.

Las propiedades microestructurales de los óxidos preparados por hidrólisis y condensación de precursores dependen de las condiciones de síntesis (naturaleza del precursor y disolvente, concentración, empleo de catalizadores, etc.) y del tratamiento

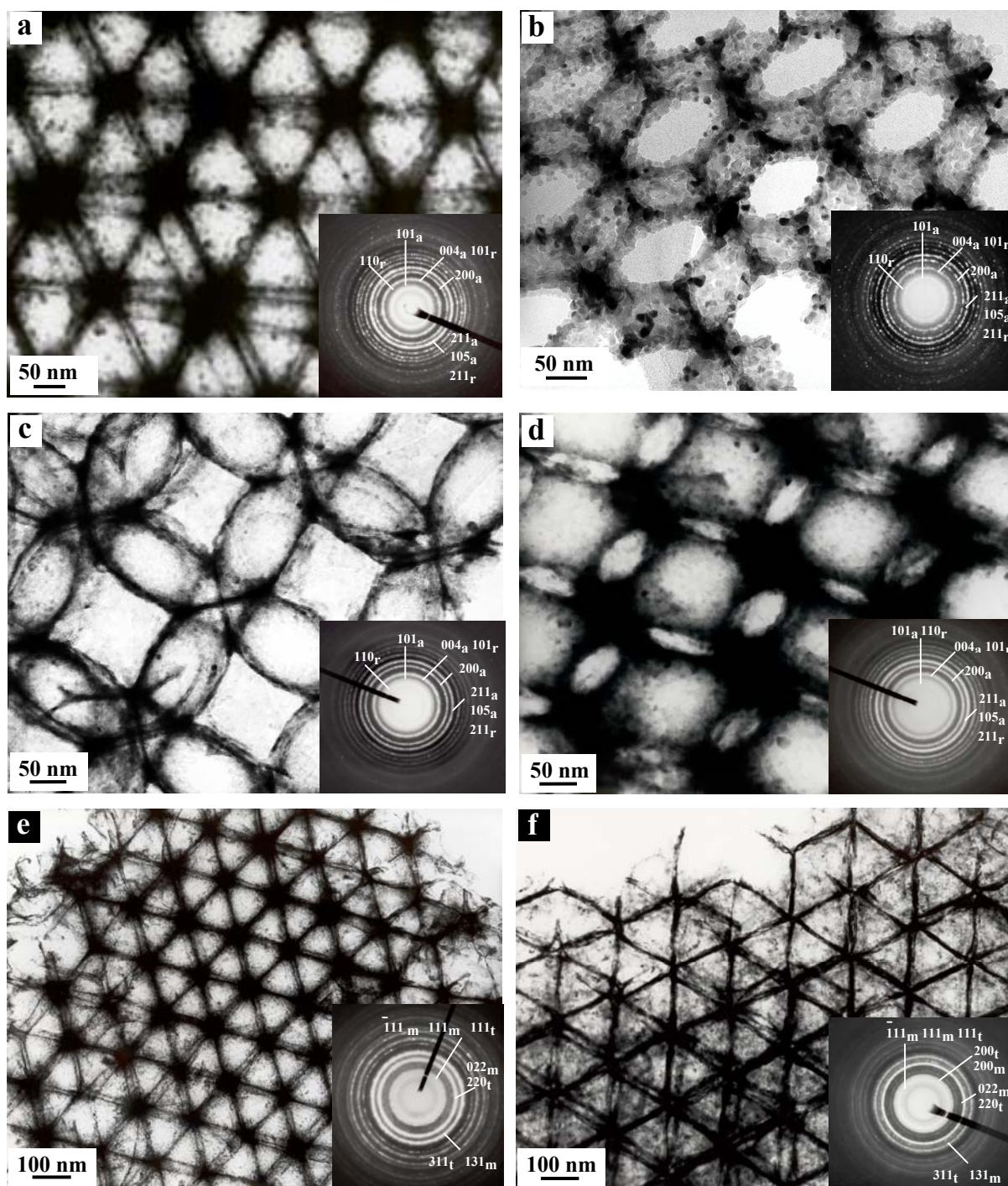


Figura 4.6. Micrografías y diagramas de difracción de electrones de TiO₂ (a-d) y ZrO₂ (e-f) obtenidos en diferentes condiciones. a: anatasa, r: rutilo, t: forma tetragonal, m: forma monoclinica.

térmico (5-10). Cuando la reacción de síntesis tiene lugar en los espacios interparticulares de un molde, otros factores como las condiciones de infiltración, la naturaleza del molde y las condiciones en las que éste se elimina pueden también afectar a la microestructura de la pared cerámica (1, 2, 11). Los resultados correspondientes a muestras obtenidas en diferentes condiciones se detallan a continuación y se analiza como afectan algunos de estos factores a las propiedades micro-nanoestructurales de los correspondientes óxidos.

4.2.2. Efecto de la composición del látex.

Las figuras 4.7 y 4.8 recogen micrografías de óxido de titanio obtenido a partir de una disolución de $Ti(OPr^i)_4$ en PrOH utilizando como plantilla: PS (muestra P-TP0.6) (figura 4.7 a-d), PS-HEMA (muestra PH-TP0.6) (figura 4.7 e, f), PS-AA (muestra PA-TP0.6) (figura 4.8 a, b), PS-AI (muestra PI-TP1.2) (figura 4.8 c, d) y PS-AMA (muestra PM-TP1.2) (figura 4.8 e, f) (ver tabla 4.1).

Las micrografías de la figura 4.9 corresponden a óxido de circonio obtenido a partir de $Zr(OPr^n)_4$ disuelto en PrOH utilizando como plantilla: PS (muestra P-ZP0.6) (figura 4.9 a, b), PS-HEMA (muestra PH-ZP0.6) (figura 4.9 c, d) y PS-AA (muestra PA-ZP0.6) (figura 4.9 e, f).

En las muestras de óxido de titanio obtenido utilizando PS como plantilla y en las de óxido de circonio con cualquiera de los moldes empleados, se observa que las paredes de los poros son continuas, de muy pequeño espesor en las muestras de circonio, y se asemejan a fibras cuando las estructuras se proyectan en direcciones próximas a la [110] (figura 4.7 b, y 4.9 a, d y e) y a la [111] (figura 4.9 b y f). En las micrografías 4.7 (b) y 4.9 (a), que corresponden a partículas con varias capas de poros de espesor, se observan que las paredes de los poros no están completamente superpuestas. Las paredes parecen estar formadas por cristales cuya dimensión mayor es heterogénea pero muy finos como se observa en las figuras 4.7 (a) y 4.9 (b) y (d). En las micrografías 4.7 (a) y 4.9 (b) las ventanas de los poros están parcialmente cubiertas por una capa casi transparente de cristales de muy pequeño espesor.

En la muestra de óxido de titanio preparada utilizando PS-HEMA como plantilla, la pared cerámica está formada por nanocristales muy heterogéneos en forma

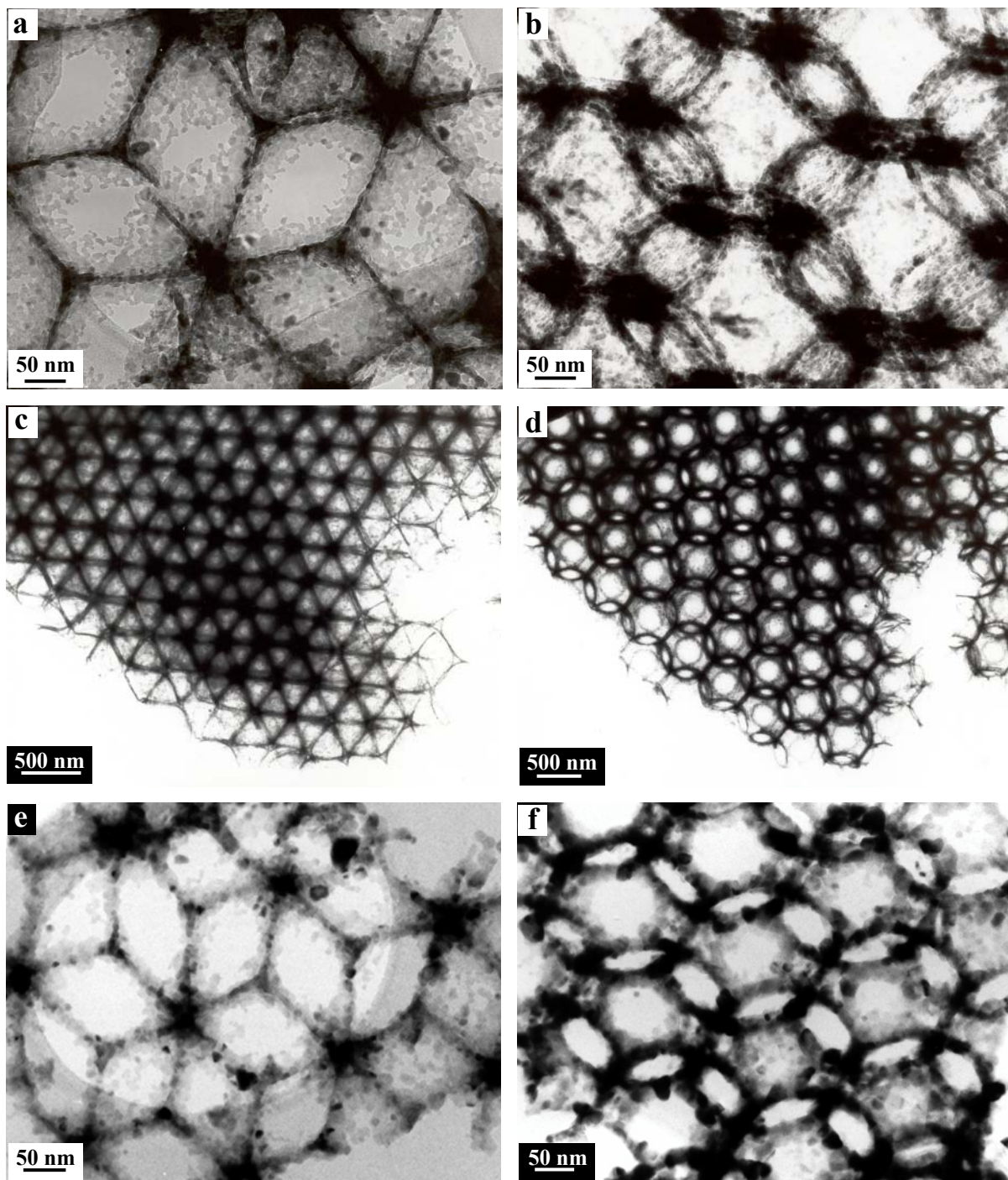


Figura 4.7. Micrografías de TiO₂ moldeado con PS (a-d) y PS-HEMA (e, f). Las imágenes corresponden a proyecciones en las direcciones [111] (a, c, e), próxima [110] (b) y [110] (d, f).

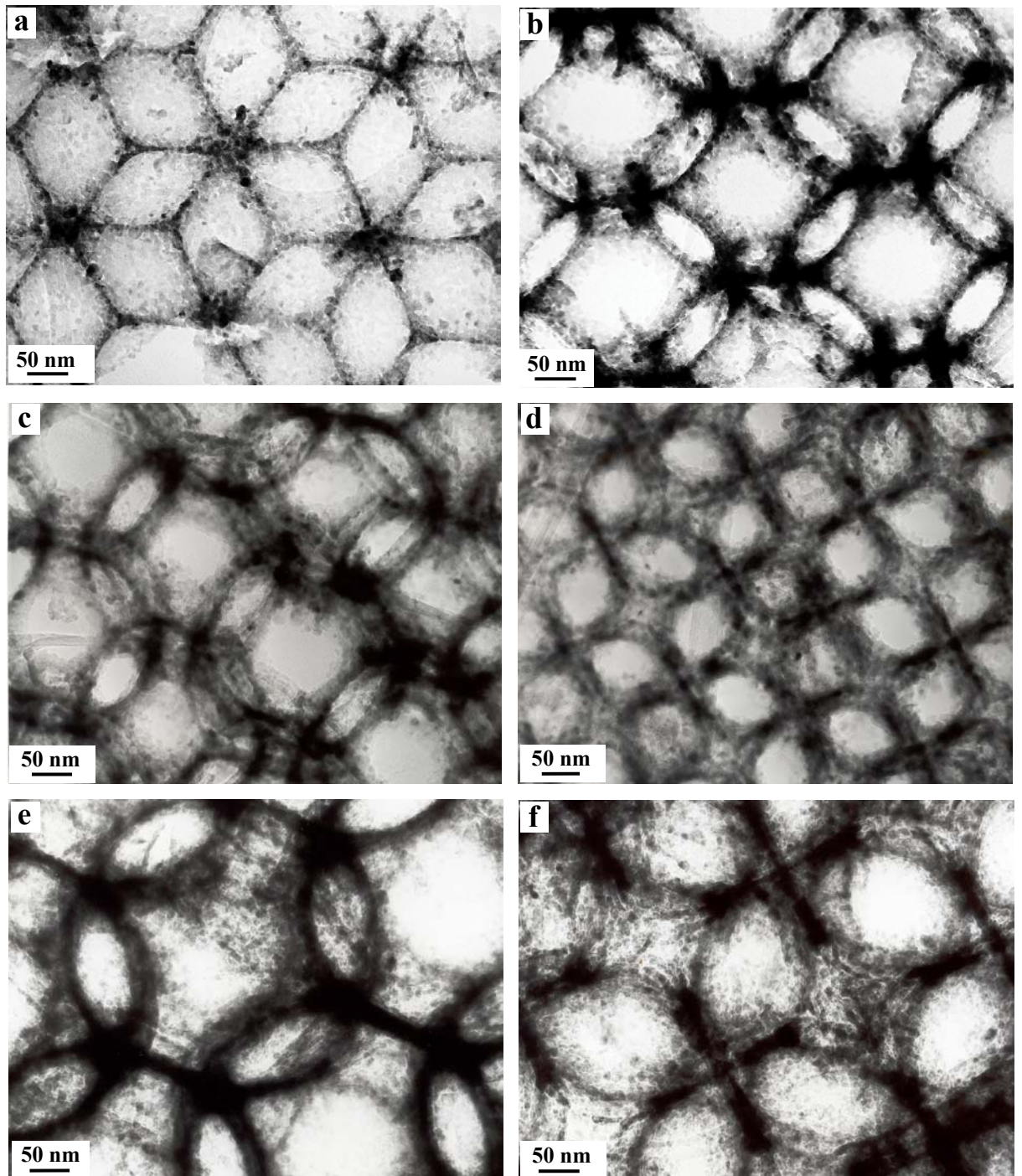


Figura 4.8. Micrografías de TiO₂ moldeado con PS-AA (a, b), PS-AMA (c, d) y PS-AI (e, f). Las imágenes corresponden a proyecciones en las direcciones [111] (a), [110] (b, e), próxima a [110] (c) y [100] (d, f).

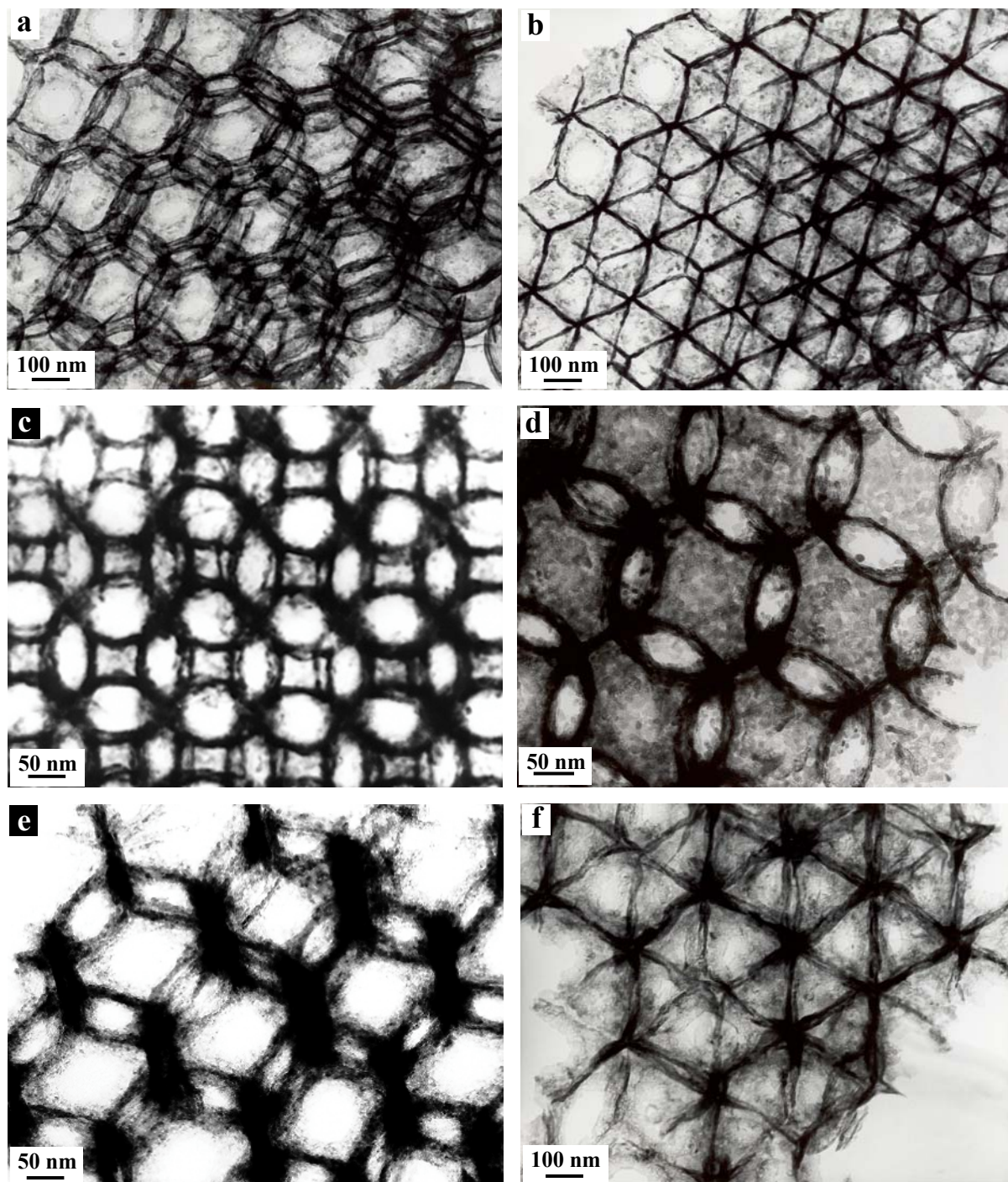


Figura 4.9. Micrografías de ZrO₂ moldeado con PS (a, b), PS-HEMA (c, d) y PS-AA (e, f). Las imágenes corresponden a proyecciones en las direcciones próximas a [110] (a, e), [111] (b, f), [100] (c) y [110] (d).

y tamaño. Esto da lugar a paredes de poros menos continuas y de espesor mayor y más heterogéneo que cuando se utiliza PS (comparar las micrografías de las figuras 4.7 a y b con 4.7 e y f). En las muestras moldeadas con PS-AA la nanoestructura de la pared de los poros es análoga a la que se obtiene cuando se utiliza PS-HEMA, pero los cristales son más pequeños y más homogéneos (comparar la micrografía 4.7 e con 4.8 a y la micrografía 4.7 f con 4.8 b). Sin embargo, cuando el molde es PS-AMA (figura 4.8 c y d) se distinguen cristalitas formando la pared como en la muestra moldeada con PS-AA, pero en la proyección [110] se observa el aspecto fibroso semejante a la muestra moldeada con PS. También se observan paredes con aspecto de fibras en la muestra moldeada con PS-AI (figura 4.8 e, f).

En la tabla 4.2 se recogen los valores de los parámetros microestructurales. De la diferencia entre las distancias centro de poro-centro de poro y entre centros de partículas en el ópalo de látex se ha calculado la contracción estructural debido a la infiltración y posterior tratamiento térmico. Los valores del tamaño de cristal corresponden a la dimensión mayor.

Tabla 4.2. Parámetros microestructurales correspondientes a muestras de TiO₂ y ZrO₂. Efecto de la composición del látex.

Muestra	Molde	ϕ_{pt} (nm)	Precursor	Espesor (nm)	ϕ_p (nm)	Tamaño cristal (nm)	Contracción (%)
P-TP0.6	PS	427	$\frac{\text{Ti(OPr}^i)_4}{\text{PrOH}}=0.6$	4-9	310-325	5-15	25
PH-TP0.6	PS-HEMA	288		9-15	180-200	8-20	35
PA-TP0.6	PS-AA	329		4-8	240-260	5-15	25
PM-TP1.2	PS-AMA	280		7-9	220-250	9-15	21
PI-TP1.2	PS-AI	486		4-9	410-430	8-14	22
P-ZP0.6	PS	427		$\frac{\text{Zr(OPr}^n)_4}{\text{PrOH}}=0.6$	<5	300-330	5-11
PH-ZP0.6	PS-HEMA	288	<5		210-230	7-13	24
PA-ZP0.6	PS-AA	329	<5		240-260	<10	25

En la tabla 4.2 se puede observar que el menor espesor de las paredes del esqueleto cerámico corresponde a las muestras de circonia y el más alto a las muestras de TiO₂ moldeado con PS-HEMA. Los cristales que forman la pared tienen tamaño heterogéneo con dimensión mayor entre 5 y 15nm excepto en la muestra de PS-HEMA con tamaños algo mayores. En esta muestra es también mayor la contracción que experimenta la estructura debida al proceso de mineralización.

Estos resultados parecen indicar que se produce algún tipo de interacción entre los precursores de titanio y la superficie de las partículas del molde. Para poner de manifiesto esta posible interacción se registraron los espectros infrarrojo de muestras de cada tipo de látex antes y después de ser infiltradas con la disolución del precursor de titanio o de circonio. Los espectros infrarrojos se recogen en las figuras 4.10-4.11 (ver sección 3.2).

Los espectros IR de la figura 4.10 que corresponden a muestras de PS (a), PS-HEMA (c) y PS-AA (e) no se modifican cuando el látex se infiltra con la disolución precursora de ZrO_2 (espectros b, d y f respectivamente). Asimismo, los espectros (a) y (b) de la figura 4.11 que corresponden a PS antes y después de ser infiltrado con la disolución precursora de TiO_2 son semejantes. Sin embargo, en los espectros (c) y (e) de la figura 4.11 que corresponden a muestras de PS-HEMA y PS-AA las bandas que aparecen en torno a 1720cm^{-1} se modifican cuando se introduce la disolución precursora y además aparecen nuevas bandas en la zona $1600\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ (figura 4.11 d y f). Las bandas en la zona de 1720cm^{-1} y las nuevas bandas que aparecen en la zona $1400\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ se pueden asignar al grupo COO cuando actúa como ligando bidentado quelante o puente (tabla 4.3) (12-14).

Tabla 4.3. Frecuencias de vibración del grupo COO

	$\nu_{\text{asvm}}(\text{COO})(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{svm}}(\text{COO})(\text{cm}^{-1})$
Monodentado	1720	1295
Bidentado quelante	1550	1470
Bidentado puente	1590	1430

En los espectros IR correspondientes a PS-AI (figura 4.11 g) y PS-AMA (figura 3.4) la banda en torno a 1720cm^{-1} asignada a la tensión de enlace $C=O$ es poco intensa, sobre todo en el espectro correspondiente al PS-AI. En ambos casos los espectros se modifican muy poco cuando se añade la disolución de alcóxido (figura 4.11 h).

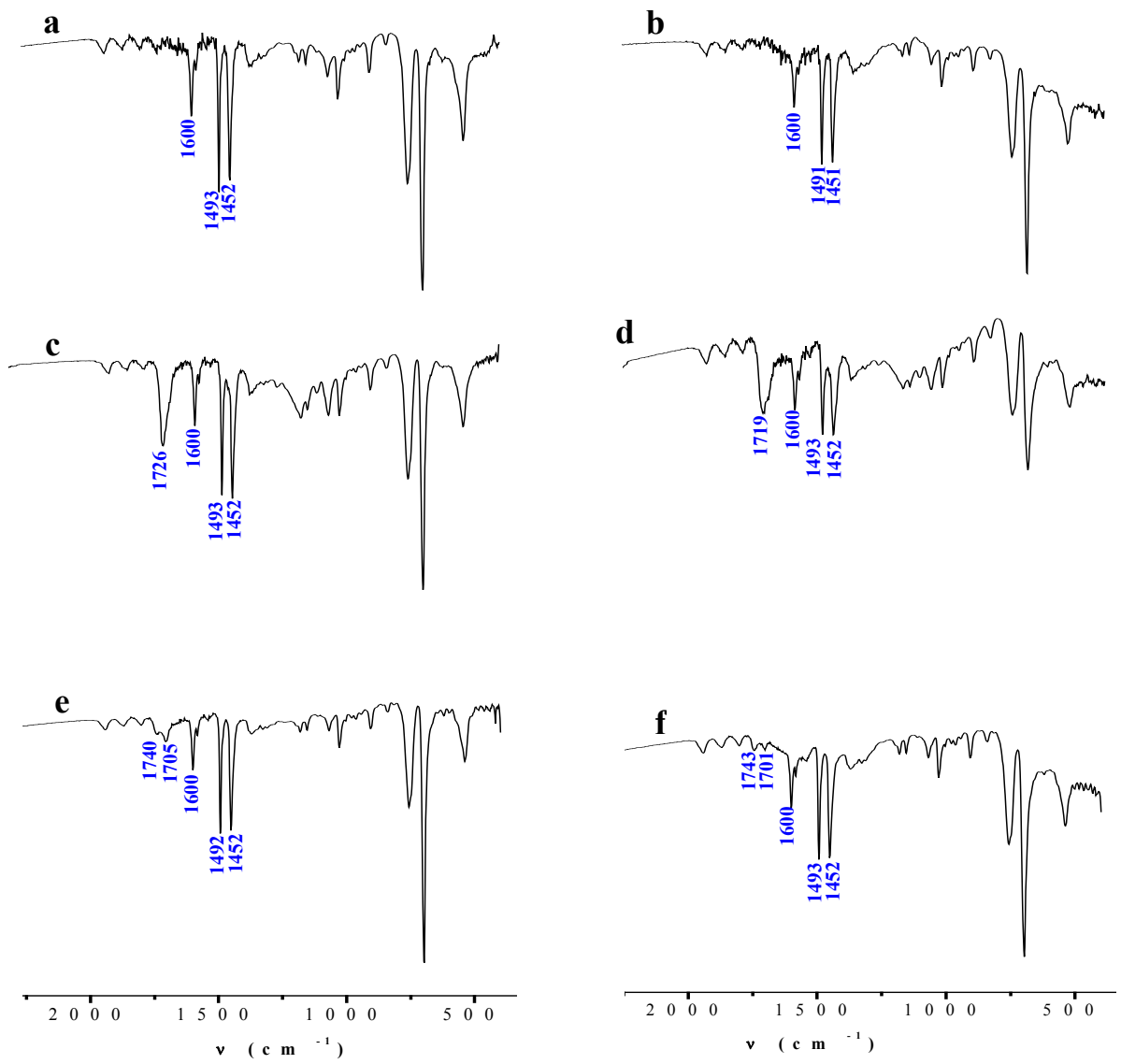


Figura 4.10. Espectros IR de PS (a, b), PS-HEMA (c, d) y PS-AA (e, f) antes (a, c, e) y después (b, d, f) de infiltrar la disolución precursora de ZrO_2 .

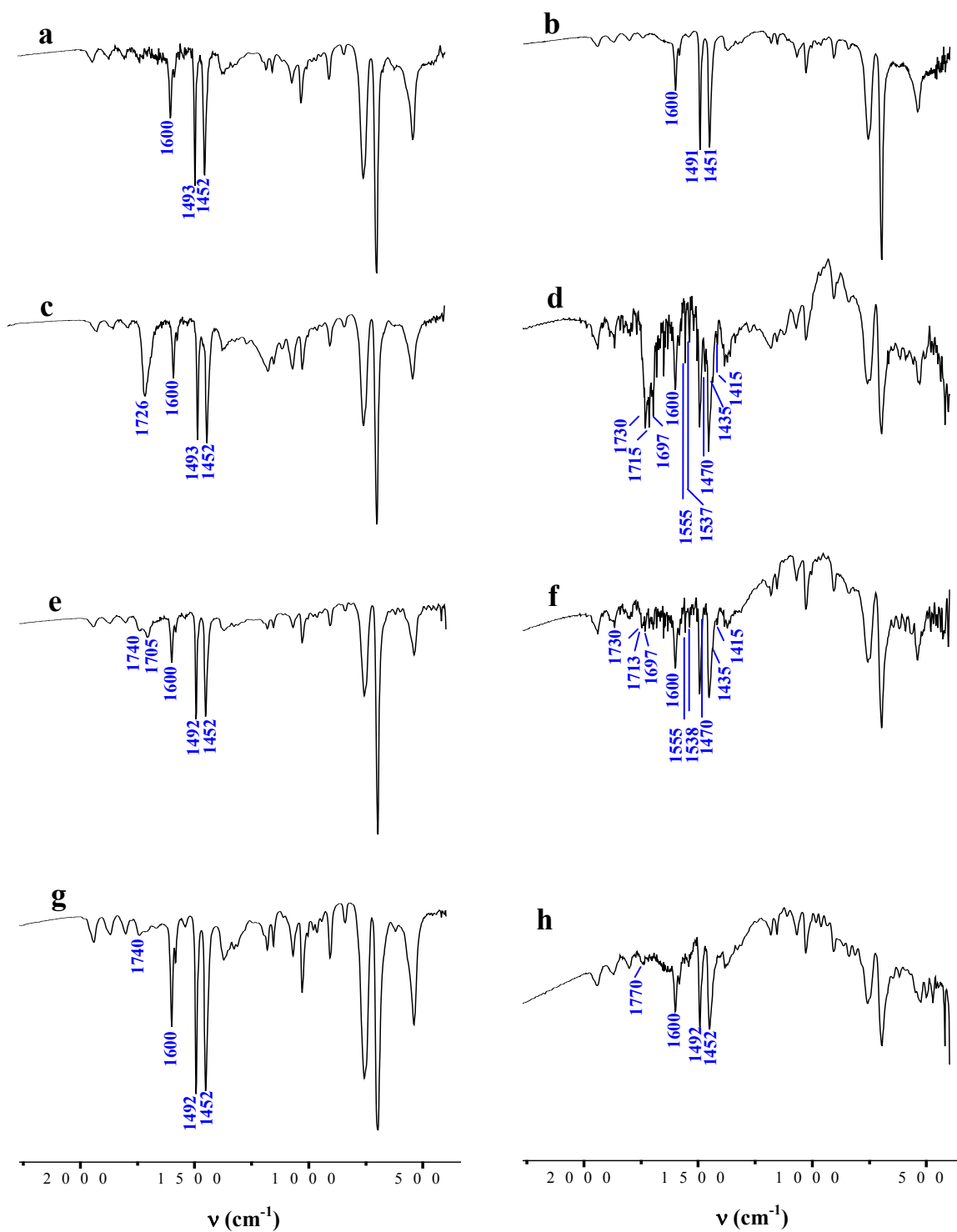


Figura 4.11. Espectros IR de PS (a, b), PS-HEMA (c, d), PS-AA (e, f) y PS-AI (g, h) antes (a, c, e, g) y después (b, d, f, h) de infiltrar la disolución precursora de TiO_2 .

4.2.3. Efecto de la concentración de precursor y de la naturaleza del disolvente.

En la figura 4.12 se recogen micrografías correspondientes a muestras de TiO_2 (a, b) y ZrO_2 (c, d) obtenidos con diferente relación alcóxido/disolvente. Los parámetros microestructurales de estas muestras se recogen en la tabla 4.4. Las micrografías de la figura 4.12 (a) y (b) corresponden a TiO_2 obtenido a partir de disoluciones del precursor en PrOH con relación alcóxido/alcohol 0.6 y 1.2 en peso respectivamente (muestras P-TP0.6 y P-TP1.2). Las micrografías (c) y (d) corresponden a muestras de ZrO_2 obtenido a partir de disoluciones del precursor en PrOH con relación alcóxido/alcohol 0.6 y 1.2 respectivamente (muestras PA-ZP0.6 y PA-ZP1.2). El efecto de la concentración de precursor se ha estudiado en muestras de TiO_2 moldeadas con PS para evitar el efecto que los látex que contienen HEMA o comonómeros derivados del ácido acrílico parecen tener en la microestructura. Al aumentar la concentración del alcóxido, la pared de los poros es más continua, de menor espesor y está formada por cristales más pequeños. El efecto en el tamaño de cristal se observa de forma más clara en las muestras de TiO_2 (comparar las micrografías de la figura 4.12 a y b y los datos correspondientes en la tabla 4.4).

Tabla 4.4. Parámetros microestructurales de muestras de TiO_2 y ZrO_2 obtenidas en diferentes condiciones.

Muestra	Molde	ϕ_{pt} (nm)	Precursor	Espesor (nm)	ϕ_p (nm)	Tamaño cristal (nm)	Contracción (%)
P-TP0.6	PS	427	$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{PrOH}=0.6$	4-9	310-325	5-15	25
P-TP1.2		427	$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{PrOH}=1.2$	<4	310-330	4-9	24
P-TH1.2		427	$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{Hexano}=1.2$	<4	310-330	4-10	24
P-ZP0.6		427	$\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4/\text{PrOH}=0.6$	<5	300-330	5-11	26
P-ZH0.6		399	$\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4/\text{Hexano}=0.6$	<5	280-290	<7	26
PH-TP0.2	PS- HEMA	288	$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{PrOH}=0.2$	7-9	180-200	13-20	36
PH-TH0.2			$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{Hexano}=0.2$	9-13	190-200	10-20	34
PH-ZP0.6			$\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4/\text{PrOH}=0.6$	<5	210-230	7-13	24
PH-ZH0.2			$\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4/\text{Hexano}=0.2$	<4	210-225	<5	27
PA-TP0.6	PS-AA	329	$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{PrOH}=0.6$	4-8	240-260	5-15	25
PA-TH0.6			$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{Hexano}=0.6$	5-10	250-270	4-14	19
PA-ZP1.2			$\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4/\text{PrOH}=1.2$	<4	250-265	<10	21
PA-ZP0.6			$\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4/\text{PrOH}=0.6$	<5	240-260	<10	25
PA-ZH0.6			$\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4/\text{Hexano}=0.6$	<4	250-270	<4	20

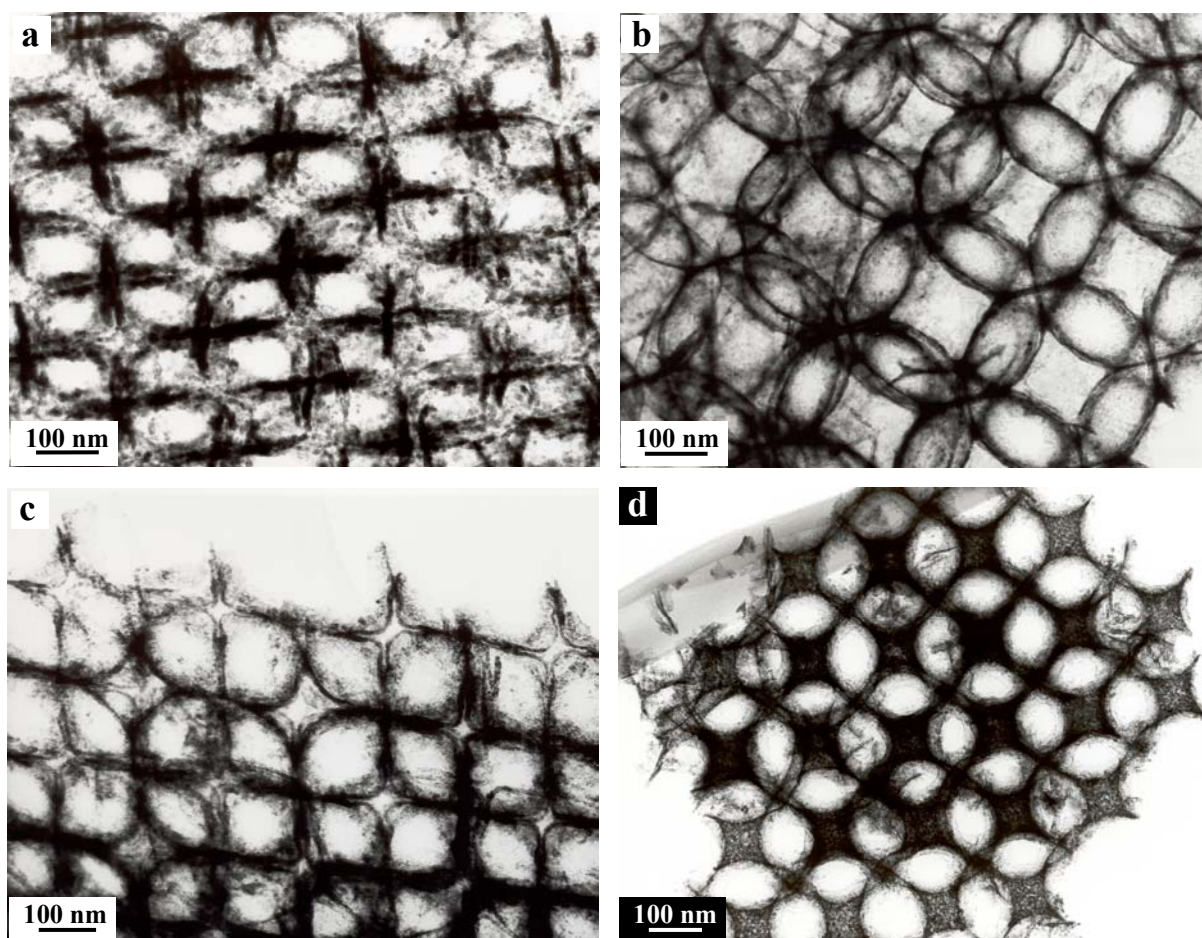


Figura 4.12. Micrografías correspondientes a muestras de TiO_2 (a, b) y ZrO_2 (c, d) preparadas con relación alcóxido/disolvente 0.6 (a, c) y 1.2 (b, d). Muestras P-TP0.6 (a), P-TP1.2 (b), PA-ZP0.6 (c) y PA-ZP1.2 (d). Las imágenes están proyectadas a lo largo de la dirección [100].

Las figuras 4.13 y 4.14 corresponden a muestras de TiO_2 y ZrO_2 respectivamente, en las que se puede observar el efecto del disolvente en la microestructura. Los valores de espesor de pared, tamaño de cristal, diámetro de poro y contracción estructural de estas muestras se recogen en la tabla 4.4.

En la figura 4.13 las micrografías (a), (c) y (e) corresponden a muestras obtenidas a partir de una disolución del precursor en PrOH con relación alcóxido/disolvente 1.2 (a), 0.6 (c) y 0.2 (e) (muestras P-TP1.2, PA-TP0.6 y PH-TP0.2 respectivamente). Las micrografías (b), (d) y (f) corresponden a muestras obtenidas en las mismas condiciones pero utilizando hexano como disolvente (muestras P-TH1.2 (b), PA-TH0.6 (d) y PH-TH0.2 (f)). Estas micrografías y los datos de la tabla 4.4 muestran que los parámetros microestructurales de los óxidos no parecen verse afectados por la naturaleza del disolvente. Las diferencias que se observan en la microestructura en lo que se refiere a las características de la pared (comparar

micrografías a y c ó b y d) se deben al efecto de la diferente composición del látex, y las diferencias en el tamaño de cristal a la diferente concentración de la disolución de precursor (comparar en la tabla 4.4 los valores correspondientes a la muestra PA-TP0.6 con PH-TP0.2 y PA-TH0.6 con PH-TH0.2).

El efecto de la naturaleza del disolvente se observa en las muestras de circonia (figura 4.14). En esta figura las micrografías (a), (c) y (e) corresponden a muestras obtenidas a partir de una disolución del precursor en PrOH con relación alcóxido/disolvente 0.6 en peso (muestras P-ZP0.6, PA-ZP0.6 y PH-ZP0.6 respectivamente). Las micrografías (b), (d) y (f) corresponden a muestras preparadas en las mismas condiciones pero utilizando hexano como disolvente, excepto en la muestra correspondiente a la micrografía (f) en la que la relación alcóxido/disolvente es 0.2 en peso (muestras P-ZH0.6, PA-ZH0.6 y PH-ZH0.2). Cuando el disolvente es hexano las muestras presentan paredes más delgadas y formadas por cristales de menor tamaño que cuando el disolvente es PrOH (comparar las micrografías a, c y e con b, d y f respectivamente y los valores de los parámetros microestructurales en la tabla 4.4). En la micrografía 4.14 (d) se puede observar la fina capa de cerámico que cubre parcialmente las ventanas de los poros con aspecto semejante a la que se obtiene con materiales amorfos (ver figura 4.4 a).

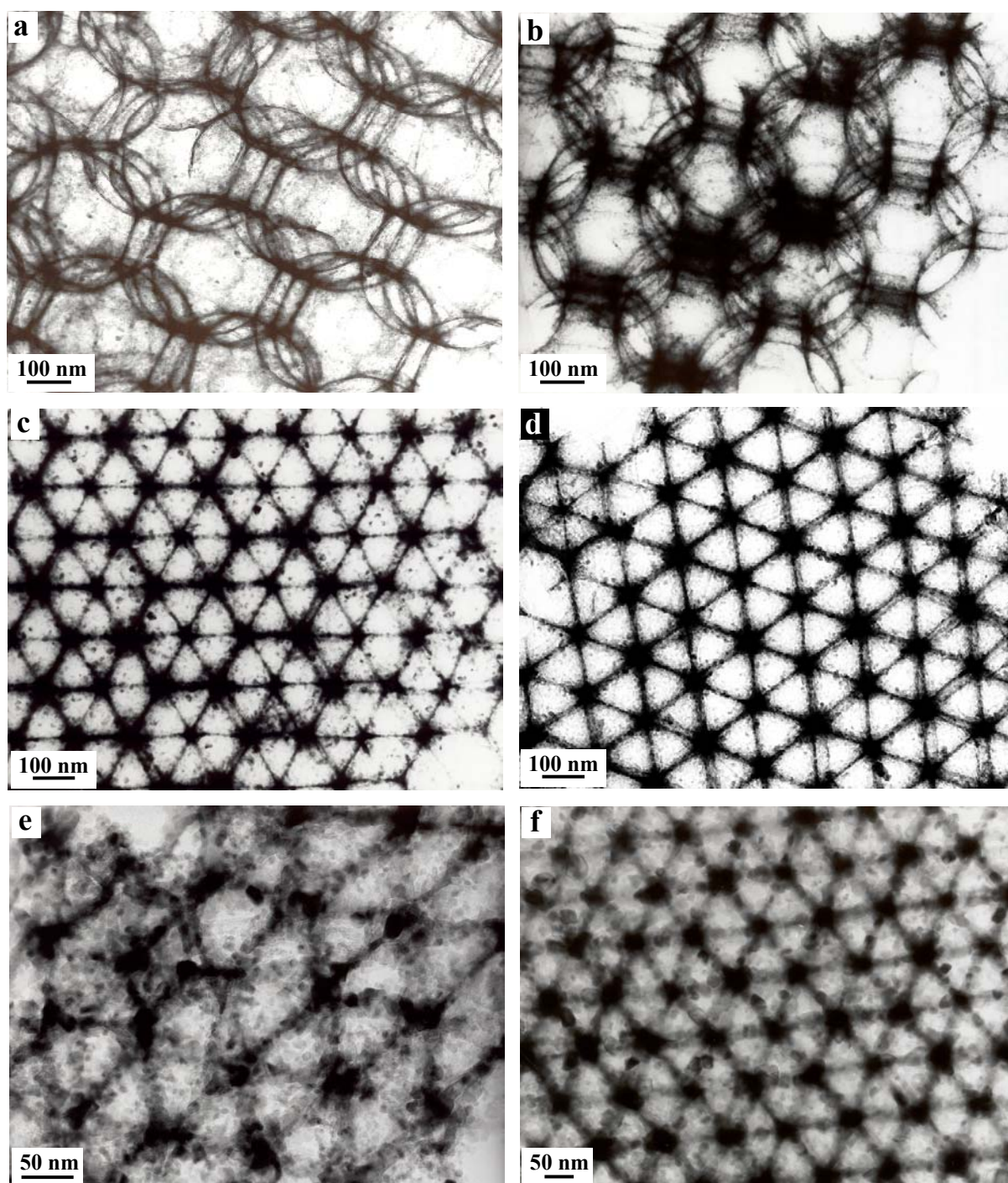


Figura 4.13. Micrografías correspondientes a muestras de TiO₂ preparadas utilizando PrOH (a, c, e) o Hexano (b, d, f) como disolvente. Muestras: P-TP1.2 (a), P-TH1.2 (b), PA-TP0.6 (c), PA-TH0.6 (d), PH-TP0.2 (e) y PH-TH0.2 (f). Las imágenes corresponden a proyecciones a lo largo de las direcciones: próxima a [110] (a, b) y [111] (c-f).

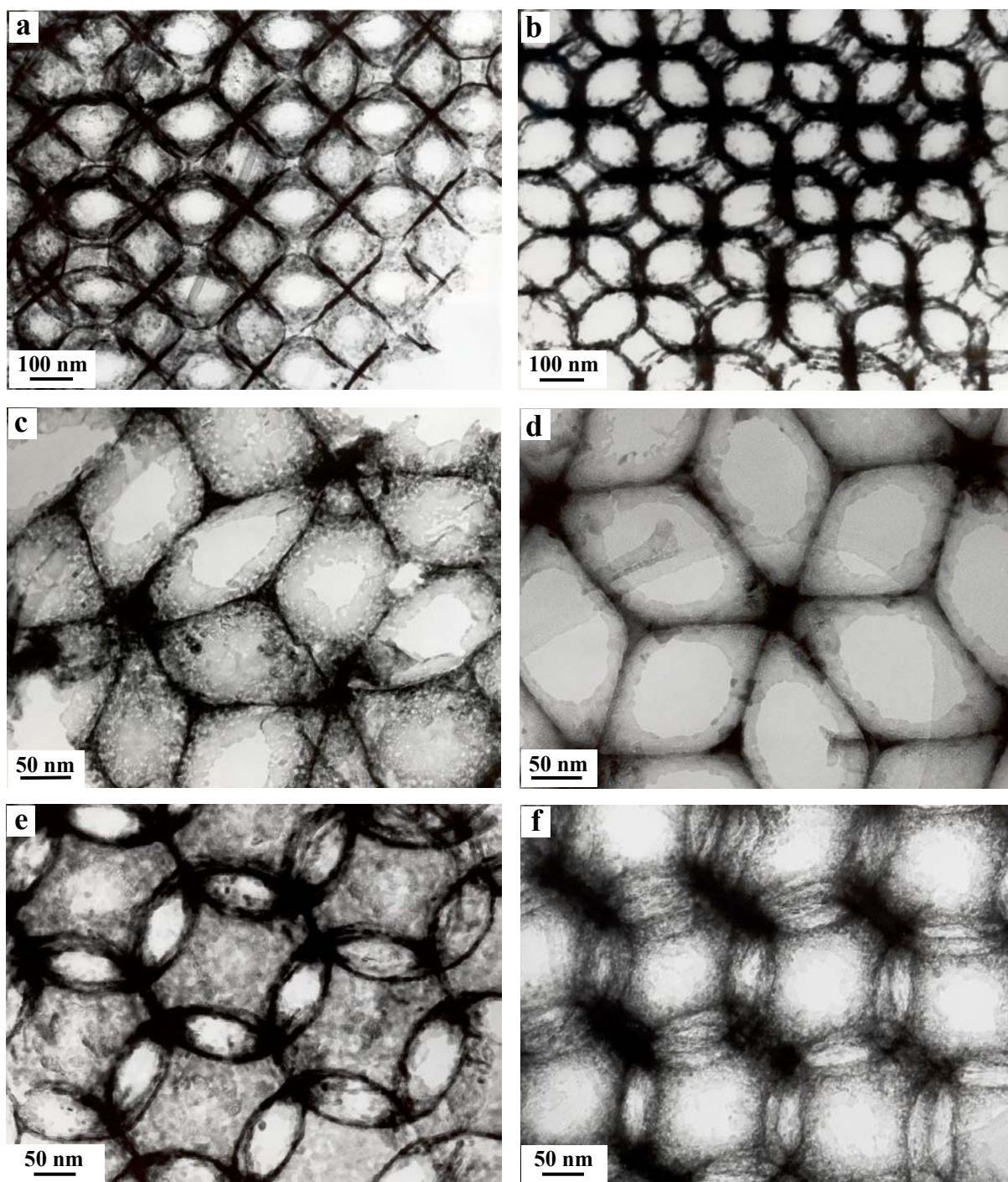


Figura 4.14. Micrografías correspondientes a muestras de ZrO_2 preparadas utilizando PrOH (a, c, e) o Hexano (b, d, f) como disolvente. Muestra: P-ZP0.6 (a), P-ZH0.6 (b), PA-ZP0.6 (c), PA-ZH0.6 (d), PH-ZP0.6 (e) y PH-ZH0.2 (f). Las imágenes corresponden a proyecciones a lo largo de las direcciones [100] (a, b), [111] (c, d) y [110] (e, f).

4.2.4. Efecto de un catalizador ácido, HCl.

En las figuras 4.15 y 4.16 que recogen micrografías correspondientes a óxido de titanio y óxido de circonio obtenidos en diferentes condiciones, se puede observar el efecto que tiene en las características microestructurales el empleo de un catalizador ácido en la síntesis. Los valores de los parámetros microestructurales se recogen en la tabla 4.5 junto con los correspondientes a las muestras preparadas en las mismas condiciones pero sin usar catalizador.

Las micrografías de la figura 4.15 corresponden a muestras de TiO_2 obtenido a partir del precursor disuelto en PrOH con relación alcóxido/alcohol 1.2 (a, b) (muestras P-TP1.2HCl y P-TP1.2 respectivamente) y 0.6 en peso (c-f) (muestras P-TP0.6HCl, P-TP0.6, PA-TP0.6HCl y PA-TP0.6 respectivamente). Las micrografías (a), (c) y (e) corresponden a muestras en las que se utilizó HCl como catalizador.

Para las mismas condiciones de síntesis las muestras obtenidas cuando se añade HCl como catalizador presentan paredes cerámicas más continuas (comparar las micrografías c y e con d y f) formadas por nanocristales más homogéneos y de menor tamaño (tabla 4.5). En la muestra P-TP0.6-HCl (figura 4.15 c) los nanocristales que forman la pared son más homogéneos (entre 9 y 13nm de dimensión mayor) que en la muestra preparada en las mismas condiciones pero sin utilizar catalizador (muestra P-TP0.6, figura 4.15 d). Este efecto se observa sobre todo en las muestras de TiO_2 obtenidas utilizando PrOH como disolvente y moldeadas con PS. En estas condiciones se pueden obtener espesores menores de 2nm (comparar las micrografías de la figura 4.15 a y c con las micrografías b y d respectivamente y los datos que aparecen en la tabla 4.5).

Tabla 4.5. Parámetros microestructurales de TiO_2 y ZrO_2 . Efecto del catalizador ácido.

Muestra	Molde	ϕ_{pt} (nm)	Precursor	Espesor (nm)	ϕ_{p} (nm)	Cristal (nm)	Contracción (%)
P-TP1.2-HCl	PS	427	$\text{Ti}(\text{OPr}^{\text{i}})_4/\text{PrOH}=1.2$ + HCl	<4	350-370	<4	17
P-TP1.2			$\text{Ti}(\text{OPr}^{\text{i}})_4/\text{PrOH}=1.2$	<4	320-330	4-9	23
PA-TP0.6-HCl	PS-AA	329	$\text{Ti}(\text{OPr}^{\text{i}})_4/\text{PrOH}=0.6$ + HCl	4-8	250-270	<8	23
PA-TP0.6			$\text{Ti}(\text{OPr}^{\text{i}})_4/\text{PrOH}=0.6$	4-8	240-260	5-15	25
PA-ZP0.6-HCl			$\text{Zr}(\text{OPr}^{\text{n}})_4/\text{PrOH}=0.6$ + HCl	<4	250-260	--	23
PA-ZP0.6			$\text{Zr}(\text{OPr}^{\text{n}})_4/\text{PrOH}=0.6$	<5	240-260	<10	25

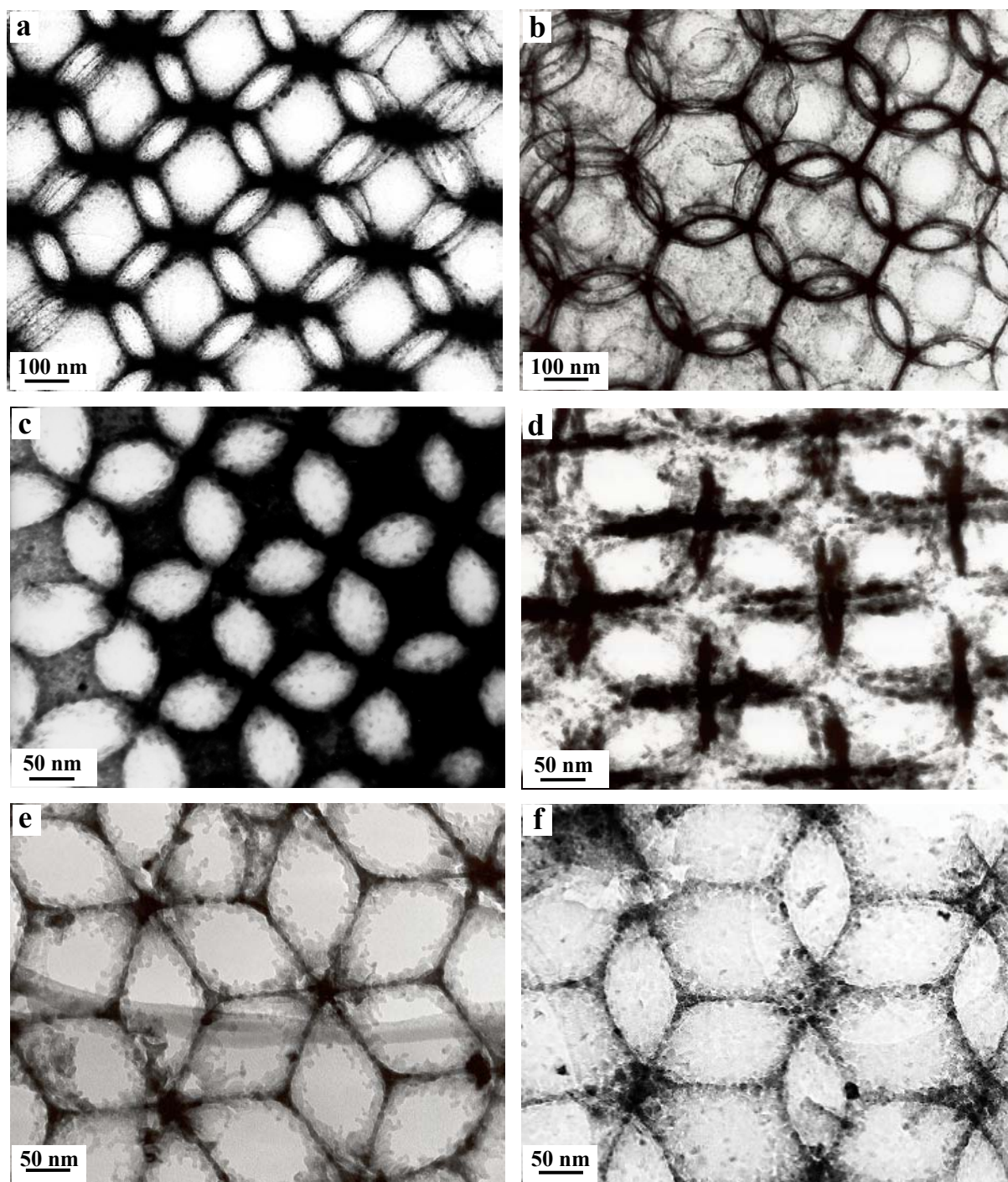


Figura 4.15. Micrografías correspondientes a muestras de TiO₂ preparadas con (a, c, e) y sin catalizador (b, d, f). Muestras: P-TP1.2HCl (a), P-TP1.2 (b), P-TP0.6HCl (c), P-TP0.6 (d), PA-TP0.6HCl (e) y PA-TP0.6 (f). Proyecciones en las direcciones [110] (a, b), [100] (c, d) y [111] (e, f).

En la figura 4.16 se recogen micrografías que corresponden a ZrO_2 obtenido a partir de una disolución de precursor en PrOH con relación alcóxido/alcohol 0.6 en peso (muestras P-ZP0.6HCl (a), P-ZP0.6 (b), PA-ZP0.6HCl (c) y PA-ZP0.6 (d)). Las micrografías (a) y (c) corresponden a muestras en las que se utilizó catalizador. En las muestras de circonia, la nanoestructura de la pared es muy fina cuando se utiliza el catalizador ácido y los cristalitas son más homogéneos que cuando no se utiliza catalizador, probablemente menores de 2nm.

Las microestructuras que se obtienen cuando se utiliza el catalizador ácido, tanto en las muestras de TiO_2 como en las de ZrO_2 , tiene características semejantes a las de circonia cuando se utiliza hexano como disolvente. En ambos casos, en algunas proyecciones la pared cerámica tiene la apariencia de una capa muy fina característica de materiales amorfos (comparar las microrgrafías 4.15 e y 4.14 d).

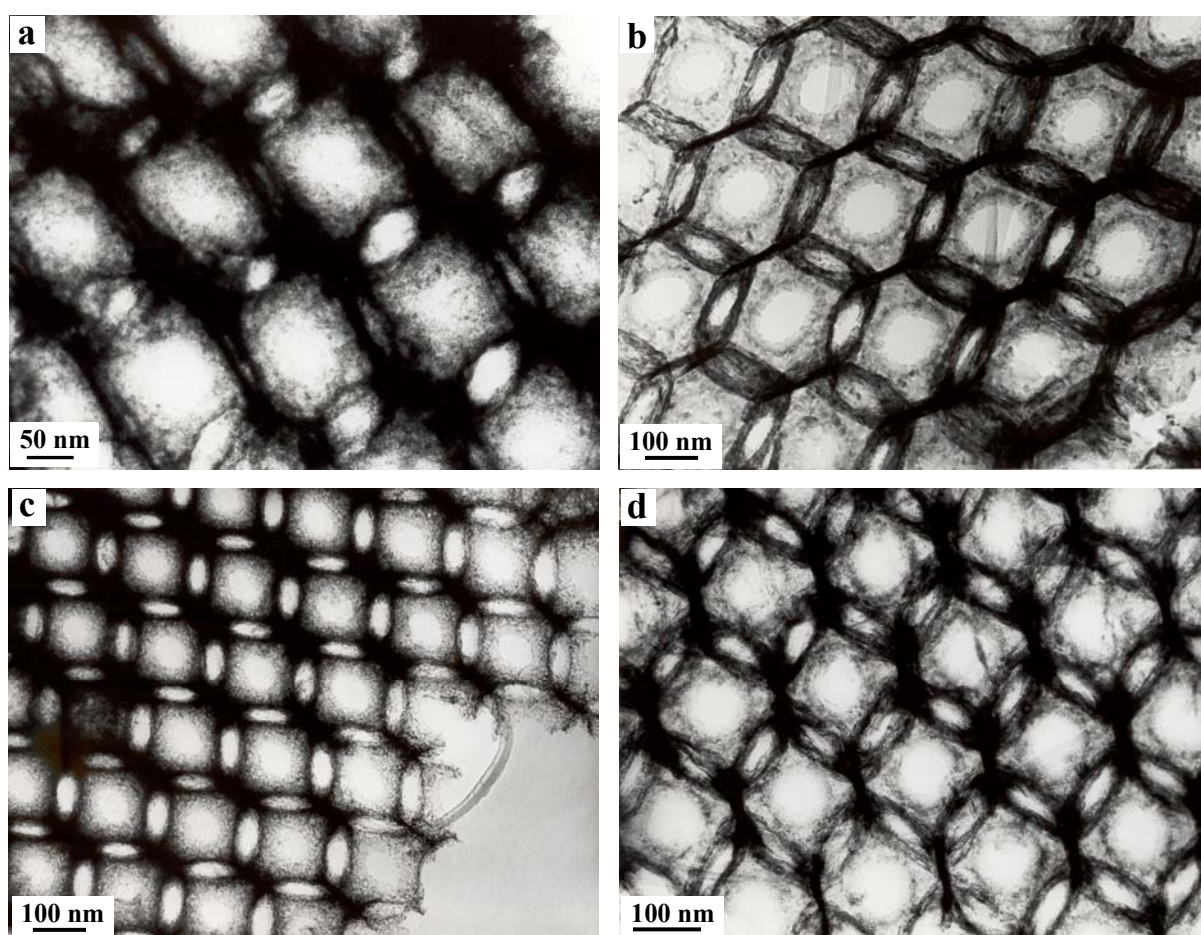


Figura 4.16. Micrografías correspondientes a muestras de ZrO_2 preparadas con (a, c) y sin catalizador (b, d). Muestras: P-ZP0.6HCl (a), P-ZP0.6 (b), PA-ZP0.6HCl (c), PA-ZP0.6 (d). Las imágenes corresponden a proyecciones a lo largo de las direcciones [110].

4.2.5. Caracterización mediante adsorción de gas.

Se ha utilizado la adsorción de N_2 a 77K para caracterizar las propiedades de adsorción de algunas de las estructuras porosas periódicas preparadas. En la figura 4.17 se representan las isotermas de adsorción-desorción y curvas t correspondientes a TiO_2 macroporoso obtenido a partir de una disolución del precursor en PrOH (relación alcóxido/alcohol 0.6) (tabla 4.1) y moldeado con PS-AA (muestra PA-TP0.6) (figura 4.17 a), con PS (muestra P-TP0.6) y con PS-HEMA (muestra PH-TP0.6) (figura 4.17 b). Las isotermas correspondientes a estas muestras son tipo IV (15) con bucle de histéresis semejante al tipo H1 (16) característico de poros cilíndricos, aunque en la rama de desorción de las isotermas correspondientes a las muestras P-TP0.6 (figura 4.17 b) y PH-TP0.6 (no mostrada) se observa un punto de inflexión para valores de P/P_0 aproximadamente 0.94. La condensación capilar ocurre en un amplio rango de presiones relativas como se observa en las correspondientes curvas t . Las desviaciones de la zona lineal ocurren para valores del espesor estadístico $t \geq 0.9\text{nm}$ ($P/P_0 \geq 0.75$) para la muestra moldeada con PS-AA, $t \geq 0.8\text{nm}$ ($P/P_0 \geq 0.65$) para la muestra moldeada con PS y $t \geq 0.5\text{nm}$ ($P/P_0 \geq 0.35$) para la muestra moldeada con PS-HEMA. En este último caso, el valor de t indica condensación capilar en poros con diámetros desde el límite inferior de los mesoporos. Tanto la forma de las isotermas en la zona de altas presiones como las correspondientes curvas t , indican que estas muestras poseen poros con diámetro variable en un amplio rango. En la tabla 4.6 se recogen los valores del área BET (S_{BET}) obtenidos a partir de las isotermas y de área externa (S_t) calculados a partir de la pendiente de la zona lineal en las correspondientes curvas t (ver sección 3.4.2).

Los valores de área externa son inferiores pero muy próximos a los del área BET por lo que la superficie debe corresponder fundamentalmente a la superficie interna en macro y mesoporos.

En la figura 4.18 se representan las curvas de distribución de diámetros de poros y curvas de volumen acumulado obtenidas a partir de las ramas de adsorción y desorción de las isotermas. En los tres casos las curvas de distribución obtenidas a partir de la rama de adsorción (figura 4.18 a, c, e) indican que estas muestras poseen poros en un amplio rango de tamaños desde el límite inferior de los mesoporos (indicado por la línea discontinúa en la figura). En las muestras P-TP0.6 y PH-TP0.6 los valores de diámetro más frecuentes corresponden a 10-30nm aproximadamente.

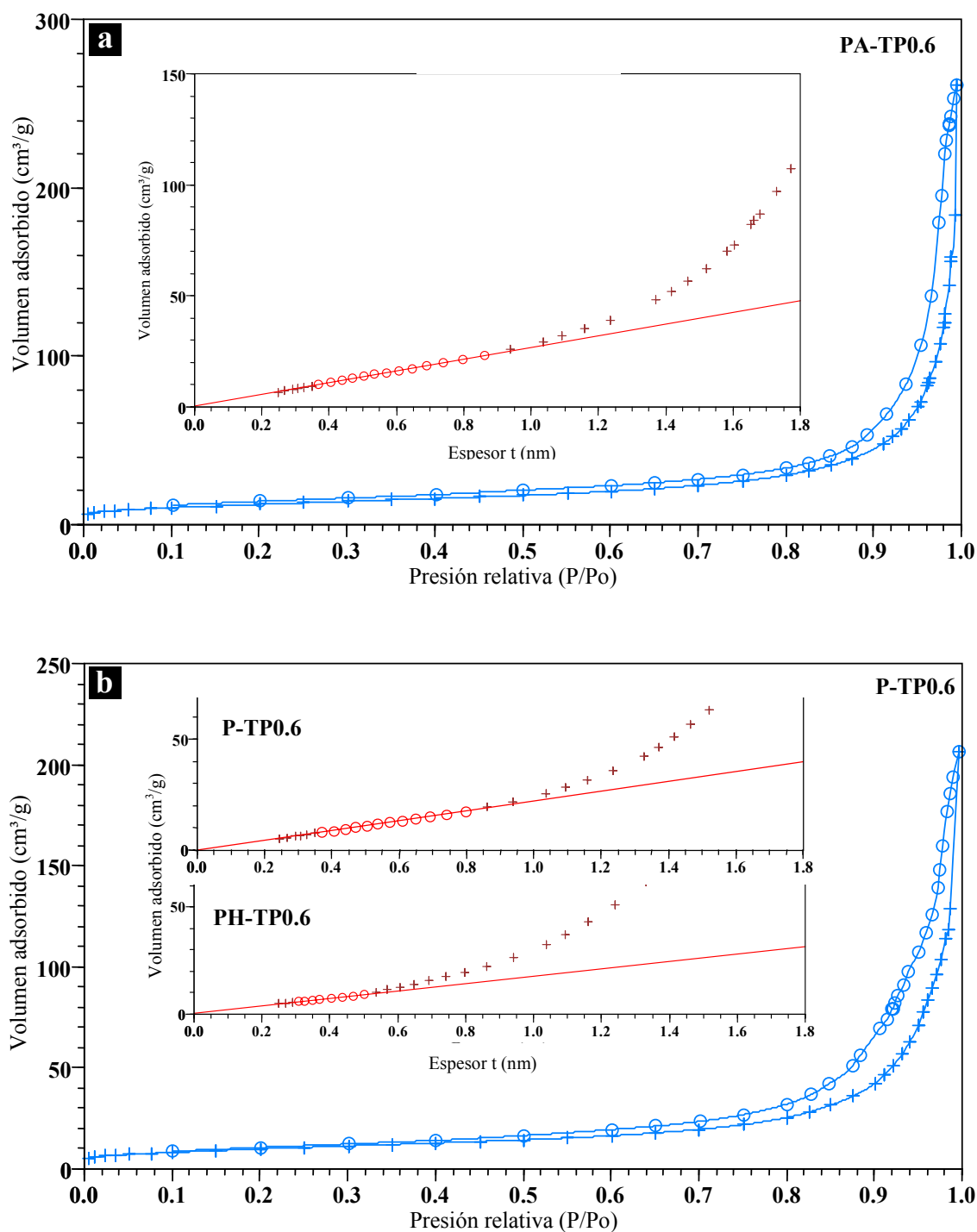


Figura 4.17. Isothermas de adsorción-desorción y curvas t correspondientes a TiO₂ macroporoso: (a) moldeado con PS-AA (muestra PA-TP0.6), (b) moldeado con PS (muestras P-TP0.6) y moldeado con PS-HEMA (muestra PH-TP0.6). El volumen adsorbido se expresa como volumen de gas en condiciones normales.

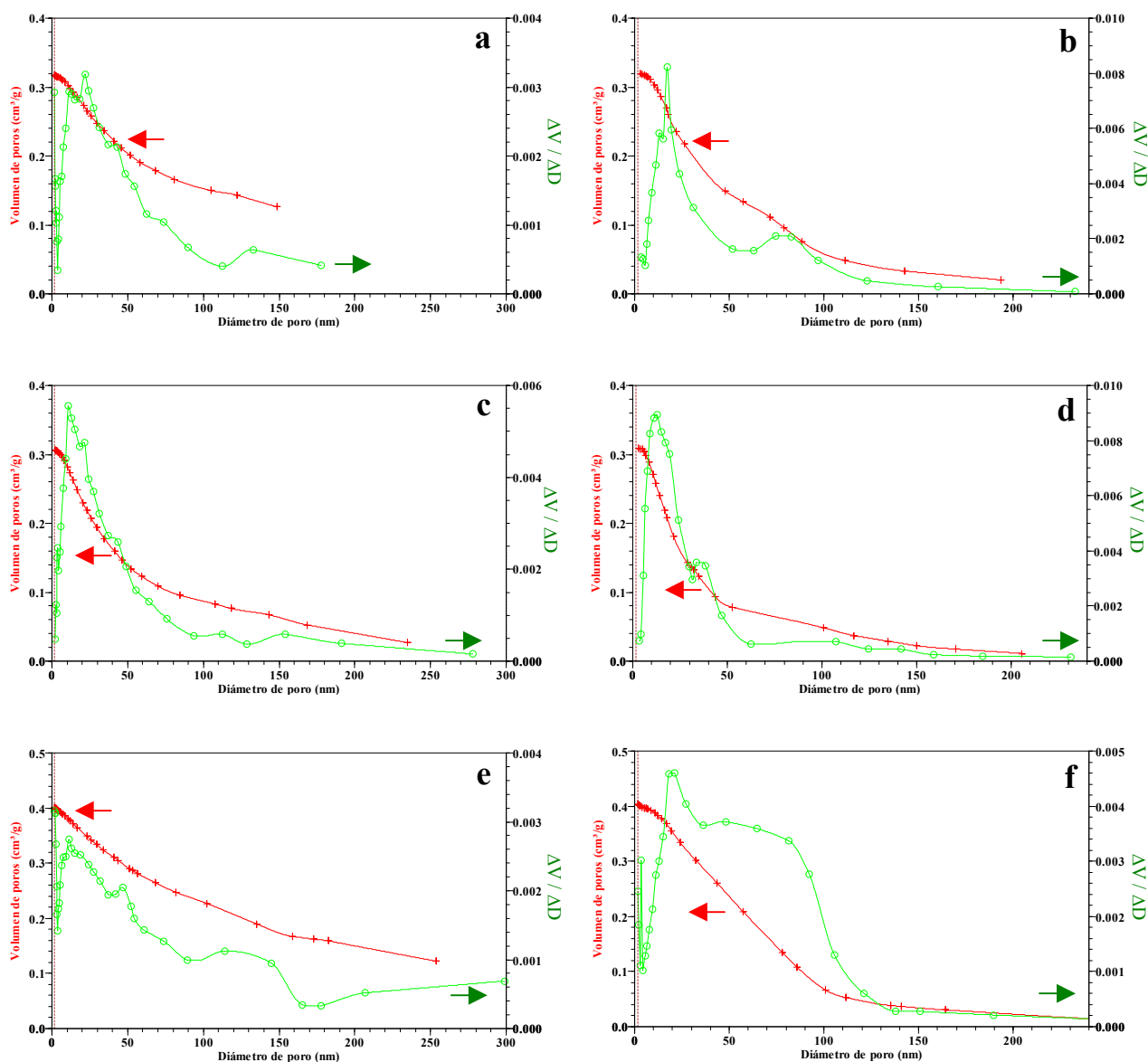


Figura 4.18. Curvas de distribuciones de diámetros de poros y de volumen acumulado obtenidos a partir de las ramas de adsorción (a, c, e) y de desorción (b, d, f) de las isothermas correspondientes a muestras de TiO_2 : a, b) moldeado con PS (muestra P-TP0.6), c, d) PS-HEMA (muestras PH-TP0.6) y e, f) moldeado con PS-AA (muestra PA-TP0.6). El volumen de poros se expresa como volumen de N_2 líquido a 77K.

Las correspondientes curvas de volumen acumulado muestran además que entre el 60-70% del volumen total corresponde a poros menores de 150nm.

Las curvas de distribución obtenidas a partir de la rama de desorción de las isothermas, muestran máximos con valores del diámetro más frecuente de aproximadamente 20nm en las muestras P-TP0.6 (figura 4.18 b) y PH-TP0.6 (figura 4.18 d) y en la correspondiente a la muestra PA-TP0.6 se extiende desde el límite inferior de los mesoporos hasta 100nm aproximadamente (figura 4.18 f).

Las curvas de distribución correspondientes a las ramas de adsorción y de desorción son casi coincidentes en la muestra PH-TP0.6 y muy semejantes en la muestra P-TP0.6. En ambos casos, el sistema de poros que da lugar a los máximos en la distribución parece estar formado por poros casi cilíndricos (o con entradas ligeramente más estrechas en la muestra P-TP0.6) con diámetros desde el límite inferior de los mesoporos hasta 100nm aproximadamente. En la muestra PA-TP0.6, las curvas de distribución indican un sistema de poros con diámetros en un rango mucho más amplio y accesibles a través de entradas de hasta 100nm.

A partir de las curvas de superficie acumulada (no mostradas) se ha calculado en cada caso el área en poros con diámetros menores de 5nm ($S_{<5}$), mayores de 50nm ($S_{>50}$) y mayores de 150nm ($S_{>150}$). Estos valores se recogen en la tabla 4.6 junto con los valores del diámetro de los macroporos del ordenamiento periódico (ϕ_p) estimados a partir de las micrografías (figura 4.19).

Tabla 4.6. Parámetros texturales correspondientes a las muestras de TiO₂ que se indican.

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	S_t (m ² /g)	$S_{>150}$ (m ² /g)	$S_{>50}$ (m ² /g)	$S_{<5}$ (m ² /g)	ϕ_p (nm)
P-TP0.6	35.9	34.0	3	7	5	310-325
PH-TP0.6	28.2	26.9	1	5	5	180-200
PA-TP0.6	43.4	40.6	3	8	10	240-260

Los resultados de la tabla 4.6 indican que de la superficie total analizada, la que corresponde a los macroporos del empaquetamiento es menor del 5% en la muestra PH-TP0.6 y menor del 10% en las muestras P-TP0.6 y PA-TP0.6. Además, en las tres muestras el 55-65% de la superficie total corresponde a poros con diámetros entre 5-50nm. La mesoporosidad (diámetros entre 2-5nm) puede estar localizada, al menos en parte, en la pared teniendo en cuenta los valores de espesor (ver tabla 4.2). Sin embargo,

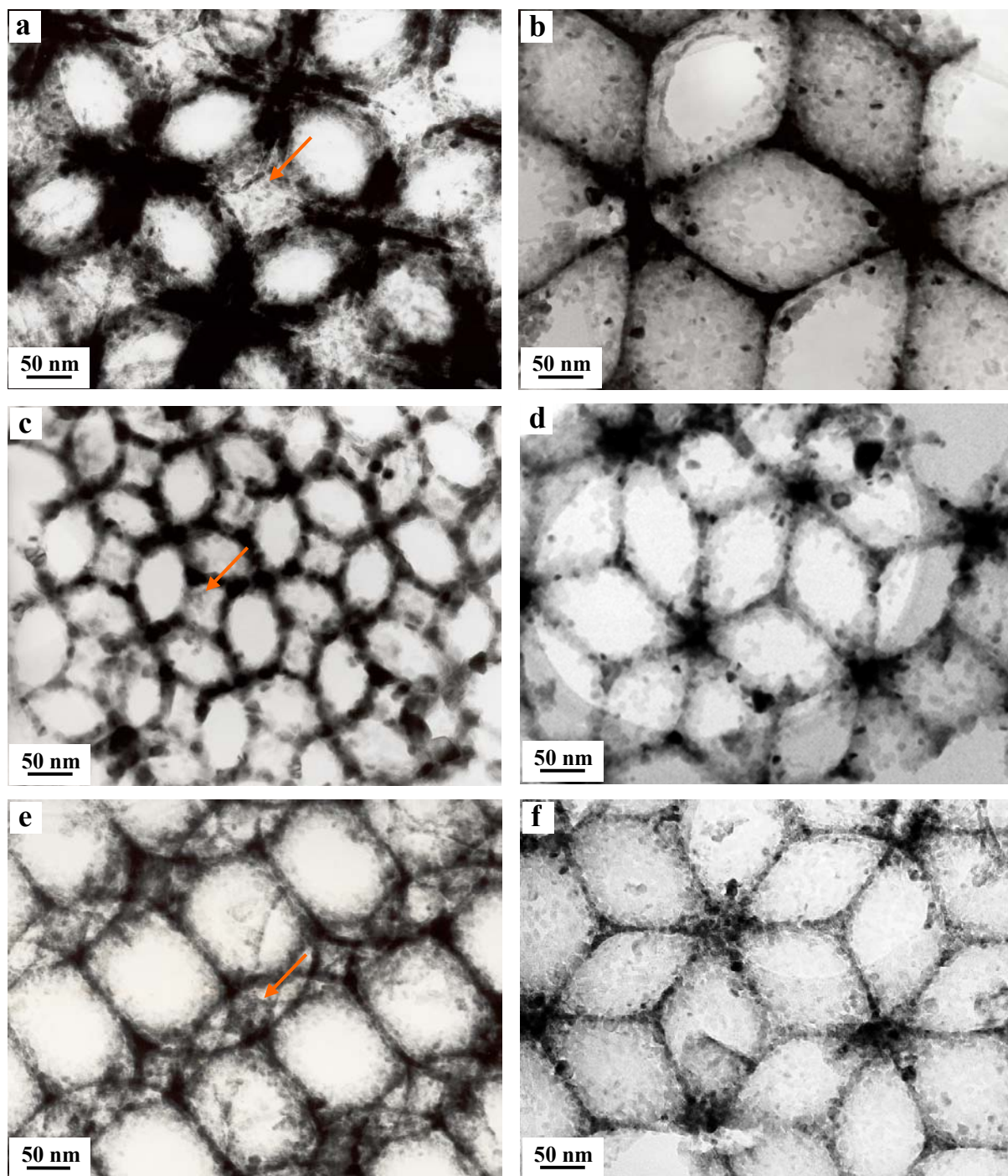


Figura 4.19. Micrografías correspondientes a muestras de TiO₂: muestras P-TP0.6 (a, b), PH-TP0.6 (c, d) y PA-TP0.6 (e, f). Las imágenes están proyectadas a lo largo de la dirección [100] (a, c), [111] (b, d, f) y [211] (e).

la porosidad que corresponde a poros entre 5 y 50nm debe estar localizada en los nudos de la red de macroporos y se debe formar por la mineralización incompleta de los huecos del molde. En las micrografías de la figura 4.19 que corresponden a estas muestras se puede observar como los huecos entre los macroporos del empaquetamiento, que corresponden a los huecos interparticulares de un molde (se indican con una flecha), están sólo parcialmente ocupados.

4.3. Factores que afectan al grado de mineralización.

Como ya se ha indicado, la mineralización de los huecos del molde en muchos casos es solo parcial y no homogénea (ver por ejemplo las micrografías c de la figura 4.9, a, b y c de la figura 4.12 ó a y b de la figura 4.14). Esto se debe en parte a que los precursores se introducen disueltos y posiblemente al bloqueo de las vías de acceso a los huecos del empaquetamiento si se produce hidrólisis prematura de precursor.

Con el fin de mejorar el grado de infiltración, de modo que se consiga la mineralización completa de los huecos, se han preparado muestras: 1) a partir del alcóxido metálico correspondiente sin disolvente, 2) realizando la infiltración del precursor en atmósfera de N_2 , 3) adicionando un agente quelante (ácido acético) a la disolución del alcóxido y 4) realizando varios de ciclos de infiltración. Si la disolución de precursor se introduce en atmósfera exenta de humedad o si se utilizan agentes quelantes, se debe reducir la velocidad de hidrólisis de forma que antes de que la viscosidad del precursor impida el acceso a los huecos del molde éstos puedan estar completamente llenos. Por otra parte, si se repiten varios ciclos de infiltración o se utiliza el alcóxido sin disolver se puede optimizar también el grado de mineralización ya que se introduce mayor concentración de precursor en los huecos interparticulares. De acuerdo con esto, se han modificado las condiciones de síntesis en las muestras que se recogen en la tabla 4.7. Las muestras se nombran indicando el tipo de látex utilizado como molde (P: PS, PH: PS-HEMA y PA: PS-AA), el precursor inorgánico (T: $Ti(OPr^i)_4$, Z: $Zr(OPr^n)_4$), el disolvente (P: PrOH) y la relación alcóxido/alcohol (0.6 o 1.2 en peso cuando se utiliza disolvente). En los casos en los que se ha empleado HCl como catalizador y en los que la infiltración se realizó en atmósfera de N_2 al nombre de la muestra se añade HCl o N.

Tabla 4.7. Condiciones de síntesis y nomenclatura empleada en la denominación de las muestras.

Muestra	Molde	Precursor	Disolvente	Alcóxido Disolvente
P-T-N	PS	$Ti(OPr^i)_4$	-	-
P-TP1.2-HCl-N		$Ti(OPr^i)_4$	PrOH	1.2
PA-Z-HCl	PS-AA	$Zr(OPr)_4$	-	-
PA-ZP0.6-HCl-N		$Zr(OPr)_4$	PrOH	0.6
P-TP-Q	PS	$Ti(OPr^i)_4$	PrOH/H ₂ O/AcOH	*
PH-TP-Q	PS-HEMA	$Ti(OPr^i)_4$	PrOH/H ₂ O/AcOH	*
PI-TP-Q	PS-AI	$Ti(OPr^i)_4$	PrOH/H ₂ O/AcOH	*

* Relación molar: alcóxido/alcohol = 1:4, alcóxido/agua = 1:1 y alcóxido/ácido acético = 1:4.

En las muestras en las que se utilizó ácido acético (AcOH) como quelante las relaciones molares en la disolución precursora fueron: $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{PrOH}$ 1:4, $\text{AcOH}/\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ 4:1 y $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ 1:1. Estas muestras se nombran indicando el tipo de látex, el precursor y el disolvente empleados y añadiendo Q.

En las figuras 4.20 y 4.21 se recogen micrografías correspondientes a muestras de TiO_2 y ZrO_2 preparados en diferentes condiciones. En la figura 4.20 que corresponde a muestras de TiO_2 se muestra el efecto que tiene en la microestructura el utilizar el alcóxido sin disolvente y realizar la infiltración en atmósfera de N_2 . Las micrografías (a) y (b) corresponden a muestras obtenidas a partir de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ sin utilizar disolvente (a) (muestra P-T-N) y disuelto en PrOH (b) (muestra P-TP0.6). En la preparación de la muestra P-T-N la infiltración se realizó en atmósfera de N_2 .

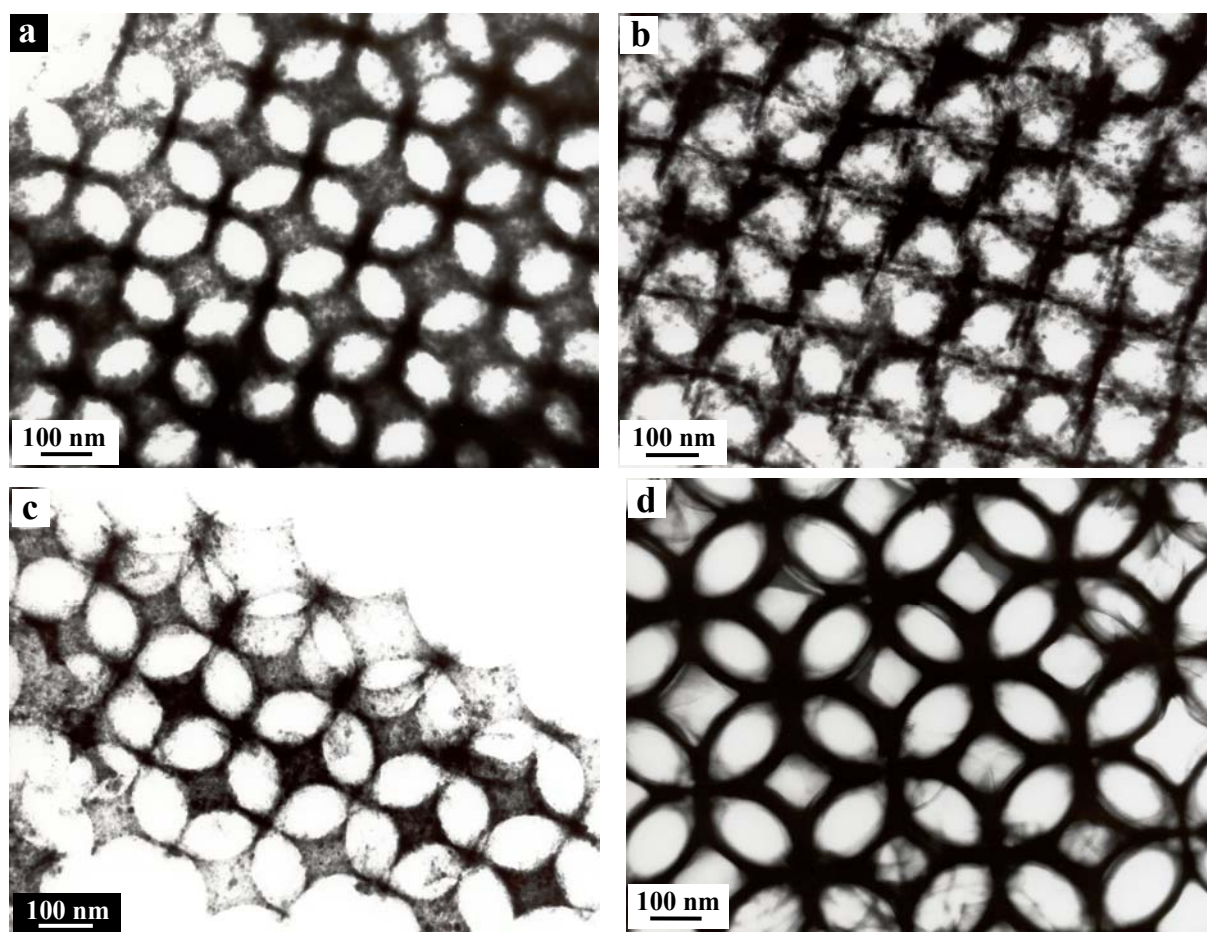


Figura 4.20. Micrografías correspondientes a muestras de TiO_2 : a) P-T-N, b) P-TP0.6, c) P-TP1.2-HCl-N y d) P-TP1.2-HCl. Las imágenes están proyectadas en la dirección [100].

Las micrografías (c) y (d) corresponden a muestras preparadas utilizando el alcóxido disuelto en PrOH y con HCl como catalizador (muestras P-TP1.2-HCl y P-TP0.6-HCl-N respectivamente). La infiltración se realizó al aire (d) o en atmósfera de N₂ (c). Las micrografías de la figura 4.21 corresponden a muestras de ZrO₂ preparadas a partir de Zr(OPrⁿ)₄ sin utilizar disolvente (a) (muestra PA-Z-HCl), con el alcóxido disuelto en PrOH (b) (muestra PA-ZP0.6-HCl) y realizando la infiltración en atmósfera de N₂ (c) (muestra PA-ZP0.6-HCl-N). En la tabla 4.8 se recogen los datos de los parámetros microestructurales de estas muestras junto con los correspondientes a muestras preparadas en las condiciones habituales.

Tabla 4.8. Parámetros microestructurales correspondientes a las muestras que se indican.

Muestra	Látex	ϕ_{Pt} (nm)	Precursor	Espesor (nm)	ϕ_p (nm)	Cristal (nm)	Contracción (%)
P-T-N	PS	427	Ti(OPr ⁿ) ₄	8-13	250-285	7-25	37
P-TP0.6		427	Ti/Pr 0.6	4-9	310-325	5-15	25
P-TP1.2-HCl-N		427	Ti/Pr 1.2 HCl	4-8	250-290	4-9	40
P-TP1.2HCl		427	Ti/Pr 1.2 HCl	<4	350-370	<4	17
PA-Z-HCl	PS-AA	329	Zr(OPr ⁿ) ₄	<4	230-240	--	27
PA-ZP0.6-HCl		329	Zr/Pr 0.6 HCl	<4	250-260	--	23
PA-ZP0.6-HCl-N		329	Zr/Pr 0.6 HCl	<4	230-240	--	27
P-TP-Q	PS	415	Ti/Pr=1:4*	9-17	280-300	15-30	29
PH-TP-Q	PS- HEMA	288	AcOH/Ti=4:1* H/Ti=1:1*	4-9	170-180	13-22	33
PI-TP-Q	PS-AI	519		9-17	370-400	20-35	28

* Relación molar.

En las micrografías correspondientes a las muestras de TiO₂ se puede observar que la infiltración en atmósfera de N₂ favorece el grado de mineralización de los huecos interparticulares, tanto cuando el alcóxido se utiliza sin disolvente (comparar las micrografías a y b) como disuelto (comparar las micrografías c y d). Sin embargo, se observan también zonas en las que los huecos están sólo parcialmente ocupados. En la tabla 4.8 se observa además que en las muestras de TiO₂ preparadas en estas condiciones se obtienen valores mayores de espesor de pared, de tamaño de cristal y de contracción de la estructura (comparar las muestras P-T-N y P-TP1.2-HCl-N con P-TP0.6 y P-TP1.2-HCl respectivamente). En la muestra de circonia, PA-ZP0.6-HCl, la utilización del alcóxido sin disolver o el realizar la infiltración en atmósfera de N₂ no parece tener un efecto significativo en los parámetros microestructurales (ver tabla 4.8).

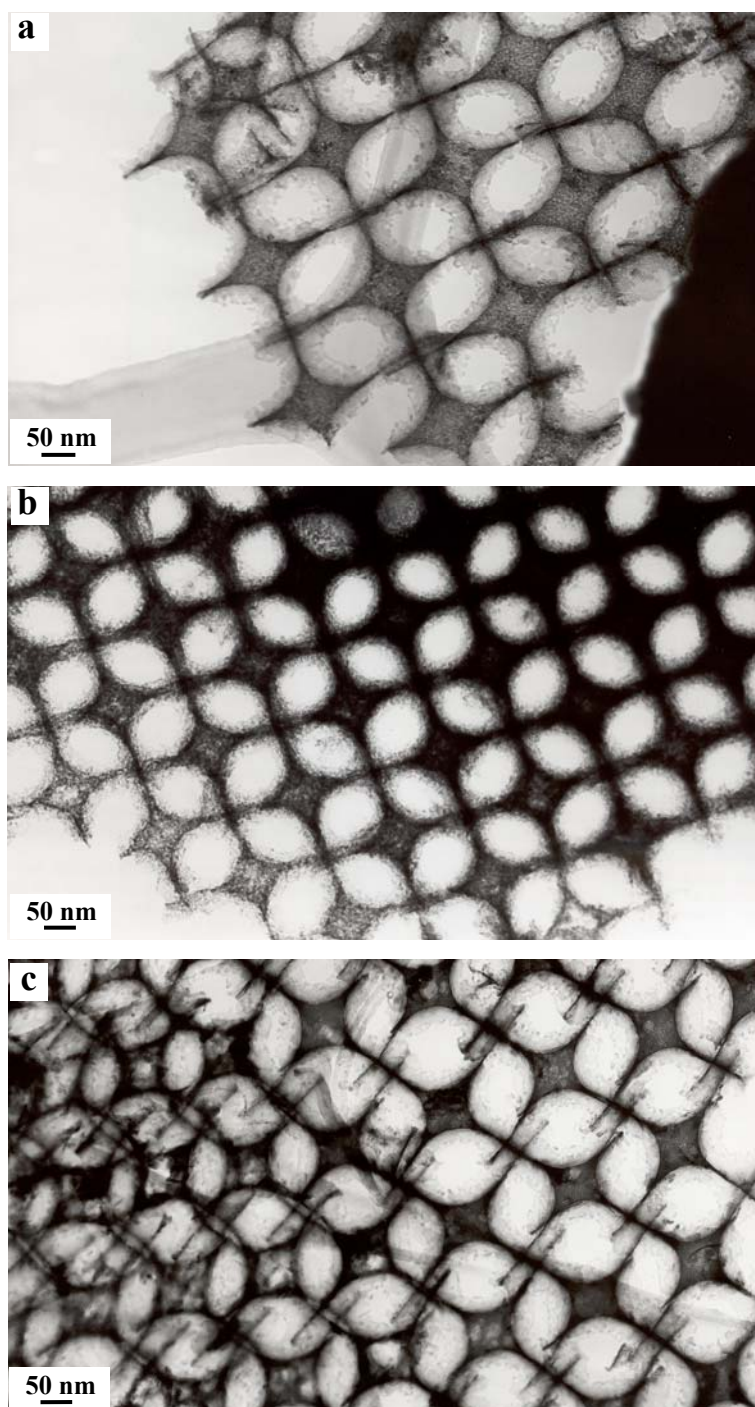


Figura 4.21. Micrografías correspondientes a muestras de ZrO_2 : a) PA-Z-HCl, b) PA-ZP0.6-HCl, y c) PA-ZP0.6HCl-N. Las imágenes están proyectadas a lo largo de la dirección [100].

Sin embargo, en las micrografías de la figura 4.21 se puede observar que el cerámico que llena los huecos de la red de poros es más homogéneo cuando el alcóxido se utiliza sin disolver (muestra PA-Z-HCl) y sobre todo cuando la infiltración se realiza en atmósfera de N₂ (muestra PA-ZP0.6HCl-N).

En la figura 4.22 se recogen micrografías de muestras preparadas utilizando ácido acético como agente quelante con el fin de retrasar la velocidad de hidrólisis (ver tabla 4.7) y moldeadas con PS-HEMA (a) (muestra PH-TP-Q), con PS (b-d) (muestra P-TP-Q) y con PS-AI (e, f) (muestra PI-TP-Q).

En las micrografías de la figura 4.22 se puede observar que cuando se utiliza un agente quelante las muestras obtenidas presentan el mismo tipo de micro-nanoestructura de la pared cerámica independientemente del tipo de látex empleado como molde. Esta microestructura es análoga a la que se obtiene cuando no se emplean quelantes en la síntesis y las muestras se moldean en PS-HEMA o en látex con copolímeros derivados del ácido acrílico (ver figura 4.7 e y f y figura 4.8 a-b). Se puede observar también que aunque la utilización de quelantes favorece el grado de mineralización, las muestras en este sentido no son homogéneas y los huecos interparticulares pueden estar sólo parcialmente ocupados (figura 4.22 b). Los parámetros microestructurales de estas muestras se recogen en la tabla 4.8. Tanto el espesor de la pared como el tamaño de cristal y la contracción estructural son altas si se comparan con muestras preparadas en condiciones análogas pero sin utilizar agente quelante (ver muestra P-TP1.2 en tabla 4.4).

Los diagramas de difracción de electrones corresponden a la forma anatasa aunque en los correspondientes a las muestras moldeadas con PS-HEMA y PS-AI se observan las dos líneas más intensas correspondientes a la forma rutilo pero con baja intensidad.

En la figura 4.23 se recogen micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido en muestras de TiO₂. Estas micrografías muestran el resultado después de realizar un ciclo de infiltración (figura 4.23 a, d) y tres ciclos de infiltración (figura 4.23 b, c, e, f) de la disolución precursora (Ti(OPrⁱ)₄ disuelto en PrOH, relación alcóxido/alcohol 1.2 en peso) en un molde de PS-AMA (figura 4.23 a-c) y de PS-AI (figura 4.23 d-f). En estas micrografías se puede ver que un aumento en el número de ciclos de infiltración no afecta sustancialmente la morfología de algunas zonas de las

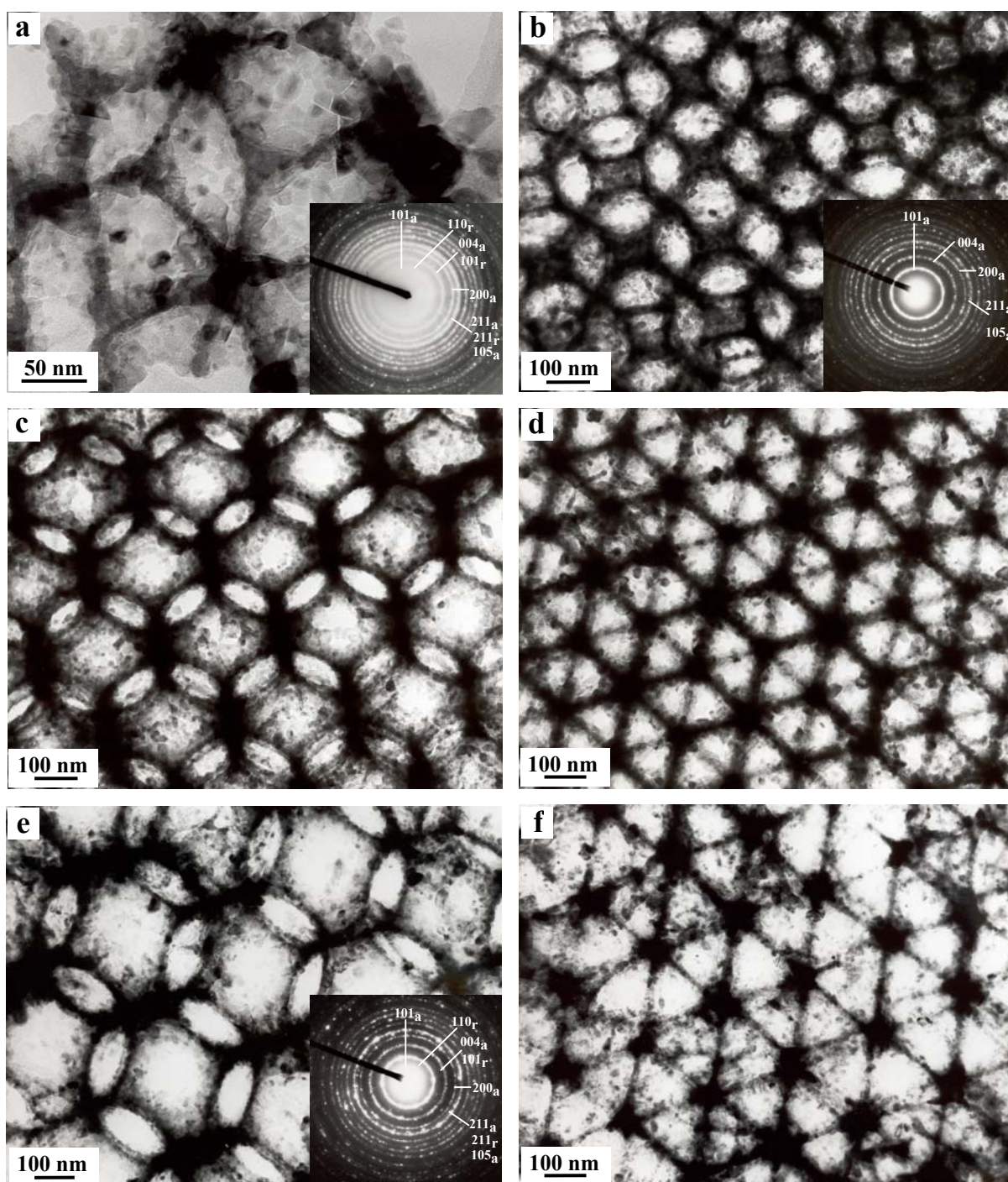


Figura 4.22. Micrografías correspondientes a muestras de TiO_2 moldeado con PS-HEMA (a) (muestra PH-TP-Q), con PS (b-d) (muestra P-TP-Q) y con PS-AI (e, f) (muestra PI-TP-Q) y utilizando ácido acético como quelante. Las imágenes están proyectadas a lo largo de la dirección [111] (a, d, f), [100] (b) y [110] (c, e).

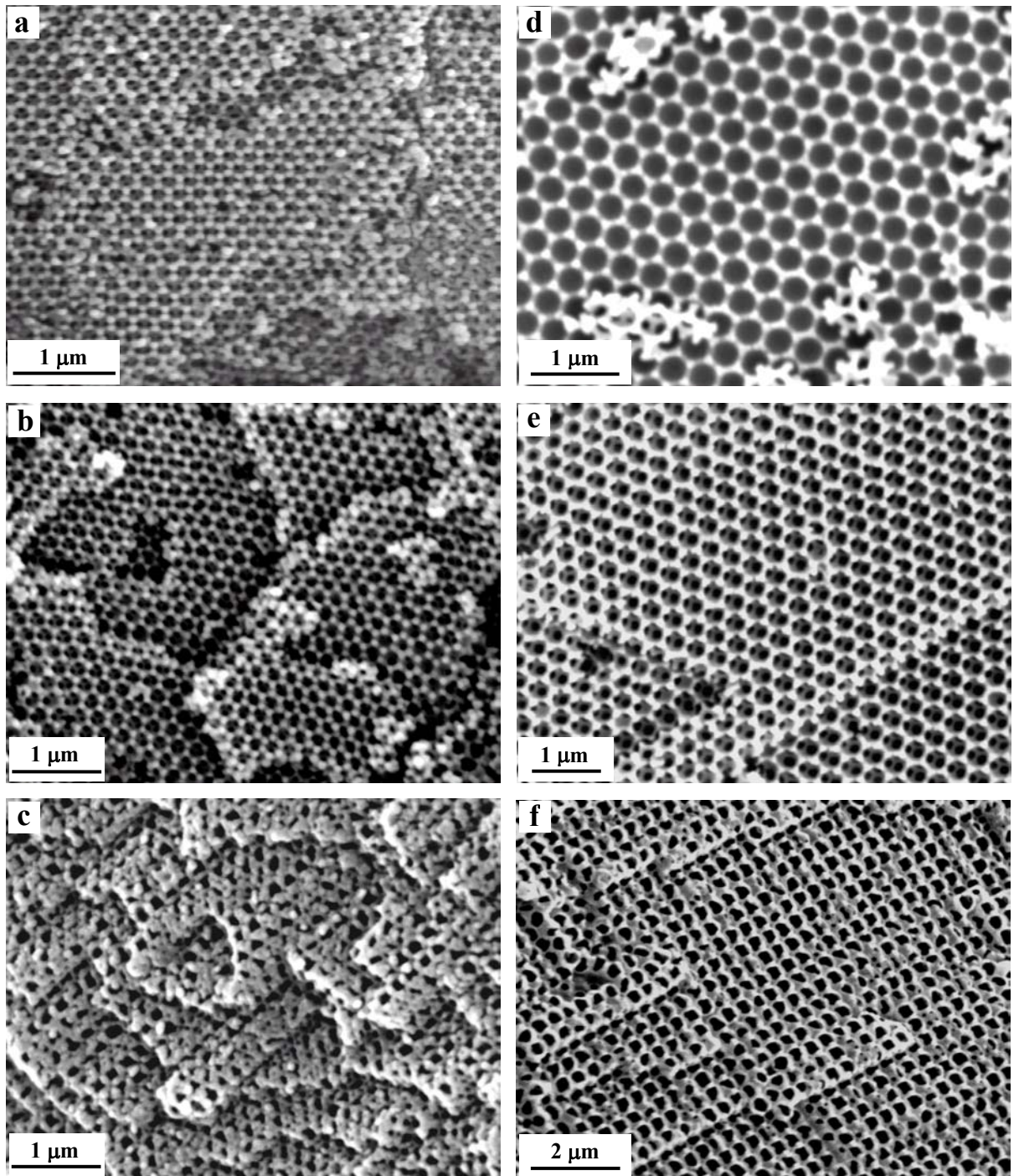


Figura 4.23. Micrografías de SEM de PS-AMA (a-c) y de PS-AI (e-f) infiltrados con una disolución de $Ti(OPr^i)_4$ en PrOH (relación alcohol/alcóxido 1.2) 1(a, d) y 3 veces (b, c, d, f) y tratados hasta 900°C.

muestras ni la calidad de las mismas (comparar figura 4.23 a con 4.23 b y figura 4.23 d con e). Sin embargo, mientras que en las muestras obtenidas con un solo ciclo de infiltración la mayor parte de la muestra tiene un aspecto similar al mostrado en las micrografías 4.23 (a) y (b), cuando se aumenta el número de ciclos se obtienen muestras que aunque presentan zonas muy similares a las de las figuras 4.23 (b) y (e) también se observan con morfología muy heterogénea, figuras 4.23 (c) y (f). En estas micrografías se puede ver que hay un exceso de material inorgánico que prácticamente llega a cerrar los macroporos.

4.4. Estabilidad térmica de las estructuras porosas.

Muestras de TiO_2 moldeado con PS (muestra P-TP1.2), con PS-HEMA (muestra PH-TP0.6), con PS-AMA (muestra PM-TP1.2) y con PS-AI (muestra PI-TP1.2) (ver tabla 4.1) se trataron a temperaturas entre 500°C y 1000°C durante diferentes períodos de tiempo. En las figuras 4.24-4.31 se muestran imágenes y diagramas de difracción de electrones de estas muestras. En la tabla 4.9 se recogen los valores de los parámetros microestructurales estimados a partir de las micrografías y las condiciones de tratamiento en cada caso. Para ver la evolución de la microestructura con el tratamiento térmico, se incluyen micrografías que corresponden a las muestras tratadas a 500°C durante 3 horas y los correspondientes parámetros microestructurales se recogen también en la tabla 4.9.

Las micrografías de la figura 4.24 corresponden a titania moldeada con PS (muestra P-TP1.2) tratada a 500°C durante 3 horas. Esta muestra se preparó en las mismas condiciones que la muestra del mismo nombre que aparece en la tabla 4.1 pero moldeada con PS de menor tamaño de partícula (ver tabla 4.9). En la micrografía (a) se incluye un diagrama de difracción de electrones que corresponde a la fase anatasa, aunque se puede observar un máximo muy débil que se puede asignar a la reflexión (110) de la forma rutilo. La presencia de rutilo se puede deducir también por la diferencia de intensidad de los máximos de difracción que corresponden a las reflexiones (004) y (200) de la forma anatasa. La mayor intensidad del primero de estos máximos se debe a que contribuye también la reflexión (101) de la forma rutilo. En las imágenes se puede ver la estructura porosa ordenada formada por paredes muy finas y cristales con dimensión mayor heterogénea (tabla 4.9) pero de pequeño espesor. Las micrografías corresponden a proyecciones a lo largo de la dirección próxima a [100] (a, c, d), [100] (b) y [111] (e, f). Se pueden observar los espacios vacíos que corresponden a los huecos interparticulares del molde cubiertos por una fina capa de cristalitas del material inorgánico (figura 4.24 b y d). En la micrografía (f) esta capa en la superficie de los macroporos dibuja un hueco octaédrico del molde muy poco ocupado por el cerámico.

En la figura 4.25 se pueden ver micrografías correspondientes a la muestra P-TP1.2 tratada hasta 900°C (a) y a 900°C durante una hora (b-f). El diagrama de

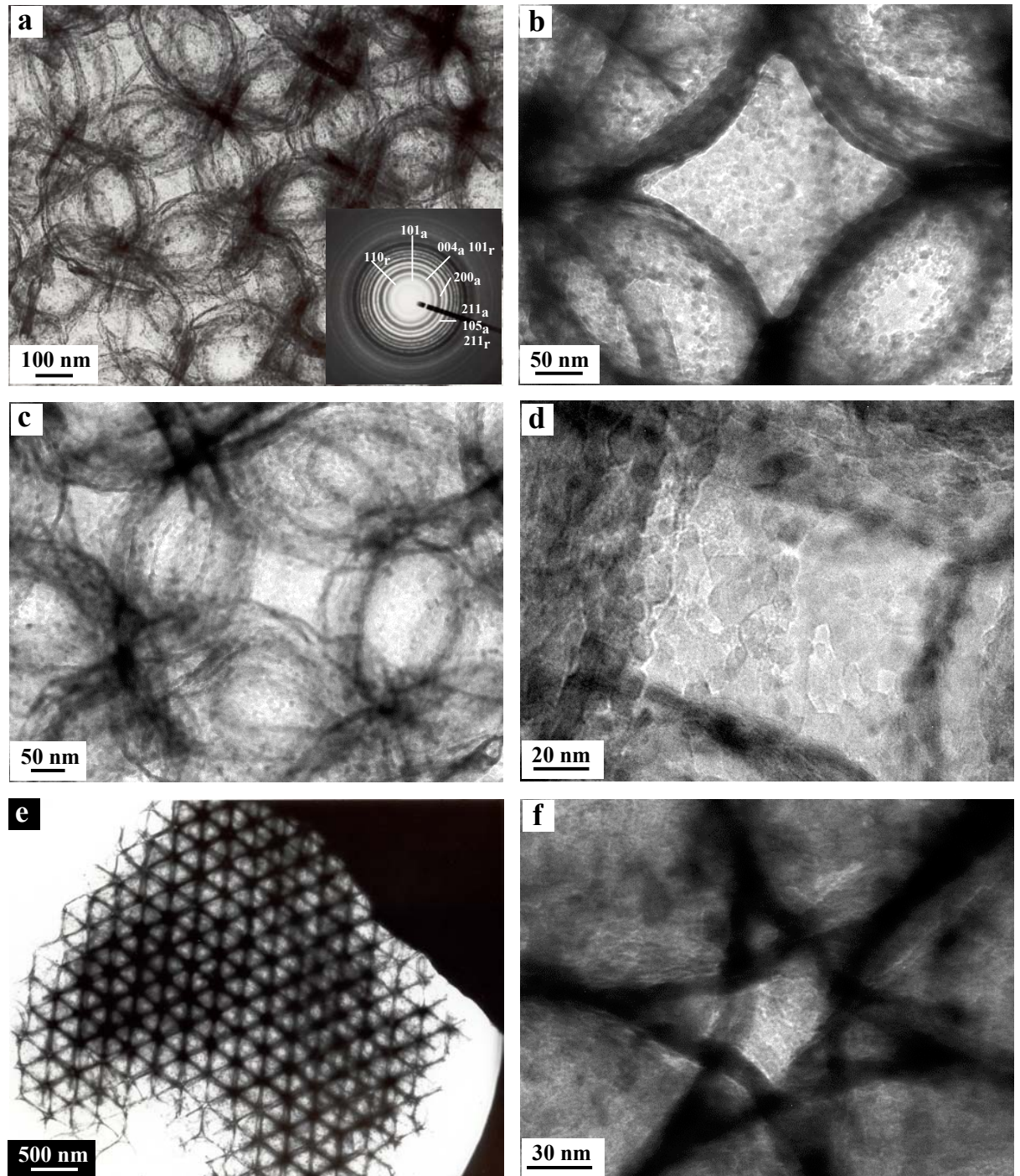


Figura 4.24. Micrografías correspondientes a TiO₂ moldeado con PS (muestra P-TP1.2) tratado a 500°C durante 3 horas.

difracción de electrones que se muestra en (a) indica que en la muestra tratada a 900°C coexisten las formas anatasa y rutilo, aunque la proporción de rutilo es mayor que en la muestra tratada a 500°C como se deduce de la relación de intensidades de las reflexiones (004) y (200) de la forma anatasa. Durante el tratamiento a 900°C, el crecimiento y soldadura de los cristales dan lugar a un aumento en la contracción del esqueleto cerámico con el aumento del espesor de la pared y la disminución en el tamaño de los macroporos (tabla 4.9). Sin embargo, después de una hora de tratamiento a 900°C se mantiene el orden en la estructura porosa (figura 4.26 b) en la que los nudos de la red correspondientes a los huecos interparticulares del molde aparecen completamente ocupados. En esta muestra, el tamaño medio de los cristales varía entre 85nm y 140nm de dimensión mayor, aunque se observan también cristales de mayor tamaño como el que se muestra en la micrografía (e) junto con un diagrama de difracción. Se puede ver en la imagen que este cristal tiene la forma octaédrica correspondiente al hueco en el empaquetamiento de partículas del molde, y da lugar a diagramas de monocristal que corresponden a la forma rutilo. En esta muestra no se han observado cristales de anatasa. Las imágenes de las micrografías (d) y (f) corresponden a zonas de los cristales que se muestran en (c) y (e) respectivamente. Los máximos que aparecen en las transformadas de Fourier de las imágenes se pueden asignar a la forma rutilo en diferentes ejes de zona. En la imagen de la micrografía (d) se observan espaciados de 0.33nm y 0.47nm que corresponden a las distancias interplanares (110) y (010).

En la muestra tratada a 1000°C durante una hora (figura 4.26) se observan zonas en las que se conserva un cierto orden en la red de poros como muestra la micrografía (a). El diagrama de difracción que se incluye en esta micrografía y la imagen de la micrografía (d) corresponden a un cristal de este conjunto. Los máximos que aparecen en el diagrama de difracción y en la transformada de Fourier de la imagen, corresponden a la forma rutilo en diferentes ejes de zona. En el diagrama de difracción, las reflexiones (0k0) con $k=2n+1$ y las (hkl) con $h+k+l=2n+1$, que están prohibidas por las posiciones del titanio aparecen, aunque débiles, probablemente por doble difracción. El tamaño medio de los cristales en esta muestra es de 200-400nm aunque se observan cristales de menor tamaño como los mostrados en las micrografías (b-f).

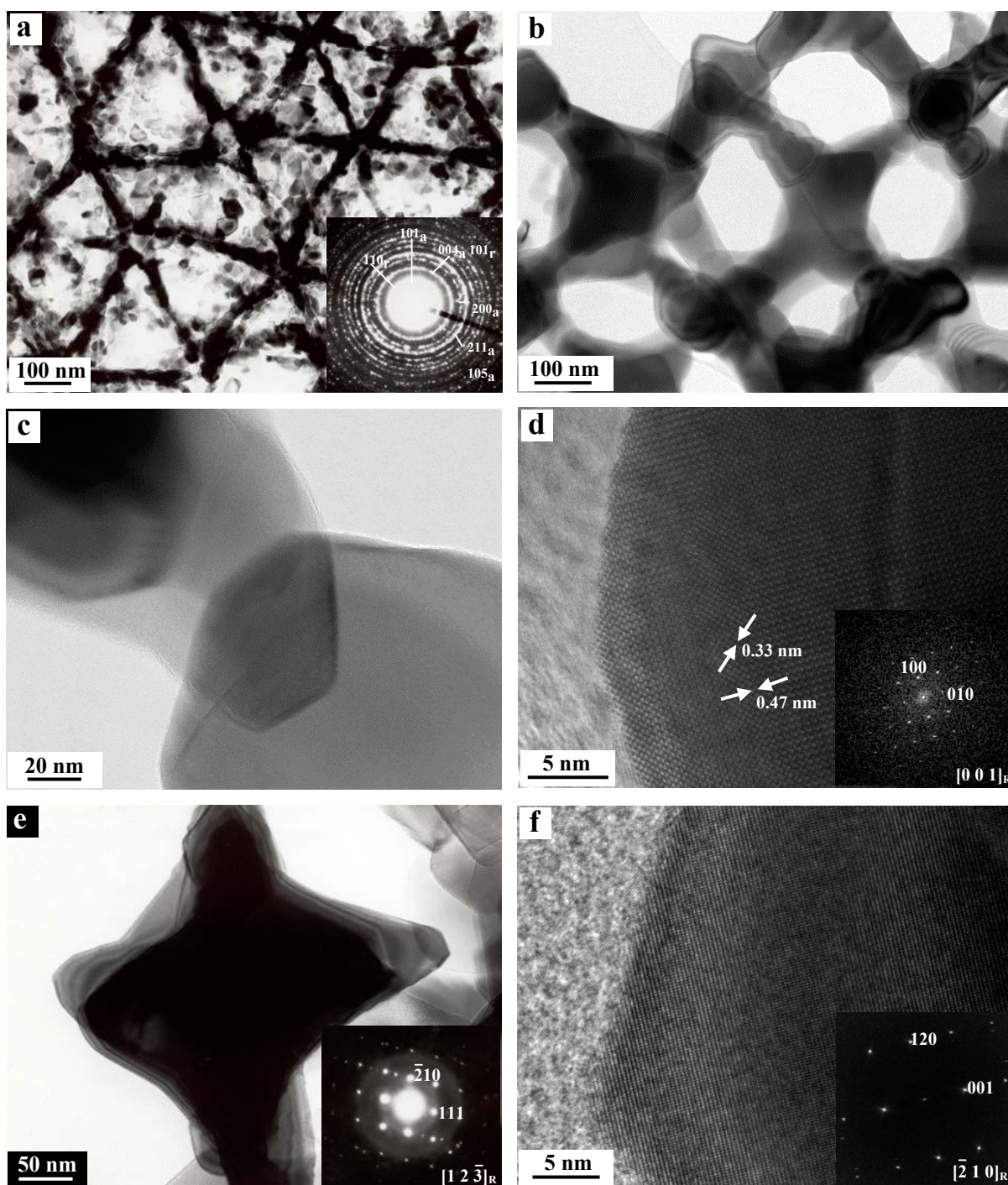


Figura 4.25. Micrografías correspondientes a TiO_2 moldeado con PS (muestra P-TP1.2) tratado hasta 900°C (a) y a 900°C 1 hora (b-f).

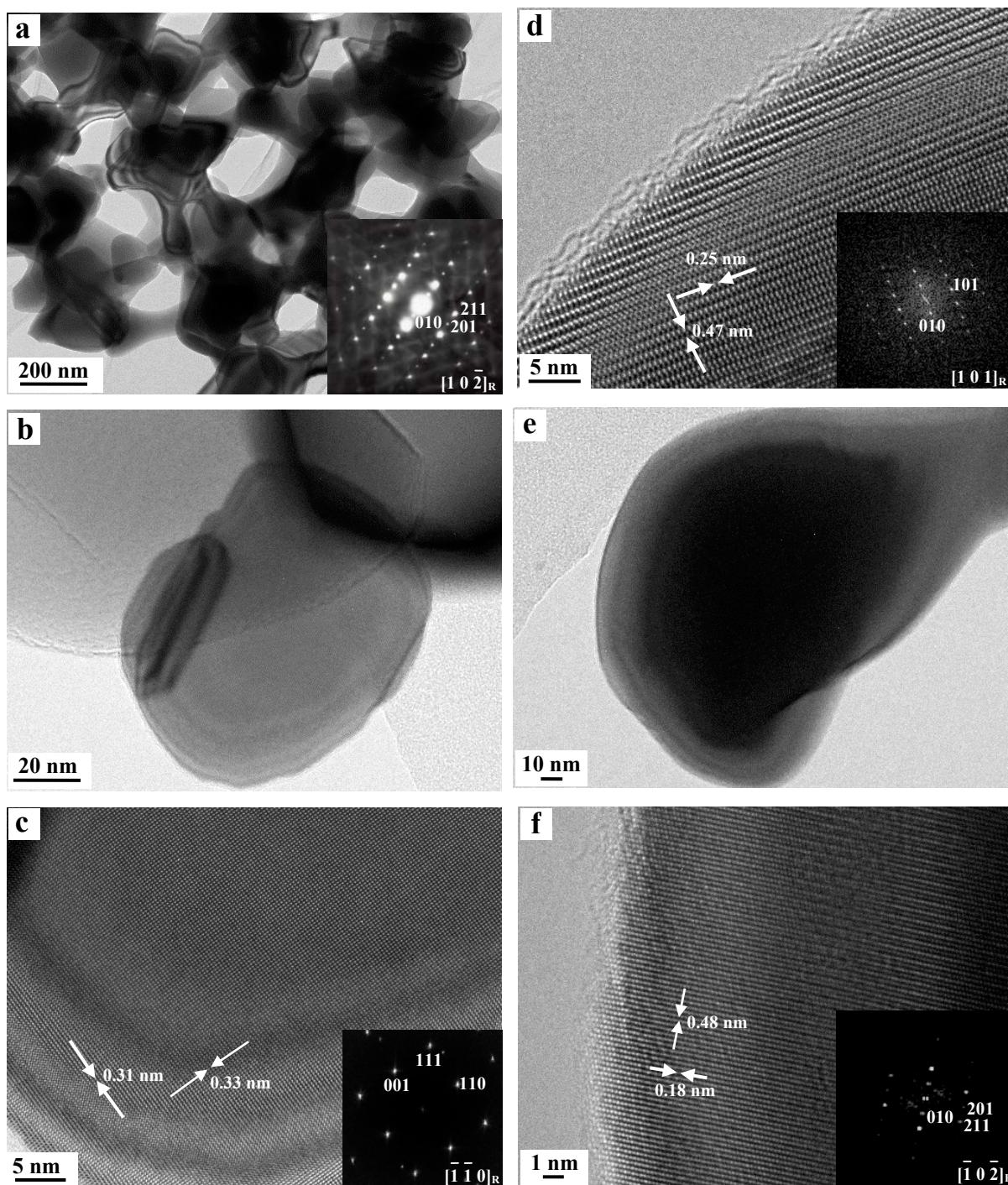


Figura 4.26. Micrografías correspondientes a TiO_2 moldeado con PS (muestra P-TP1.2) tratado a 1000°C durante 1 hora.

Las imágenes de las micrografías (c) y (f) corresponden a zonas de los cristales (b) y (d) respectivamente. Los máximos de difracción que aparecen en las transformadas de Fourier de las imágenes corresponden a la estructura rutilo en diferentes ejes de zona. En las micrografías (c) y (f) se observan espaciados de 0.31nm, 0.33nm, 0.18nm y 0.48nm que corresponden a las distancias interplanares (001), (110), (201) y (010) de la forma rutilo.

En la figura 4.27 se recogen micrografías que corresponden a TiO₂ moldeado con PS-AI (muestra PI-TP1.2) tratado a 500°C durante 3 horas (a), hasta 900°C (b-f) y a 900°C una hora (g). El ordenamiento en la red de macroporos se mantiene después del tratamiento a 900°C durante 1 hora (figura 4.27 g) como en la muestra moldeada con PS. Sin embargo, en la muestra PI-TP1.2 tratada hasta 900°C y sobre todo cuando se trata a 900°C durante 1 hora, el tamaño medio de los cristales es menor que en las muestras moldeadas con PS y tratadas en las mismas condiciones (tabla 4.9). Además, en el diagrama de difracción correspondiente a la muestra tratada a 900°C una hora (figura 4.27 g), aparecen máximos que se pueden asignar a reflexiones de la forma anatasa junto con los máximos característicos de la fase rutilo. En las micrografías (d-f) se muestran cristales de la muestra tratada hasta 900°C con dimensión mayor de 20-30nm que corresponden a la forma anatasa de acuerdo con las transformadas de Fourier de las imágenes.

Las micrografías de la figura 4.28 corresponden a esta misma muestra, PI-TP1.2, tratada a 1000°C durante una hora. La imagen de la micrografía (f) corresponde al cristal que se muestra en (e), y las imágenes que se muestran en las micrografías (b) y (d) corresponden a un cristal de los que aparecen en las micrografías (a) y (c) respectivamente. El crecimiento y soldadura de los cristales durante el tratamiento térmico da lugar a la destrucción de la red de poros como muestra la micrografía (a). En esta muestra se observan cristales de gran tamaño, del orden de 200-400nm, algunos de ellos de pequeño espesor que corresponde a la forma rutilo de acuerdo con las transformadas de Fourier de las imágenes.

Las micrografías de las figuras 4.29 y 4.30 corresponden a la muestra PM-TP1.2 moldeada con PS-AMA y tratada a 500°C durante 3 horas (figura 4.29 a), hasta 900°C (figura 4.29 b-g) y a 1000°C una hora (figura 4.30).

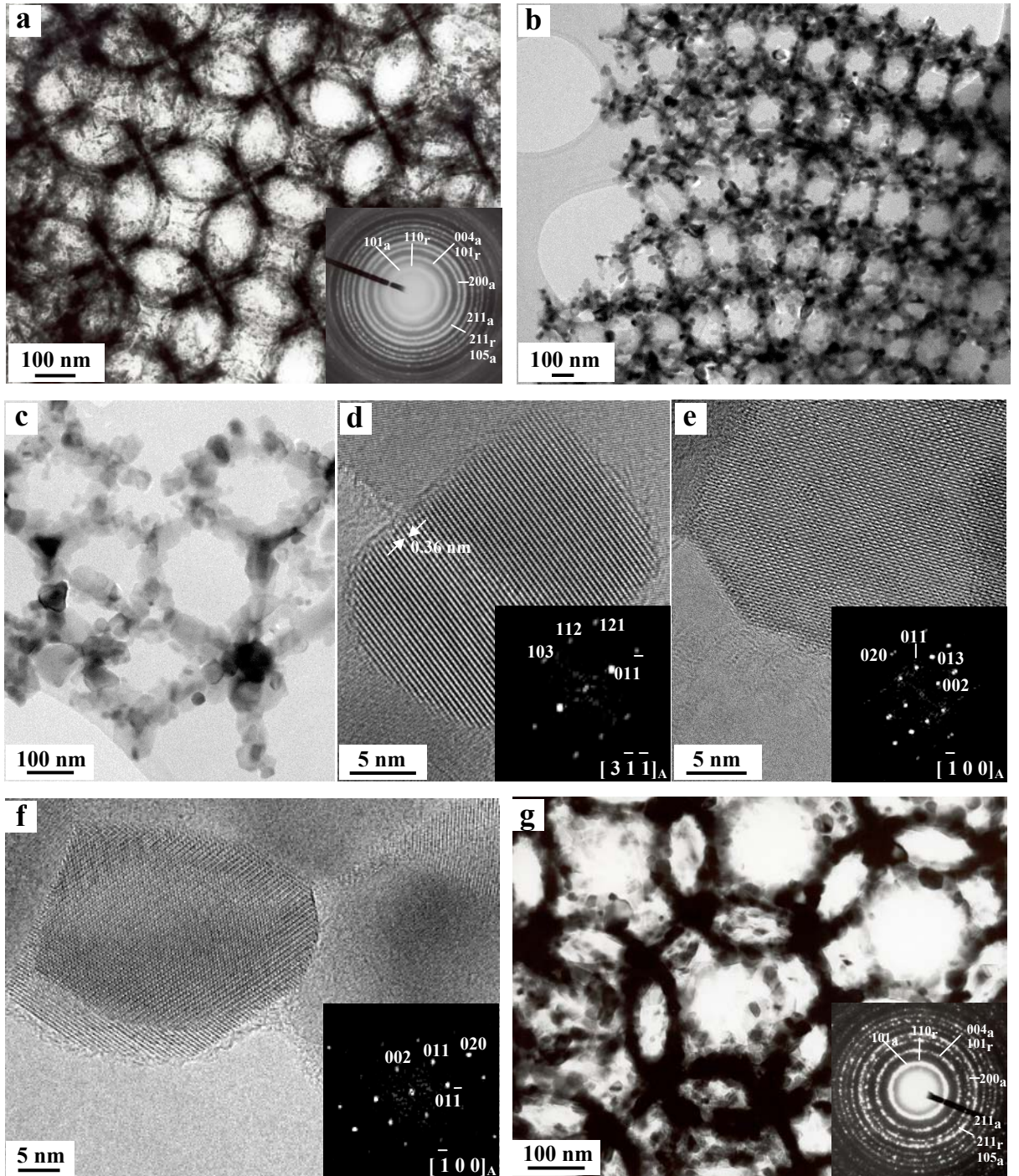


Figura 4.27. Micrografías de TiO₂ moldeado con PS-AI (muestra PI-TP1.2) tratado a 500°C 3 horas (a), hasta 900°C (b-g) y a 900°C 1h (h).

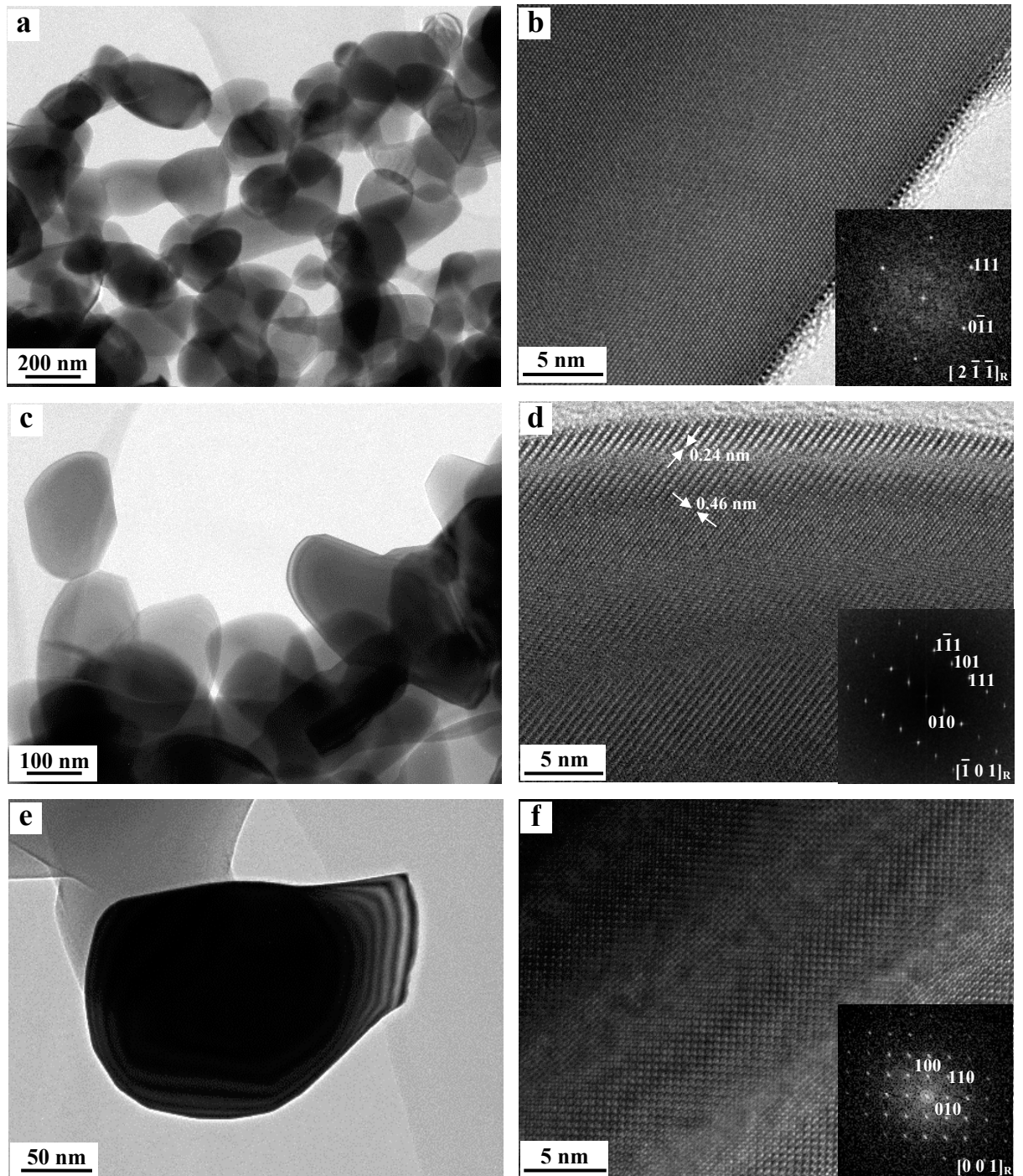


Figura 4.28. Micrografías correspondientes a TiO₂ moldeado con PS-AI (muestra PI-TP1.2) tratado a 1000°C 1hora.

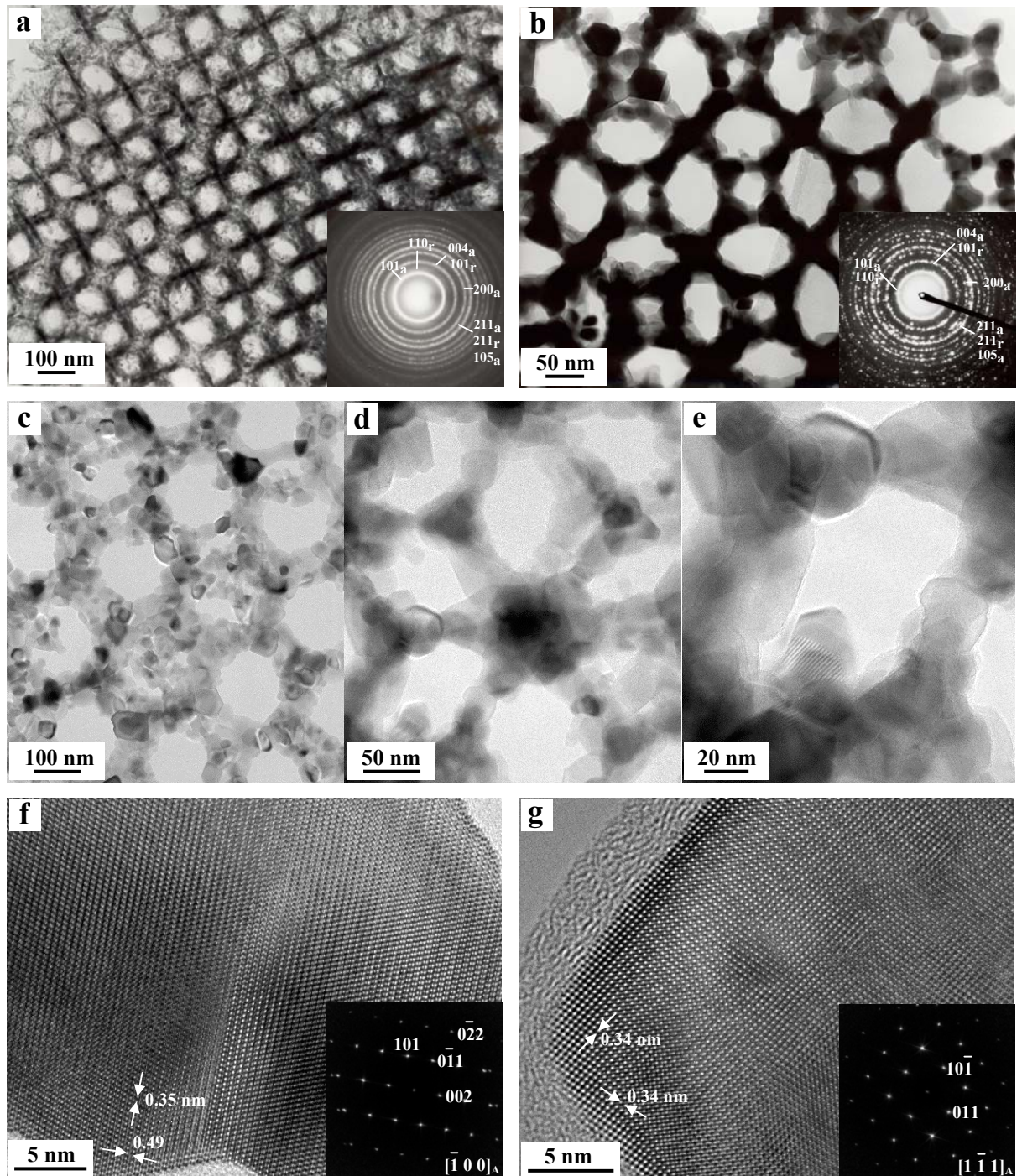


Figura 4.29. Micrografías correspondientes a TiO_2 moldeado con PS-AMA (muestra PM-TP1.2) tratado a 500°C 3 horas (a), hasta 900°C (b-g).

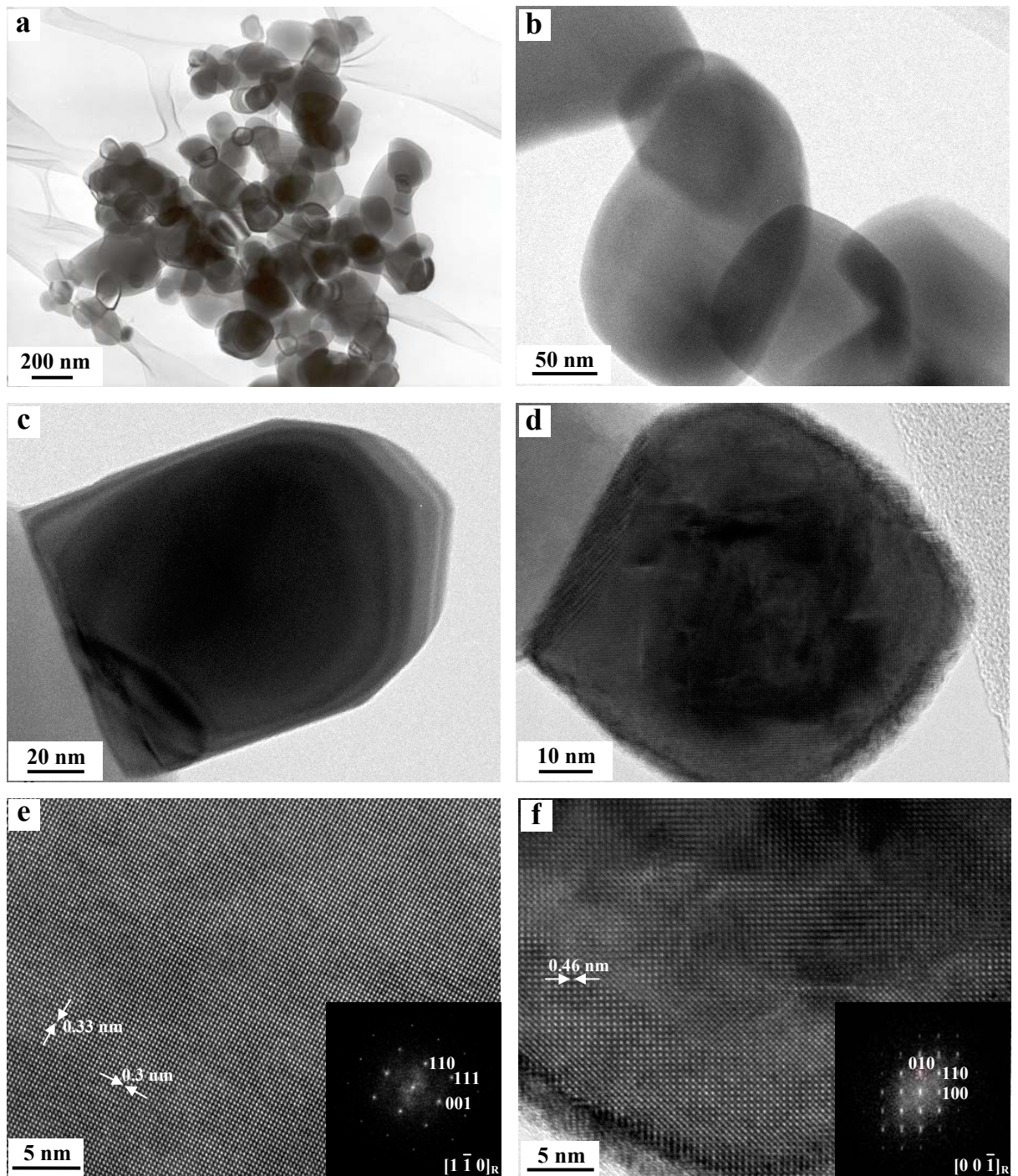


Figura 4.30. Micrografías correspondientes a TiO_2 moldeado con PS-AMA (muestra PM-TP1.2) tratado a 1000°C 1 hora.

La evolución que se observa en la microestructura con el tratamiento térmico es semejante a la indicada para la muestra PI-TP1.2. Durante el tratamiento hasta 900°C se produce un aumento en el tamaño de cristal y en el espesor de la pared, y al mismo tiempo disminuye el tamaño de los macroporos (tabla 4.9) aunque se mantiene el orden de la estructura porosa (figura 4.29 b, c). A esta temperatura como en las muestras moldeadas con PS y con PS-AI, coexisten las formas anatasa y rutilo. En el diagrama de difracción de la figura 4.29 (b), la relación de intensidades de las reflexiones (004) y (200) de la forma anatasa indica que la proporción de rutilo en esta muestra es mayor que en la muestra tratada a 500°C (figura 4.29 a). Las micrografías (f) y (g) corresponden a dos cristales de la forma anatasa con dimensión mayor de aproximadamente 40-50nm. En las imágenes de estas micrografías se pueden observar espaciados que se pueden asignar a las distancias interplanares (002) y (011) de la forma anatasa.

En la muestra tratada a 1000°C durante una hora (figura 4.30) como en la muestra moldeada con PS-AI, no se observa orden en la estructura porosa. Los cristales, de pequeño espesor en muchos casos, están soldados y corresponden a la forma rutilo.

En las imágenes de las micrografías (e) y (f) que corresponden a los cristales mostrados en (c) y (d) se observan espaciados de 0.33, 0.3 y 0.46nm que corresponden las distancias interplanares (110), (001) y (100) de la forma rutilo.

Tabla 4.9. Parámetros microestructurales de muestras tratadas a diferentes temperaturas durante diferentes tiempos.

Muestra	Molde	ϕ_{pt} (nm)	T (°C)	t (horas)	Espesor (nm)	ϕ_p (nm)	Cristal (nm)	Contracción (%)
P-TP1.2	PS	783	500	3	<5	520-550	6-13	24-28
			900		14-18	470-500	35-55	37
			900	1	49-65	460-470	86-140	39
			1000	1	60-90	--	200-400	--
PH-TP0.6	PS- HEMA	288	500	3	9-15	180-200	8-20	35
			550	16	11-15	180-200	15-35	35
			600	16	11-20	175-190	15-40	43
PI-TP1.2	PS-AI	486	500	3	4-9	410-430	8-14	22
			900		30-50	420-430	25-45	--
			900	1	40-60	320-360	60-90	31
			1000	1	--	--	220-400	--
PM-TP1.2	PS-AMA	280	500	3	7-9	220-250	9-15	21
			900		15-20	190-202	20-50	24
			1000	1	--	--	126-230	--

Las micrografías de la figura 4.31 corresponden a la muestra PH-TP0.6 tratada a 550°C (a) y 600°C (b) durante 16 horas. La muestra tratada a 550°C no presenta grandes cambios comparada con la muestra tratada a 500°C durante 3 horas y la estructura porosa ordenada se mantiene. Lo mismo sucede con la muestra tratada a 600°C durante 16 horas, pero en este caso, el crecimiento de los cristales da lugar a la aparición de zonas desordenadas y las ventanas de los poros aparecen en algunos casos parcialmente cerradas. El crecimiento de los cristales (figura 4.31 c) da lugar también a una mayor contracción de la estructura.

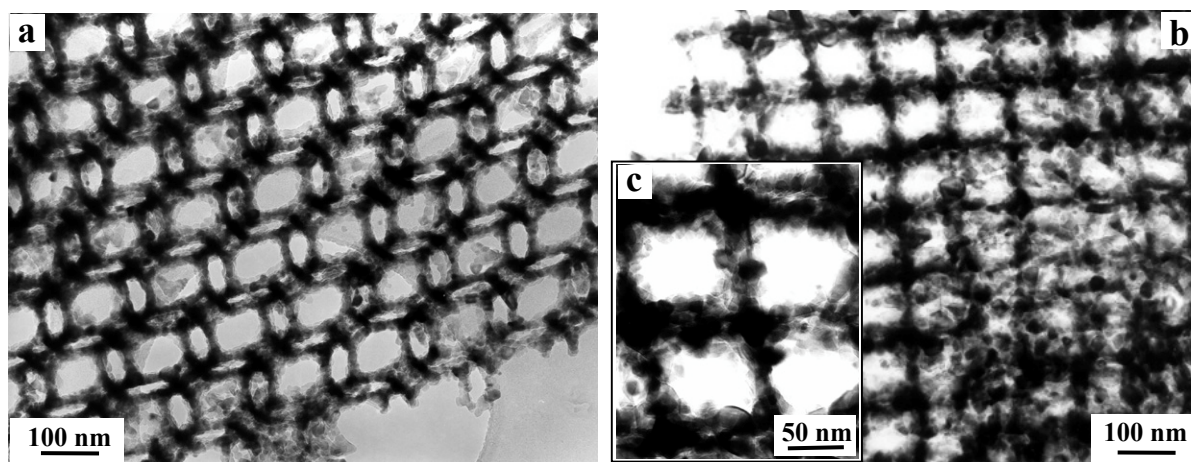


Figura 4.31. Titania macroporosa moldeada con PS-HEMA (muestra PH-TP0.6) tratada a 550°C (a) y 600°C (b) durante 16 horas. Las micrografías corresponden a proyecciones a lo largo de direcciones [110] (a) y [512] (b).

4.5. Discusión de los resultados.

La micro-nanoestructura de los óxidos macroporosos periódicos cuya preparación y caracterización ha sido descrita a lo largo de esta memoria, presenta o se asemeja a uno de los cuatro tipos que se muestran en la figura 4.32 (2).

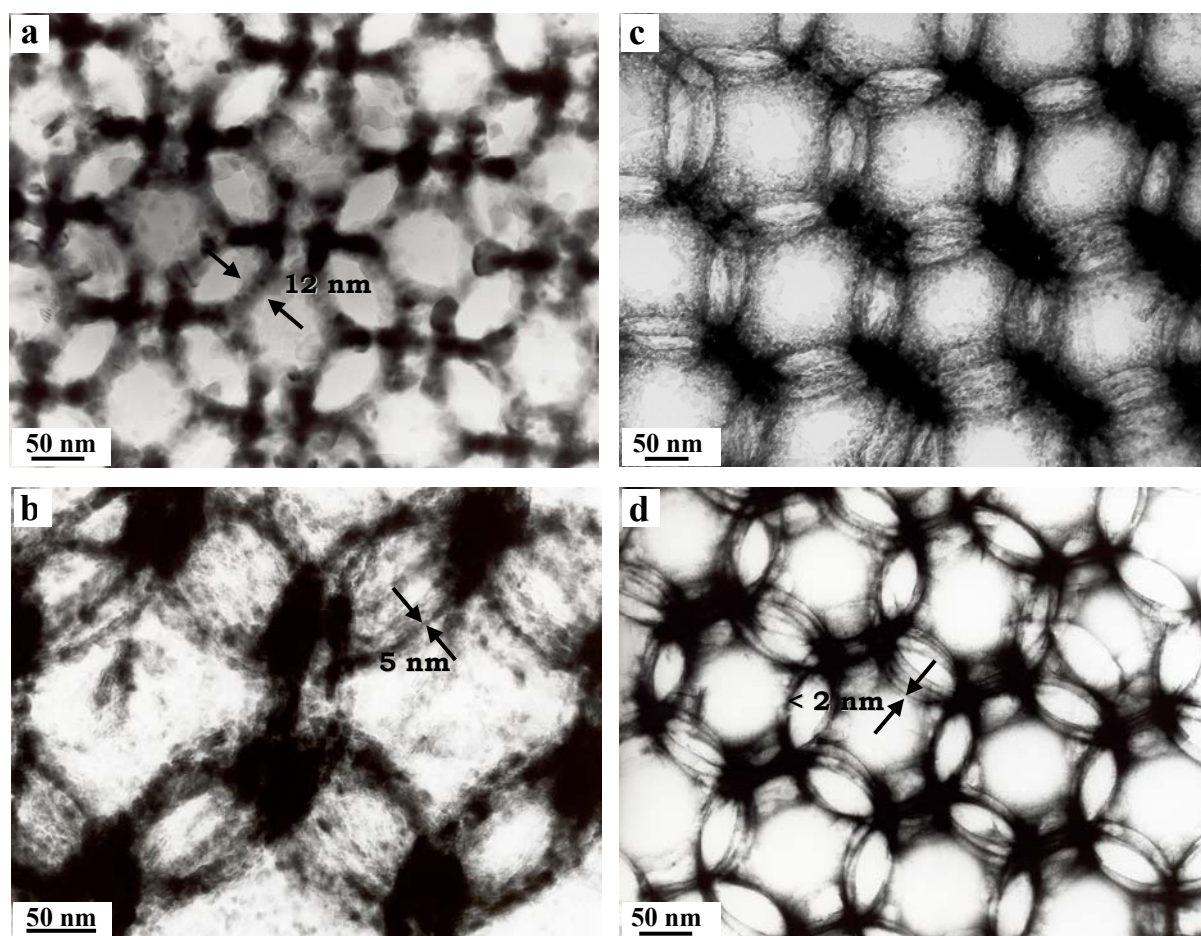


Figura 4.32. Diferentes tipos de microestructura encontrados en óxidos porosos periódicos preparados mediante moldeo.

En muchos casos, el esqueleto cerámico está formado por nanocristales heterogéneos en forma y tamaño como se muestra en la micrografía (a). Este tipo de nanoestructura ha sido encontrado previamente en TiO_2 y Fe_2O_3 moldeados con partículas de látex y se ha denominado tipo "large crystals" (4, 11). En otros casos, la pared está formada por cristales con dimensión mayor también heterogénea, pero muy finos lo que les da un aspecto de fibras cuando la estructura se proyecta a lo largo de direcciones en las que las capas de poros no están perfectamente superpuestas (micrografía b). Cuando los nanocristales que forman la

pared son muy pequeños y homogéneos el cerámico presenta una apariencia como de "pelusa" que estuviera formada por hilos muy finos (micrografía c). Estos dos últimos tipos de nanoestructura son semejantes al encontrado para zirconia macroporosa y se conoce como "rod-like" (11, 17, 18) en alusión a la morfología de los cristales en forma de varillas o bastones. Las diferencias en la nanoestructura que se muestra en (b) y (c) y con la ya descrita ("rod-like") se deben al tamaño y homogeneidad de los cristalitos.

Con materiales amorfos, la pared de los poros consiste generalmente en una película de material ("sheet type") (4) de aspecto semejante al que se observa en la micrografía (d). En materiales cristalinos, esta fina capa está formada por cristales muy pequeños, menores de 2nm.

En este trabajo se han encontrado nanoestructuras semejantes a la que se muestra en la micrografía (a) en las muestras de TiO_2 moldeado con PS-HEMA, con PS-AA y con PS-AMA (ver figura 4.7 e, f; figura 4.8 a, b y figura 4.8 d). También se ha encontrado una nanoestructura semejante en las muestras de TiO_2 preparadas utilizando ácido acético como quelante, independientemente de la composición del molde (figura 4.22).

Por otra parte, en la muestra de TiO_2 moldeado con PS y en las de ZrO_2 independientemente de la composición del molde, la pared cerámica presenta el aspecto de fibra como el que se muestra en la micrografía (b) (ver figura 4.7 a, b y figura 4.9).

En las muestras de zirconia cuando se utiliza hexano como disolvente (figura 4.13 d, f), cuando se utiliza HCl como catalizador tanto en las muestras de ZrO_2 (figura 4.16 a, c) como en las de TiO_2 (figura 4.15 a, c, e), y en las muestras de sílice (figura 4.4 a) y alúmina (figura 4.4 c), se observan nanoestructuras con características semejantes a los tipos mostrados en (c) o (d).

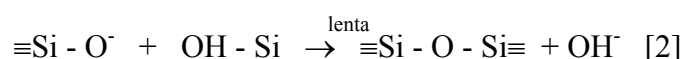
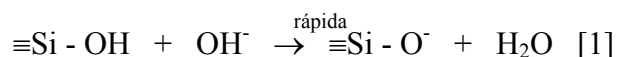
Los distintos tipos de microestructura encontrados se pueden relacionar con la diferente reactividad de los precursores y con la posibilidad de que los átomos metálicos de transición puedan expandir su índice de coordinación, no completo en el precursor, con diferentes grupos dadores.

• ***Factores que afectan a la microestructura.***

En los óxidos preparados mediante procesos sol-gel, las velocidades de hidrólisis y condensación de los precursores, que dependen de las condiciones de síntesis, condicionan en gran medida las características de la microestructura. Además, en estas

estructuras porosas, la viscosidad de la disolución de precursor y la superficie del molde pueden afectar a la estructura de la pared y al espesor.

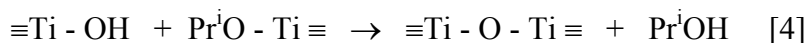
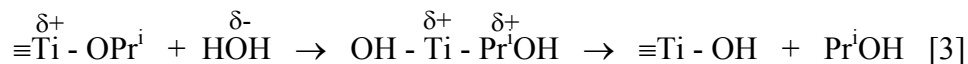
En la preparación de SiO₂ a partir de Na₂SiO₄, la baja viscosidad de la disolución de precursor no impide la infiltración en los huecos del molde. En las condiciones de concentración y pH utilizadas en la síntesis, el principal producto de la



hidrólisis es el monómero Si(OH)₄ que, mediante reacciones de condensación [1] y [2], cuya velocidad depende de la concentración de OH⁻, forma partículas poliméricas. Estas partículas crecen y se unen a través de la disolución formando un gel (19). La síntesis se realiza a un valor del pH para el que la gelificación es lenta (3) y en estas condiciones se forma una fina capa de cerámico sobre las esferas del molde que justifica la microestructura observada después del tratamiento térmico (figura 4.4 a).

En comparación con el precursor de sílice, los alcóxidos metálicos que se han utilizado como precursores de titanía y de zirconia son muchos más reactivos frente a la hidrólisis. Por la menor electronegatividad de los elementos de transición y el carácter electronegativo de los grupos alcoxo, el catión metálico no es estable frente al ataque nucleófilo de grupos dadores. Además, en los alcóxidos metálicos los átomos de metal no tienen completa su coordinación debido a que generalmente el estado de oxidación es más bajo que su coordinación habitual (5). Por esta razón, los átomos metálicos tienden a aumentar su coordinación con especies dadoras (5, 12, 20, 21) por un proceso de oligomerización formando puentes alcoxo entre monómeros, o por un proceso de solvatación con las moléculas de disolvente. La formación de puentes alcoxo depende de la naturaleza del metal y del grupo alcoxo, de forma que la oligomerización está favorecida al aumentar el tamaño del átomo metálico y está limitada por impedimentos estéricos en grupos alcoxo ramificados. Por tanto, las especies presentes en las disoluciones de precursor y la velocidad de hidrólisis y condensación dependen de la naturaleza del precursor y del disolvente. Ti(OPrⁱ)₄ es monómero ya que el impedimento estérico de los grupos isopropóxido impide la formación de puentes alcoxo y por tanto, los átomos metálicos expanden su coordinación formando enlaces con moléculas de

disolvente. Tanto los enlaces solvato como los grupos alcóxido terminales son poco estables frente a la hidrólisis ya que las moléculas de alcohol son buenos grupos



salientes por tener carga parcial positiva. Por tanto, independientemente de la naturaleza del disolvente, la hidrólisis [3] y condensación [4] son procesos rápidos que generalmente dan lugar a precipitados gelatinosos y finalmente a partículas polidispersas (22).

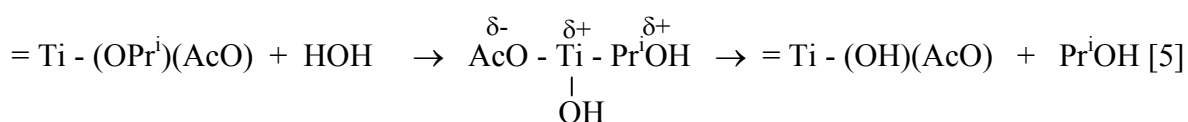
De acuerdo con esto, en las muestras de TiO₂ moldeado con PS y tanto cuando el alcóxido se disuelve en propanol como en hexano, la hidrólisis y condensación rápidas dan lugar a un producto polidisperso. Durante el tratamiento térmico se forman cristales de óxido con tamaño heterogéneo pero de pequeño espesor, ya que los procesos de hidrólisis y condensación ocurren en la fina capa de suspensión infiltrada en el molde y que cubre la superficie de las partículas (ver micrografías a y b en la figura 4.7 y micrografías a y b en la figura 4.13).

Sin embargo, el precursor de zirconia es un dímero solvatado cuando se disuelve en propanol, pero forma trímeros y tetrámeros cuando se disuelve en hexano ya que la formación de puentes alcóxido entre átomos metálicos está favorecida en disolventes no polares (8). Los puentes alcóxido son más estables frente a la hidrólisis que los enlaces solvato, de forma que cuando se utiliza hexano como disolvente la hidrólisis es un proceso más lento que reduce el grado de condensación y favorece la monodispersidad del producto (5, 22). De acuerdo con esto, en las muestras de zirconia preparadas a partir del alcóxido disuelto en hexano se forman nanocristales de óxido de menor tamaño y más homogéneos que cuando el disolvente es propanol (comparar en la figura 4.14 las micrografías b, d y f con las a, b y c respectivamente).

Además, el efecto de la concentración de la disolución de precursor en el tamaño de los nanocristales que forma la pared, es el resultado de dos factores: la distancia de separación molecular en el precursor y el número de núcleos del producto que se forman durante la hidrólisis. Cuanto mayor es la dilución, mayor es la distancia que separa las moléculas de precursor y menor el número de núcleos que se forman. El primero de los factores impide la asociación molecular y favorece la formación de partículas de

pequeño tamaño pero al mismo tiempo, favorece que los cristales crezcan a partir de unos pocos núcleos mientras existan especies en disolución (8). De las muestras preparadas en este trabajo, en la de zirconia es difícil decidir como afecta la concentración de precursor al tamaño de cristal. Sin embargo, en las muestras de titania se observan nanocristales de mayor tamaño al aumentar la dilución del alcóxido (comparar las micrografías a y b de la figura 4.12 y las micrografías a, c y e ó b, d y f de la figura 4.13 y las muestras P-TP1.2, PA-TP0.6 y PH-TP0.2 en la tabla 4.4). Por tanto, parece que es el número de núcleos formados el factor que tiene mayor influencia en el tamaño de los nanocristales.

Por otra parte, agentes quelantes tales como ácido acético se utilizan frecuentemente para estabilizar los alcóxidos de metales de transición frente a la hidrólisis y aumentar el tiempo de gelificación (5, 12, 23, 24). Se han utilizado también agentes quelantes en la preparación de TiO₂ mesoestructurado para controlar la reactividad del alcóxido y favorecer la interacción con moléculas de surfactante, que actúan como agentes directores de la síntesis (20). Con la adición de AcOH, el precursor se modifica por los grupos acetato que se comportan como ligandos bidentados (quelantes o puentes entre dos átomos metálicos) y en función de la relación ácido acético/Ti(OPrⁱ)₄ se pueden obtener especies Ti(OPrⁱ)_x(AcO)_y de diferente composición. Grupos alcóxido son reemplazados por los ligandos quelantes cuando se adiciona acético en baja concentración y cuando la relación AcOH / Ti(OPrⁱ)₄ es superior a 2 se forma oligómeros mediante grupos acetato puente (12, 24). Durante la hidrólisis, los ligandos más electronegativos se hidrolizan más fácilmente, mientras que los grupos acetato permanecen unidos a los átomos de titanio de acuerdo con la distribución de



cargas en el estado de transición [5]. Los grupos acetato en parte se eliminan en el proceso de condensación (22) pero su eliminación completa requiere tratamiento térmico (12). Como consecuencia, los polímeros que se forman durante el proceso de condensación crecen de forma anisotrópica y dan lugar a geles poliméricos y a un producto polidisperso. En las muestras de TiO₂ preparadas con AcOH como quelante se utilizó la relación AcOH / Ti(OPrⁱ)₄ 4:1 con el fin de ajustar los tiempos de infiltración

y de gelificación. En estas muestras, la pared de la red de poros está formada por cristales heterogéneos en forma y tamaño, más heterogéneos que en las muestras preparadas en las mismas condiciones sin la adición de quelante (comparar las micrografías 4.22 b-d con la micrografía 4.12 b).

La posibilidad de que los átomos metálicos puedan expandir su coordinación con diferentes grupos dadores puede justificar las diferencias en las características de la nanoestructura que se observan en las muestras de TiO_2 moldeadas con látex de diferente composición. Tanto las partículas de PS-HEMA como las de los copolímeros derivados del ácido acrílico, contienen grupos carboxilato en la superficie que pueden competir con las moléculas de disolvente en el ataque nucleofílico hacia los átomos metálicos. Los grupos carboxílicos de las cadenas de HEMA o del ácido acrílico son grupos dadores que pueden actuar como ligando bidentados, quelantes o puentes, frente a los átomos de titanio en el alcóxido. Esto está de acuerdo con las modificaciones que se observan en los espectros IR de los látex cuando se infiltra la disolución de precursor (figura 4.11), y sugiere que los monómeros de alcóxido procedentes de la disolución de precursor deben interactuar con la superficie de las partículas del molde mediante los grupos carboxilato aumentando así la coordinación del metal. Durante la hidrólisis, los grupos carboxilato deben permanecer coordinados a los átomos de Ti, ya que son más estables frente a la hidrólisis que los grupos alcoxo terminales y los enlaces solvato. De esta forma, la hidrólisis y condensación del precursor debe ocurrir preferentemente en la superficie de las partículas del molde donde están localizados los grupos dadores, y estos puntos actúan como centros de nucleación de los cristales del óxido cuando el molde se elimina y el óxido cristaliza mediante el tratamiento térmico. Este mecanismo puede justificar la nanoestructura que se observa en las muestras de titania moldeada con PS-HEMA, y PS-AA. En estas muestras, la discontinuidad en la pared de la red de poros y el más alto espesor, y el mayor tamaño de cristal en las muestras moldeadas con PS-HEMA con respecto a la moldeada con PS (figura 4.7 y tabla 4.2), sugiere que el empaquetamiento de látex no actúa solo como molde, sino que los grupos funcionales en la superficie de las partículas intervienen en los procesos de hidrólisis y condensación que dan lugar al producto. En la muestra de TiO_2 moldeada con PS-AMA el efecto de la composición del látex parece ser menor y mucho menor en la muestra moldeada con PS-AI (ver micrografías c-f en la figura 4.8) probablemente, porque en

los correspondientes moldes utilizados la concentración de grupos funcionales en la superficie de las partículas fuera menor. Las características de la micro-nanoestructura de las muestras moldeadas con PS-HEMA y con PS-AA son semejantes a las muestras preparadas utilizando AcOH como quelante y moldeadas con PS (comparar las micrografías 4.22 b-d con las micrografías 4.7 e, f y 4.8 a, b).

El menor grado de oligomerización del precursor de zirconia cuando se disuelve en propanol, se debe a la tendencia de los átomos de circonio a expandir su coordinación con moléculas de alcohol. Esta tendencia a formar enlaces solvato con disolventes polares, mayor que en los átomos de titanio, parece ser un factor más importante que el carácter dador de la superficie de las partículas de látex, ya que las muestras de zirconia preparadas presentan características microestructurales semejantes independientemente de la composición del molde.

Por otra parte, la utilización de un catalizador ácido como HCl puede permitir el control de la velocidad y extensión de la hidrólisis (7, 25, 26). En medio ácido, la protonación de los grupos alcoxo ocurre con facilidad, de forma que pueden ser hidrolizados si se añade suficiente cantidad de agua. Como la condensación ocurre entre especies hidrolizadas, en función de la relación H_2O /alcóxido y de la concentración de ácido se obtienen geles o suspensiones coloidales (7, 25) ya que en medio ácido se inhibe la condensación (5). En las condiciones de síntesis empleadas en este trabajo, la hidrólisis de los precursores tiene lugar al aire sin adición de agua, de forma que los grupos alcóxido protonados se pueden hidrolizar de forma más homogénea que en ausencia de catalizador. En las muestras preparadas en medio ácido tanto de titania como de zirconia, el esqueleto cerámico es más continuo y está formado por cristales más pequeños y más homogéneos (micrografías 4.15 a-e y micrografías 4.16 c). En algunas partículas de cerámico, la microestructura es tan fina que se asemeja a la que se observa en materiales amorfos (comparar la micrografía 4.15 e con la micrografía 4.4 a).

• ***Caracterización de la nanoporosidad.***

En el estudio realizado mediante adsorción gas-sólido, los valores encontrados del área BET para las muestras de titania P-TP0.6 (moldeada con PS), PH-TP0.6 (moldeada con PS-HEMA) y PA-TP0.6 (moldeada con PS-AA) son semejantes a los encontrados en otros trabajos para muestras preparadas en condiciones semejantes (4,

17, 27, 28). En estas muestras, la superficie que corresponde a poros con diámetros mayores de 150nm es menor del 10% en las muestras P-TP0.6 y PA-TP0.6 y menor del 5% en la muestra PH-TP0.6 (tabla 4.6). Por tanto, el área que corresponde a la superficie interna de los macroporos que forman la red periódica es pequeña en comparación con la superficie total. Esto está de acuerdo con la conectividad que se observa en la red de macroporos. En las micrografías 4.19 (b) y (d) se puede ver que las ventanas que conectan las microesferas vacías, en torno a los puntos de contacto entre las partículas del molde, son de gran tamaño. Aunque en algunas zonas las ventanas están casi cubiertas por una fina capa de cristalitos (figura 4.19 f), en general, la mayor parte de la superficie que corresponde a las ventanas está vacía. A partir de los datos de la tabla 4.6 se han calculado los porcentajes de superficie que corresponden a poros con diámetros menores de 5nm ($S_{<5}$), entre 5 y 50nm (S_{5-50}) y mayores de 50nm ($S_{>50}$).

Tabla 4.10. Superficie externa y porcentajes de superficie que corresponden a poros con diámetros en diferentes rangos.

Muestra	S_t (m^2/g)	$S_{<5}$ (%)	S_{5-50} (%)	$S_{>50}$ (%)
P-TP0.6	34	15	65	20
PH-TP0.6	29	18	63	19
PA-TP0.6	27	25	56	19

De la superficie total analizada en las tres muestras, el 80% aproximadamente corresponde a poros con diámetros menores de 50nm. El límite inferior de diámetros debe ser 1.5-2nm ya que según indican las curvas t, las muestras están prácticamente libres de microporosidad. La nanoporosidad, en el rango de los meso-macroporos, debe estar localizada en el esqueleto cerámico formado por la mineralización de los huecos y de la superficie de las partículas del molde. Como el espesor de la pared en la red de poros no es superior a 15nm (ver tabla 4.2), la mayor parte de la porosidad, con diámetro más frecuente en torno a 20nm según indican las curvas de distribución, debe estar localizada en los nudos de la red periódica. En la figura 4.19 (a), (c) y (e) se puede ver que en los tres casos los cristalitos que ocupan parcialmente las cavidades entre los macroporos de la red, dejan huecos de tamaño variable. Los poros de menor tamaño, en el rango de los mesoporos, pueden estar localizados al menos en parte en la pared, como sugieren las micrografías de la figura 4.19 (b), (d), (f). El porcentaje de superficie en poros con diámetros menores de 5nm varía desde un 15% en la muestra P-TP0.6 hasta

un 25% en la muestra PA-TP0.6. Estas diferencias en la proporción de mesoporos, aunque no son muy grandes, deben estar relacionadas con las diferencias en la microestructura de la pared, que en estas muestras se debe a la diferente composición del molde. En las muestras PH-TP0.6 y PA-TP0.6, la pared está formada por cristales de forma y tamaño heterogéneos que se colocan sin una orientación preferente, de forma que la pared es discontinua y de espesor variable. La proporción de mesoporos es mayor en estas muestras que en la muestra moldeada con PS y en la muestra PA-TP0.6, la diferencia es mayor probablemente porque el empaquetamiento de los cristalitas, de menor tamaño en esta muestra, produce mayor porosidad.

Aunque en estas muestras la superficie no es alta, la ausencia de microporosidad, la porosidad de la pared en el rango nanométrico y la interconectividad en la red periódica de macroporos pueden tener interés en aplicaciones catalíticas (29, 30), en las que se requiere que los reactivos puedan acceder de forma rápida a la estructura de poros y al mismo tiempo conseguir un máximo de superficie útil.

• ***Fases cristalinas presentes y estabilidad de las estructuras porosas.***

De los polimorfos del TiO_2 , la forma rutilo es la fase estable, aunque cuando el óxido amorfo cristaliza se obtiene la forma anatasa que es metaestable y se transforma en rutilo mediante tratamiento térmico. Los valores de energía libre de superficie calculados para ambas fases, teniendo en cuenta consideraciones estructurales, indican que para tamaños de partícula suficientemente pequeños, la energía libre de la forma rutilo es más alta que la que corresponde a la forma anatasa. Por tanto, se puede invertir la estabilidad relativa de las fases debido a un exceso de energía superficial (31) como ocurre también en otros sistemas (circonia o alúmina). El tamaño crítico calculado de los cristales de anatasa para que se inicie la transformación a rutilo es de 14nm a 400°C aproximadamente y este valor aumenta ligeramente cuando aumenta la temperatura (31). Resultados experimentales apoyan la idea de que el tamaño de partícula puede ser la causa de la estabilización de la forma anatasa y sugieren que hay también un efecto de tamaño en la velocidad de transformación (32). Se han preparado muestras de TiO_2 en la forma anatasa, sin la presencia de otras fases, mediante hidrólisis controlada a partir de disoluciones de sales (32-35). En estas muestras tratadas a 600°C no se observa la fase rutilo y el tamaño de los nanocristales de anatasa es de 12-17nm. Para temperaturas superiores de tratamiento, en ocasiones se ha observado una relación lineal

entre el tamaño medio de los cristales de anatasa y la proporción de rutilo (32) y en otros casos, aunque no se observa aumento en el tamaño de cristal, la proporción de rutilo aumenta al aumentar la temperatura del tratamiento (34). De estos resultados se deduce que el crecimiento de cristal y la transformación a rutilo no son procesos independientes y la anatasa nanocristalina se transforma cuando los cristales alcanzan un tamaño crítico. La temperatura a la que forma anatasa se transforma completamente a rutilo puede variar entre 400-1200°C (36) y es menor para menores tamaños de cristal, ya que la velocidad de crecimiento parece aumentar al disminuir el tamaño (32, 37). Como el mecanismo de transformación implica la formación y crecimiento de núcleos de la nueva fase, las condiciones de síntesis afectan a la estabilidad de las fases y pueden modificar la cinética de la transformación. Las condiciones de síntesis afectan al tamaño de los cristales de anatasa que se obtienen después de la cristalización y condicionan también la microestructura y la concentración de defectos. Por tanto, las condiciones de síntesis influyen en la temperatura a la que se inicia la transformación y afectan también a la facilidad de nucleación de la fase rutilo en función de las características de la microestructura (32, 38). En este sentido, a pesar de la investigación realizada para entender y controlar la transición anatasa-rutilo y de la abundante información de que se dispone, existen discrepancias en los resultados experimentales, y aspectos sin aclarar. En las muestras de TiO₂ preparadas en este trabajo, después del tratamiento térmico a 500°C durante 3 horas se obtiene siempre anatasa como fase mayoritaria con tamaño de cristal que varía entre 6 y 20nm. De acuerdo con el valor crítico de 14nm (31) para el inicio de la transformación, en estas muestras debe estar presente la forma rutilo como se observa experimentalmente. El tratamiento térmico hasta 900°C de las muestras moldeadas con PS (figura 4.25 a), con PS-AI (figura 4.27 b-f) y con PS-AMA (figura 4.29 b-g) da lugar a un aumento del tamaño de cristal (tabla 4.9) y de la proporción de rutilo como se deduce de la relación de intensidades de las reflexiones (004) y (200) de la forma anatasa. En las muestras moldeadas con PS-AI y con PS-AMA, se han observado cristales de anatasa de aproximadamente 20nm (figura 4.27 d-f) y 40nm (figura 4.29 f, g) respectivamente. Cuando la muestra moldeada con PS se trata a 900°C durante una hora, el tamaño de los cristales es de 85-140nm y todos los cristales analizados corresponden a la forma rutilo (figura 4.25 b-f). Sin embargo, en la muestra moldeada con PS-AI y tratada también a 900°C una hora, el tamaño medio de

los cristales es menor que la muestra moldeada con PS y coexisten las formas anatasa y rutilo (figura 4.27 g). En las tres muestras después del tratamiento a 1000°C durante una hora no se ha detectado la presencia de anatasa.

Estos resultados indican que la transformación a rutilo se inicia en el tratamiento a 500°C cuando el tamaño de los cristales de anatasa es del orden del tamaño crítico calculado y observado experimentalmente en trabajos previos (31-34). Sin embargo, la transformación en rutilo no es completa hasta 900-1000°C, de forma que en este intervalo de temperatura en el que ambas fases coexisten se observan cristales de anatasa de 20-40nm. Estos tamaños están de acuerdo con los observados en otras ocasiones para muestras parcialmente transformadas (32). Sin embargo, en las muestras estudiadas en este trabajo, el rango de temperaturas en el que tiene lugar la transformación es más amplio que el que generalmente se observa (32, 34, 36) y esto debe estar relacionado con la heterogeneidad en el tamaño de los cristales y con la velocidad de crecimiento. En todas las muestras estudiadas el tamaño de los cristales es heterogéneo y esto debe contribuir a aumentar el rango de coexistencia de las dos fases. Además, las estructuras son abiertas y el número de coordinación de los nanocristales es bajo, de forma que el crecimiento solo puede ocurrir a partir de unos pocos puntos de contacto y, por tanto, la velocidad de crecimiento puede ser menor que en muestras más aglomeradas (38). Sin embargo, las diferencias que se observan entre las muestras P-TP1.2 y PI-TP1.2 tratadas a 900°C una hora, en lo que se refiere a las fases presentes y al tamaño de los cristales, deben estar relacionadas con las diferencias en la microestructura. Después del tratamiento a 500°C, en la muestra moldeada con PS, los cristales parecen estar ensamblados en dirección paralela a su dimensión mayor lo que da lugar a una mayor continuidad del esqueleto cerámico (comparar las micrografías de la figura 4.24 o la micrografía 4.12 b con las micrografías 4.27 a, 4.29 a y 4.31 a). Por tanto, si la superficie de contacto entre los cristales es mayor en esta muestra, el crecimiento podría estar favorecido y esto justificaría el diferente grado de sinterización después del tratamiento a 900°C durante una hora (comparar las micrografías 4.25 b y 4.27 g).

Por otra parte, en comparación con las muestras PI-TP1.2 y PM-TP0.6, en la muestra moldeada con PS el mayor grado de sinterización da lugar a una mayor solidez del esqueleto cerámico y mayor estabilidad térmica de la estructura macroporosa que

mantiene un cierto grado de orden después de tratar a 1000°C una hora. En este sentido, en la muestra moldeada con PS-HEMA después del tratamiento a 600°C durante 16 horas se observa que el crecimiento de los cristales ha dado lugar al colapso de la red porosa en algunas zonas (figura 4.31). Además, se han observado también estructuras porosas con cierto grado de orden después de tratar a 1000°C en muestras de TiO₂ y Fe₂O₃ (4) y en circonia moldeada con PS-AA con micro-nanoestructura semejante a la muestra P-TP1.2. Estos resultados indican que la estabilidad térmica de la red de macroporos depende de la nanoestructura del esqueleto cerámico y por tanto se ve afectada por la naturaleza del molde.

4.6. Conclusiones.

Los resultados expuestos acerca de la preparación y caracterización de estructuras macroporosas periódicas de óxidos metálicos y de sílice, obtenidos mediante moldeo en diferentes condiciones, nos han permitido extraer las siguientes conclusiones:

- En el proceso de síntesis, la infiltración de la disolución de precursor mediante fuerzas de capilaridad parece ser un proceso adecuado para evitar la presencia de material no moldeado.
- El grado de mineralización de los espacios interparticulares del molde se puede favorecer aumentando la concentración de precursor o limitando la velocidad de hidrólisis, mediante agentes quelantes o realizando la infiltración en atmósfera libre de humedad. Sin embargo, aún en estas condiciones la mineralización no es completa. La realización de ciclos sucesivos de infiltración no parece ser un método adecuado para favorecer la mineralización. Por el contrario, en muchas zonas de la muestra se obtiene producto no moldeado que cierra la porosidad.
- La micro-nanoestructura del esqueleto cerámico que soporta la red de poros se puede relacionar con la reactividad de los precursores y la capacidad de los átomos metálicos de expandir su coordinación con diferentes grupos dadores.
 - Los grupos carboxilato en la superficie de las partículas del molde interactúan con los precursores de titania modificando los procesos de hidrólisis y condensación y afectando por tanto a la nanoestructura del óxido y a la contracción de la red.

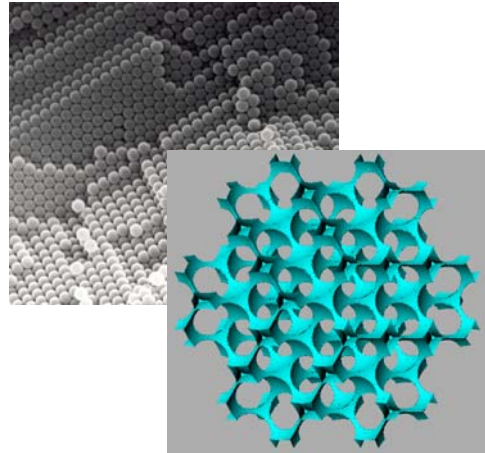
- La relación alcóxido-disolvente afecta a la estructura de la pared de forma que al aumentar la concentración se favorece la formación de núcleos de cristalización, y esto da lugar a paredes más continuas formadas por nanocristales de menor tamaño.
- La naturaleza del disolvente afecta a la nanoestructura cuando en el precursor pueden competir la formación de puentes alcoxo y enlaces con las moléculas de disolvente. Cuando se utiliza $Zr(OPr^n)_4$ como precursor de circonia y hexano como disolvente la formación de puentes alcoxo está favorecida frente a la formación de enlaces solvato. Por la estabilidad de los puentes alcoxo se reduce la velocidad de hidrólisis y esto reduce el grado de condensación y favorece la monodispersidad del producto.
- La velocidad y extensión de la hidrólisis y el grado de condensación se pueden controlar también utilizando HCl como catalizador. En las muestras preparadas en medio ácido la red cerámica está formada por cristales más pequeños y más homogéneos que cuando no se utiliza catalizador.
- La superficie de las estructuras porosas periódicas analizadas, con diámetros de macroporos de 190, 315 y 250nm es de 27, 34 y 40.6 m²/g. En estas muestras el 80% de la superficie corresponde a poros con diámetros entre aproximadamente 2-50nm en el rango de los meso-macroporos. La porosidad con diámetro más frecuente en torno a los 20nm está localizada en los nudos de la red periódica y se debe formar por la mineralización incompleta de los huecos interparticulares del molde. La proporción de mesoporos parece estar relacionada con la nanoestructura de las paredes de la red periódica de macroporos y, por tanto, debe depender en parte de la composición del molde.
- Tanto en las muestras de titania como en las de circonia las diferencias en las fases presentes, parecen estar relacionadas con las diferencias en la microestructura en función de las condiciones de síntesis. En las muestras de titania las formas anatasa y rutilo coexisten en un rango de temperaturas de 500-900°C.
- La estabilidad térmica de estas estructuras macroporosas periódicas depende de la nanoestructura del esqueleto cerámico y, por tanto, se ve afectada por las condiciones de síntesis y la naturaleza del molde. En las muestras moldeadas con PS y tratadas a 1000°C durante una hora, aunque el crecimiento y soldadura de los cristales produce

sinterización y la contracción de la red, se observa cierto grado de orden en la estructura de los macroporos.

4.7. Referencias.

- (1) Carbajo, M.C., Gómez, A., Torralvo, M.J., Enciso, E., *J. Mater. Chem.*, **12**, 2740 (2002).
- (2) Carbajo, M.C., López, C., Gómez, A., Enciso, E., Torralvo, M.J., *J. Mater. Chem.*, **13**, 2311 (2002).
- (3) Muñoz Aguado, M.J., *Tesis Doctoral*, Universidad Autónoma de Madrid (1993).
- (4) Holland, B.T., Blanford, C.F., Do, T., Stein, A., *Chem. Mater.*, **11**, 795 (1999).
- (5) Livage, J., Henry, M., Sanchez, C., *Prog. Solid St. Chem.*, **18**, 259 (1988).
- (6) Fernandes de Farias, R., *J. Colloid Interf. Sci.*, **239**, 584 (2001).
- (7) Yoldas, B.E., *J. Mater. Sci.*, **21**, 1087 (1986).
- (8) Yoldas, B.E., *J. Mater. Sci.*, **21**, 1080 (1986).
- (9) Mehrotra, R.C., *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 1 (1988).
- (10) Hüsing, N., Schubert, U., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 22 (1998).
- (11) Stein, A., *Adv. Mater.*, **13**(6), 401 (2001).
- (12) Doeuff, S., Henry, M., Sanchez, C., Livage, J., *J. Non-Cryst. Solids.*, **89**, 206 (1987).
- (13) Urlaub, R., Posset, U., Thull, R., *J. Non-Cryst. Solids.*, **265**, 276 (2000).
- (14) Burgos, M., Langlet, M., *Thin Solids Films*, **349**, 19 (1999).
- (15) Gregg, S.J., Sing, D.S.W., en "*Adsorption, Surface Area and Porosity*", Academic Press, Londres (1981), p.111.
- (16) Sing, K.S.W., *Pure Appl. Chem.*, **54**(11), 2201 (1982).
- (17) Holland, B.T., Blanford, C.F., Stein, A., *Science*, **281**, 538 (1998).
- (18) Dong, W., Bongard, H.J., Marlow, F., *Chem. Mater.*, **15**, 568 (2003).
- (19) Brinker, C.J., Scherer, G.W., en "*Sol-Gel Science*", Academic Press, New York, 1990.
- (20) Fröba, M., Muth, O., Reller, A., *Solid State Ionics*, **101-103**, 249 (1997).
- (21) Moriguchi, I., Maeda, H., Teraoka, Y., Kagawa, S., *Chem. Mater.*, **9**(4), 1050 (1997).
- (22) Sanchez, C., Livage, J., Henry, M., Babonneau, F., *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 65 (1988).
- (23) Guglielmi, M., Carturan, G., *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 16 (1988).
- (24) Urlacher, C., Marco De Lucas, C., Mugnier, J., *Synthetic Met.*, **90**, 199 (1997).

- (25) Kamiya, K., Tanimoto, K., Yoko, T., *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 402 (1986).
- (26) Chen, Y.F., Lee, C.Y., Yeng, M.Y., Chiu, H.T., *J. Cryst. Growth.*, **247**, 363 (2003).
- (27) Stein Schroden, R.C., Al-Daous, M., Sokolov, S., Melde, B.J., Lytle, J.C., Stein, A., Carbajo, M.C., Fernández, M.J., Enciso, E., *J. Mater. Chem.*, **12**, 3261 (2002).
- (28) Sasahara, K., Hyodo, T., Shimizu, Y., Egashira, M., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 1961 (2004).
- (29) Sen, T., Tiddy, G.J.T., Casci, J.L., Anderson, M.W., *Angw. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4649 (2003).
- (30) Sen, T., Tiddy, G.J.T., Casci, J.L., Anderson, M.W., *Chem. Mater.*, **16**, 1044 (2004).
- (31) Zhang, H., Banfield, J.F., *J. Mater. Chem.*, **8**(9), 2073 (1998).
- (32) Hu, Y., Tsai, H.L., Huang, C.L., *Mat. Sci. Eng. A.*, **344**, 209 (2003).
- (33) Madhusudan Reddy, K., Gopal Reddy, C.V., Manorama, S.V., *J. Solid State Chem.*, **158**, 180 (2001).
- (34) Yasir, V.A., Mohandas, P.N., Yusuff, K.K.M., *Int. J. Inorg. Mater.*, **3**, 593 (2001).
- (35) Kolen'ko, Y.V., Maximov, V.D., Garshev, A.V., Meskin, P.E., Oleynikov, N.N., Churagulov, B.R., *Chem. Phys. Lett.*, **388**, 411 (2004).
- (36) Gablenz, S., Völtzke, D., Abicht, H.P., Neumann-Zdralik, J., *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 537 (1998).
- (37) Kumar, K.P., Keizer, K., Burggraaf, A.J., Okubo, T., Nagamoto, H., Morooka, S., *Nature*, **358**, 48 (1992).
- (38) Ha, P.S., Youn, H.J., Jung, H.S., Hong, K.S., Park, Y.H., Ko, K.H., *J. Colloid Interf. Sci.*, **223**, 16 (2000).
- (39) Martínez, E., *Proyecto Fin de Carrera*, Universidad Complutense de Madrid, Junio 2003.



5. Conclusiones generales

En esta memoria se presentan los resultados obtenidos en la preparación y caracterización de materiales macroporosos periódicos moldeados con ópalos de látex. Se han preparado y caracterizado partículas de látex monodispersas, con tamaños entre 280-800nm y de diferente composición. A partir de las suspensiones de partículas, mediante diferentes procedimientos, se han obtenido ordenamientos que se han utilizado como moldes en la preparación de sólidos macroporosos periódicos. Los materiales porosos se han caracterizado, y se ha estudiado la influencia de la composición del molde y de las condiciones de síntesis en la micro-nanoestructura de la red de macroporos y en su estabilidad térmica.

Las conclusiones que se han podido deducir del conjunto de resultados expuestos se resumen en los siguientes puntos:

- Las diferencias encontradas en el comportamiento de las partículas de látex, en lo que se refiere a su facilidad de auto-ordenamiento, se pueden relacionar con la diferencia en la fuerza de repulsión de corto alcance entre partículas debida a la carga superficial y a la capa de hidratación. En este sentido, por cualquiera de los procedimientos empleados los empaquetamientos de partículas de PS presentan más bajo grado de orden.
- Las características de la micro-nanoestructura de los óxidos macroporos periódicos se pueden relacionar con la reactividad y concentración de los precursores, naturaleza del disolvente y el carácter dador de los grupos superficiales de las partículas que forman el molde.
- En estos materiales, la ausencia de microporosidad, la interconectividad en la red de macroporos y la porosidad de la pared en el rango nanométrico les puede hacer potencialmente útiles en aplicaciones que requieran la difusión de reactivos en la estructura y un máximo de superficie accesible.
- La estabilidad térmica de las estructuras macroporosas depende de la nanoestructura de la pared de la red de macroporosos y se ve afectada por tanto por las condiciones de síntesis y por la naturaleza del molde.