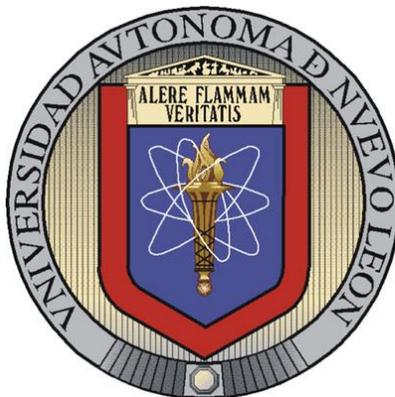


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE 3C-SiC POR MEDIO DE
UNA SÍNTESIS SOL-GEL ASISTIDA POR MICROONDAS

PRESENTA

ING. KARINA ARACELI CABRIALES GÓMEZ

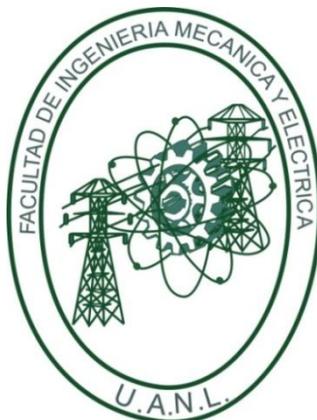
TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

AGOSTO DE 2010

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE 3C-SiC POR MEDIO DE
UNA SÍNTESIS SOL-GEL ASISTIDA POR MICROONDAS

PRESENTA

ING. KARINA ARACELI CABRIALES GÓMEZ

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

AGOSTO DE 2010

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Obtención de nanopartículas de 3C-SiC por medio de una síntesis sol-gel asistida por microondas” realizada por la Ing. Karina Araceli Cabriaes Gómez, con matrícula 1202505, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis

Asesor

Dr. Juan Antonio Aguilar Garib

Revisor

Dra. Ma. Idalia del Consuelo
Gómez de la Fuente

Revisor

Dr. Marco Antonio Garza
Navarro

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera
División de Estudios de Posgrado

DEDICATORIA

Dedico este trabajo con mucho amor y orgullo a mis primeros maestros en la vida: **mi familia**.

A mis padres

Sr. Carlos Cabriales y Sra. Araceli Gómez, formadores de mi espíritu, sediento de conocimiento; guías fundamentales en el camino de mi vida y fuertes pilares que me han sostenido en momentos de angustia y desesperanza.

A mis hermanos

Roberto Carlos, Juan Manuel e Israel; fuentes inagotables de ingenio y sabiduría, y que humildemente me han compartido en todo momento.

A Ellos dedico esta obra en compensación del tiempo y atención que por ella no les he debidamente proporcionado.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por brindarme la oportunidad de llegar a ser una Maestra en Ciencias.

A mi *Alma Mater*, la Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, y al Doctorado de Ingeniería en Materiales, DIMAT, de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, FIME, por su enorme apoyo en la realización de este trabajo.

Al Dr. Juan Antonio Aguilar Garib, mi apreciado asesor, el cual llevó a cabo el trabajo de consejero en mi paso por la maestría, pero que también ha sido formador constante en mi camino hacia la superación, convirtiéndome no solo en mejor investigadora sino también en mejor persona; y en el cual he encontrado a un valioso amigo que se ha establecido como un principio fundamental de mi vida científica.

A los profesores del DIMAT, los cuales generosamente han compartido sus conocimientos, tiempo y atención para beneficio de mi desarrollo personal. En especial a: Dr. Moisés Hinojosa, Dr. Ubaldo Ortiz, Dr. Virgilio González, Dra. Ana Ma. Guzmán, Dra. Ana Ma. Arato, Dra. Bindu Krishnan, Dr. Sadasivan Shaji, Dr. Marco A. Garza, Dra. Selene Sepúlveda y Dra. Sofía Vázquez y Dra. María Idalia Gómez.

A mis amigos del DIMAT, que sin ellos, mi paso por la maestría quizá hubiera sido mucho más provechosa pero menos intensa y feliz. Agradezco especialmente a: mis amigas y compañeras del equipo de “las 4 fantásticas” Gabriela González, Paola Gómez y Dana Aguirre; al “Red Team”: Yaneth Bedolla, Geo Contreras, Edgar Ortiz e Hilario García; a Grisel García e Isabel

Mendivil y a mis “hermanos de ciencia”: Erika Márquez, Roberto Benavides, Jaime “Jimmy” Valadez y “duży brat” Javier Ortega.

A mis demás amigos, ajenos al DIMAT, los cuales han tenido que soportar mis ratos de locura pero que siempre me han apoyado para seguir creciendo más como persona a pesar de no haber tenido tiempo suficiente para ellos estos últimos años; amigos desde mi más tierna infancia hasta el actual club de conversación al que asisto, a los cuales no les cuento de otra cosa más que de ésta obra.

A Sr. Juan Aldama Rivera, Sr. Miguel Ángel “Don Mike” Eguía, Sr. Tomás Briones, Sr. José Luis Hernández entre otros de FCQ, que sin tener obligación, me brindaron su apoyo incondicional y su amistad en todo momento.

A muchas otras maravillosas personas que me he topado en mi vida, que por cuestión de espacio u olvido no he mencionado en esta obra, pero que han ayudado directa o indirectamente a la creación de la misma.

A Dios por haberme dado la vida.

El misterio es la cosa más bonita que podemos experimentar. Es la fuente de toda arte y ciencia verdaderas.

Albert Einstein

TABLA DE CONTENIDO

<i>DEDICATORIA</i>	<i>i</i>
<i>AGRADECIMIENTOS</i>	<i>ii</i>
<i>TABLA DE CONTENIDO</i>	<i>v</i>
<i>RESUMEN</i>	<i>vii</i>
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	4
EL PROCESO SOL-GEL	4
Introducción	4
Preparación de un material por medio de sol-gel	7
INGENIERÍA DE MICROONDAS	11
Introducción	11
Ondas electromagnéticas	12
Las microondas	13
Calentamiento mediante microondas	15
Susceptores	22
EL CARBURO DE SILICIO	23
Introducción	23
Estructuras del SiC: polimorfismo y politipismo	25
Formación y transformaciones de politipos	29
SÍNTESIS DE SiC	29
HIPÓTESIS	32
OBJETIVO	32
CAPÍTULO II. EXPERIMENTACIÓN	33

INTRODUCCIÓN	33
REACTIVOS Y EQUIPOS	34
Precusores de silicio y carbono	34
Solventes	35
Catalizadores	36
Atmósfera	36
Microondas	36
Susceptores	38
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	40
Procedimiento para la obtención de los geles	41
Procedimiento para la pirólisis de los geles	45
<i>CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	46
INTRODUCCIÓN	46
PRODUCTO DEL PRECURSOR PhMEOS	47
DRX	47
HR-TEM	48
PRODUCTO DEL PRECURSOR TEOS	53
DRX	53
HR-TEM	54
<i>CAPÍTULO IV. CONCLUSIÓN</i>	57
<i>REFERENCIAS</i>	<i>ix</i>
<i>ÍNDICE DE FIGURAS</i>	<i>xv</i>
<i>ÍNDICE DE TABLAS</i>	<i>xvii</i>
<i>ÍNDICE</i>	<i>xviii</i>

RESUMEN

Este trabajo se centra en la síntesis y elaboración de nanopartículas de carburo de silicio cúbico, β -SiC. Este material es de gran importancia debido a sus sobresalientes propiedades mecánicas y estabilidad térmica, por lo que sus nanopartículas son ideales para aplicaciones en que se busca el reforzamiento y mejora de materiales compuestos.

Las nanopartículas de β -SiC fueron sintetizadas mediante dos procesos de sol-gel:

- uno convencional, en el cual se utilizaron dos precursores, que fueron la fuente de silicio y carbono para la síntesis;
- y uno modificado, en el cual se utilizó solo un precursor que aportó tanto silicio como carbono.

El gel obtenido de estos procesos fue pirolizado en un horno de microondas en presencia de una atmósfera de nitrógeno. Ya que el material resultante de la síntesis no es absorbente de microondas, se colocó un suscepto de α -SiC, a fin de que éste transmitiera, inicialmente, la energía a la muestra mediante conducción térmica.

Mediante imágenes de HR-TEM se pudo constatar la formación de nanopartículas de aproximadamente 5 nm y se determinó que su arreglo

corresponde al β -SiC, lo que fue corroborado por medio del uso de difracción de rayos X, donde se observan las señales características del β -SiC, además de obtener también las señales del grafito. Esto sugiere la presencia de carbono libre en las muestras, lo cual confirmó que este elemento provino del mismo gel obtenido del proceso químico, al no haber alguna otra fuente de carbono presente.

INTRODUCCIÓN

Durante décadas se ha hablado de una inminente crisis energética y aún así la mayoría de los procesos industriales siguen basados en combustibles fósiles. Aunque la tecnología siguió avanzando a pasos firmes, lo hizo en terrenos sinuosos, y ahora ésta debe de correr contra reloj intentando enmendar los errores pasados mientras que al mismo tiempo encuentra nuevas alternativas de seguir evolucionando. La solución al problema es clara: no se puede seguir dependiendo de los combustibles fósiles como fuente de energía, ya que no es sostenible, pero eso genera una enorme interrogante: Si no se puede hacer uso de combustibles fósiles, ¿Cuál es la alternativa? ¿La energía eólica? ¿La geotérmica? ¿La solar? y a su vez esta información lleva a otra interrogante, mas grave y sombría que la anterior: ¿Se pueden, tecnológicamente hablando, abandonar los procesos basados en combustibles fósiles y convertirlos a procesos energéticos pseudorenovables y eficientes?

Las celdas solares, turbinas geotérmicas y eólicas, y la energía nuclear, tienen en común que producen energía eléctrica. No obstante, pocos son los procesos industriales que basan su consumo energético en energía eléctrica.

Una vez aceptado el hecho de que, cualquier fuente de energía que se desee utilizar en el futuro converge en la eléctrica, se debe solucionar el problema de transformar los procesos actuales, basados en combustibles fósiles,

a procesos eléctricos, y si no es posible transformarlos, será necesario el completo rediseño del mismo.

La producción y uso de nanopartículas es cada vez más extensa y en este momento los investigadores buscan nuevos métodos para producirlas de manera eficiente y confiable. Dado que los métodos están en etapa de creación, ésta es una buena oportunidad para diseñar de origen un método cuyo suministro energético sea eléctrico, tal como las microondas, haciendo a la vez viable su desarrollo a la par de las fuentes de energía alternas a los combustibles fósiles.

La ingeniería de microondas como fuente de calentamiento, se ha desarrollado principalmente en el área de procesado de alimentos debido a que los alimentos presentan una de las moléculas más sensibles al campo electromagnético generado por el microondas: el agua.

Sin embargo, ante la desalentadora perspectiva de los combustibles fósiles y de la baja eficiencia en hornos eléctricos y celdas solares, las cuales se encuentran en proceso de investigación, se ha generalizado el interés en la utilización de la energía de microondas para el procesamiento de otros materiales, abriéndose paso en el mundo de la investigación de materiales.

Mientras que en el calentamiento convencional es necesario calentar todo un horno para alcanzar las máximas temperaturas, al aplicar microondas es posible calentar exclusivamente el material que se desea procesar, por lo que el aprovechamiento de la energía sería mayor.

Uno de estos materiales que requieren condiciones de alta temperatura y presión, además de tiempos prolongados de reacción, es el carburo de silicio. Es un material cerámico de gran importancia tecnológica debido a su combinación

de propiedades físico-químicas. Las propiedades de este material cerámico hacen que sea especialmente adecuado para aplicaciones estructurales. El proceso convencional requiere de temperaturas por encima de 2000 °C durante 42 horas en algunos casos, además de obtener un material bastante heterogéneo en su estructura cristalina.

Se ha planeado un método para la obtención de nanopartículas del politipo 3C-SiC (β -SiC), donde se presente mayor homogeneidad y a su vez, pueda ser fácil y económico.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

EL PROCESO SOL-GEL

Introducción

El proceso sol-gel fue descrito por primera vez por el químico Ebelmen a mediados del siglo XIX.

“Bajo la acción de una atmósfera húmeda, un éter sílico se transforma progresivamente en una masa sólida y transparente que no es otra que la sílice comparable al cristal de roca más límpido” [1]

En estas líneas Ebelmen se refiere, por lo tanto, a un método a baja temperatura que utiliza los precursores químicos para producir cerámicos y vidrios con una pureza mayor y una mejor homogeneidad que los producidos convencionalmente a altas temperaturas. La primera patente fue ingresada en 1939 por la fabricación de retrovisores de la sociedad Schott-Glaswerke, y en 1981 se llevó a cabo la primera conferencia internacional sobre vidrios y cerámica por sol-gel, organizada por los profesores Gottardi, Scholze y Zarzycki.

Una propiedad atrayente del proceso sol-gel reside, por lo tanto, en la posibilidad de producir compuestos que no pueden ser obtenidos con los métodos convencionales. Otra ventaja es la homogeneidad de la solución que se

mantiene en el producto final, a menudo a nivel molecular o nanométrico, confiriéndole al producto características específicas. [1]

Los materiales resultantes del proceso sol-gel se encuentran en principalmente cuatro actividades industriales (véase fig. 1): las aplicaciones químicas, que incluyen las síntesis de catalizadores y de membranas; las aplicaciones ópticas, que incluyen los revestimientos oftálmicos y la síntesis de fibras ópticas; las aplicaciones bioquímicas, que comprenden la formulación de medicamentos, el desarrollo de nuevos tratamientos, las formulaciones cosméticas y los tejidos óseos artificiales; las aplicaciones de estructura para la fabricación de vidrios, de cerámica, de aislantes, de materiales refractarios y compósitos, de fibras, de abrasivos y de revestimientos, representando la mayoría de las aplicaciones en el mundo.

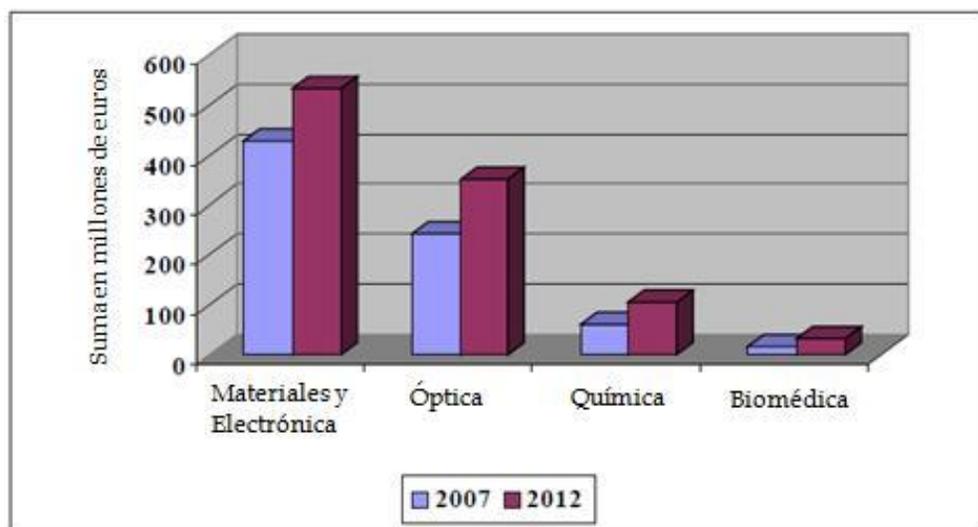


Figura 1 - Inversión estimada (por mercado) de la técnica sol-gel para los años 2007 y 2012. [1]

El término sol-gel corresponde a la abreviación de “solución-gelificación”. Un “sol” es una suspensión coloidal de oligómeros, esto quiere

decir que las partículas que lo componen presentan un diámetro de algunos nanómetros solamente. El “sol” puede evolucionar, por medio de reacciones químicas, a una red de alta viscosidad llamada “gel”. El principio del proceso sol-gel es entonces el siguiente: una solución conteniendo los precursores en fase líquida se transforma en una sólida mediante las reacciones químicas de hidrólisis y subsecuente condensación, casi siempre a temperatura ambiente (de aquí el uso del término “química suave” para referirse al proceso sol-gel). Este método permite la elaboración de una gran variedad de óxidos de diferentes configuraciones como la de los monolitos, películas delgadas, fibras, polvos entre otros (véase fig. 2). Esta gran diversidad, tanto de materiales como de la forma, vuelve a este procedimiento muy atractivo en campos como la óptica, la electrónica, los biomateriales, los sensores, los soportes de separación en cromatografía. Más aún, presenta la ventaja de poder conducir a materiales más puros o dopados según la aplicación sugerida.

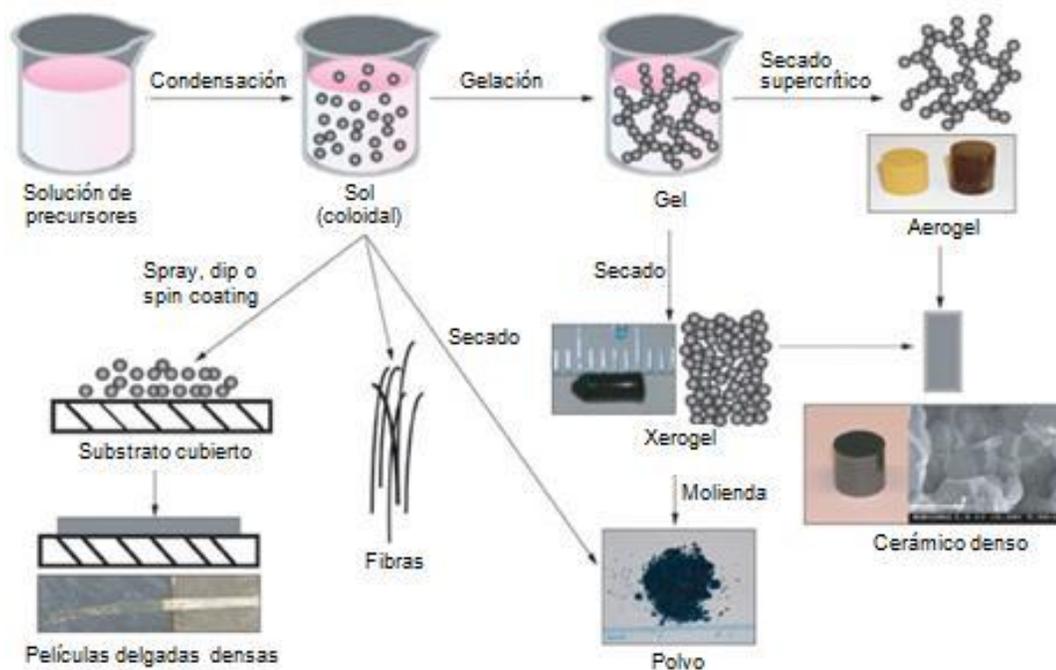


Figura 2 - Proceso sol-gel. [2]

Preparación de un material por medio de sol-gel

Como se mencionó anteriormente, para la preparación de un material por medio del proceso sol-gel se requiere mezclar los constituyentes o precursores en una fase líquida, hasta obtener una disolución homogénea. Esta disolución se somete a un proceso de polimerización y gelificación, después de la cual el gel se transforma en compuesto deseado mediante un tratamiento térmico, eliminando componentes volátiles e incrementando la densidad del material. [3]

Un procedimiento sol-gel típico parte del reactivo más importante, el cual es un organometálico hidrolizable conocido como alcóxido metálico $M(OR)_x$, donde M es un metal del grupo IV y OR es un grupo alcoxilo, en el que R es un radical hidrocarbonado. En el proceso sol-gel, el sistema modelo es la sílice y de los alcóxidos de silicio disponibles, el tetraetoxysilano, TEOS, es el más usado.

Los otros dos reactivos necesarios para que se lleve a cabo el proceso sol-gel son: agua, para la hidrólisis del precursor; y un solvente, normalmente un alcohol u otros solventes orgánicos, el cual es miscible tanto en el alcóxido como en el agua y ayuda a formar la solución para que se lleve a cabo la hidrólisis.

La estructura final del gel y sus propiedades dependen de las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores. Solo algunas características podrán ser modificadas en el curso de las etapas siguientes. La rapidez de reacción de la hidrólisis y de la condensación depende de varios parámetros, los cuales se habrán de tener en cuenta en el momento de la ejecución del procedimiento:

1. La temperatura: Es el primer parámetro a considerar, que interviene en toda la reacción química. En este caso, es una influencia sobre la rapidez de hidrólisis y condensación en la preparación del sol, entre más elevada sea la temperatura, más rápidas son las reacciones.
2. El tipo y la concentración en alcóxidos: la elección se hace en función de la reactividad del alcóxido y el tipo de muestra que se desea elaborar.
3. El solvente: los alcóxidos no son en general miscibles en agua. Es necesario mezclar precursores y el agua en un solvente común. Por lo tanto, es preferible utilizar como solvente el alcohol correspondiente al grupo funcional -OR del alcóxido, a fin de evitar eventuales reacciones entre los diferentes compuestos susceptibles de modificar las cinéticas de reacción.
4. El pH del sol (catalizadores): el pH juega un papel importante en la evolución de las reacciones y la morfología que toman las cadenas poliméricas: los iones H_3O^+ y OH^- influyen de manera diferente sobre los dos tipos de reacción (véase fig. 3). Los cationes H_3O^+ (véase fig. 4), atraídos por el oxígeno, facilitan la sustitución de los grupos -OR, favoreciendo la hidrólisis y la formación de fibras longitudinales; mientras que los aniones OH^- (véase fig. 5) atraídos por el metal electronegativo, favorecen la formación de enlaces M-O-M y se incrementa la condensación, lo que provoca que las fibras se agrupan en forma esférica.

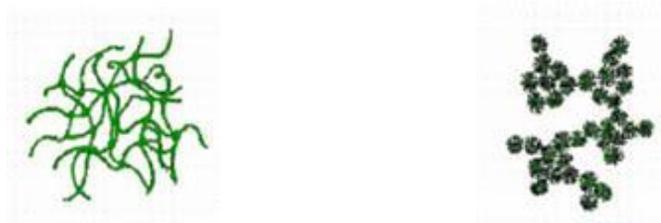


Figura 3 - Posibles arreglos de las cadenas poliméricas según el pH del sol: una catálisis ácida (izquierda) y una catálisis básica (derecha).

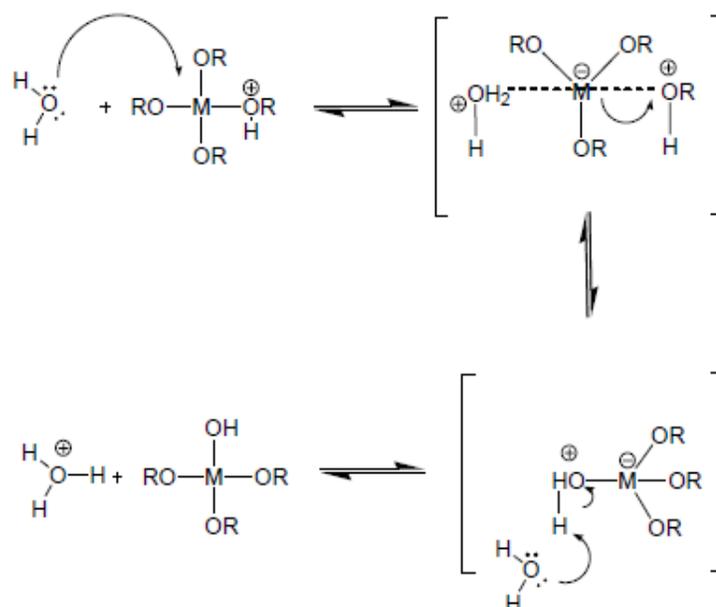


Figura 4 - Mecanismo de hidrólisis para una catálisis ácida de alcóxidos metálicos.

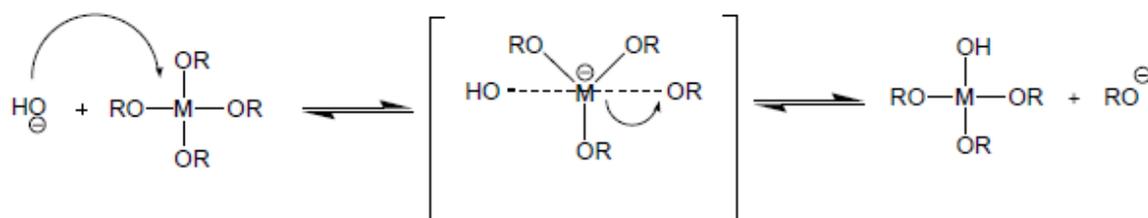


Figura 5 - Mecanismo de hidrólisis para una catálisis básica de alcóxidos metálicos $M(\text{OR})_n$.

En resumen, el proceso sol-gel se presenta en cuatro etapas fundamentales [4]:

- Preparación del sol: Existen dos vías básicas para obtener los soles. En los sistemas acuosos se utilizan como precursores óxidos, hidróxidos y sales tanto orgánicas como inorgánicas, estos compuestos se dispersan o se disuelven en agua. Los sistemas orgánicos se obtienen a partir de compuestos organometálicos disueltos en un solvente orgánico. Durante esta etapa se desarrollan reacciones de hidrólisis de los alcóxidos metálicos con el agua, formándose hidróxidos metálicos. A su vez, los hidróxidos metálicos se combinan para producir óxidos metálicos, liberando además una molécula de agua o de alcohol, razón por la cual, esta segunda reacción recibe el nombre de condensación. Estas dos reacciones engloban los mecanismos químicos de transformación del proceso, donde la hidrólisis corresponde a la reacción de activación y la condensación-polimerización que es una etapa de entrecruzamiento de cadenas.
- Gelificación: Las reacciones de hidrólisis y condensación del proceso anterior conducen a la formación de agregados de partículas extremadamente pequeñas, que se enlazan hasta formar un agregado único denominado gel.
- Envejecimiento: Luego de la gelificación el sistema continúa reaccionando, produciendo cambios químicos y nanoestructurales como:
 - 1) Polimerización: se aumenta la interconexión del esqueleto sólido, aumentando así la densidad y la resistencia mecánica del sólido.
 - 2) Sinéresis: es la contracción del esqueleto sólido de gel, acompañada de la expulsión de la fase líquida contenida en los poros.

- 3) Crecimiento: este proceso se debe a la disolución y precipitación producida por la diferencia de solubilidad entre las partículas.
 - 4) Cambios de fase: en todo el proceso de envejecimiento pueden ocurrir otros cambios de fase además de la sinéresis, por ejemplo, la fase líquida se puede dividir en dos, también puede ocurrir una cristalización.
- Secado y Tratamiento Térmico: El secado de la fase líquida constituye la mayor parte del volumen del gel húmedo y cuando ésta se evapora se observa una contracción acompañada de endurecimiento del gel.

INGENIERÍA DE MICROONDAS

Introducción

La ciencia y el estudio de la electricidad y del magnetismo tienen sus raíces en la observación. Sin embargo, estas dos ciencias se desarrollaron separadamente hasta 1820, cuando Hans Christian Oersted observó una conexión entre ellas, al saber, que una corriente *eléctrica* en un alambre, puede afectar la aguja de una brújula.

Esta nueva ciencia llamada *electromagnetismo* fue desarrollada ampliamente por muchos investigadores, entre ellos Michael Faraday y James Clerk Maxwell, el cual expresó las leyes del electromagnetismo esencialmente en la forma en que las conocemos actualmente, las ecuaciones de Maxwell. Maxwell dedujo que la luz es de naturaleza electromagnética y que su rapidez se puede determinar haciendo medidas eléctricas y magnéticas únicamente. ^[5]

Ondas electromagnéticas

Una onda electromagnética es una onda transversal en la que los vectores campo eléctrico \mathbf{E} y campo magnético \mathbf{H} que se propagan oscilan sinusoidalmente formando ángulos rectos con la dirección de propagación, y en la que el campo magnético es siempre perpendicular al campo eléctrico en cualquier punto de la onda (véase fig. 6).

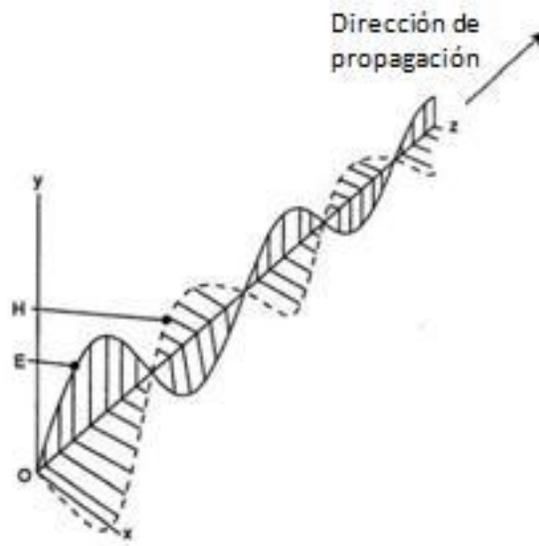


Figura 6 - Onda Electromagnética. [6]

Las ondas electromagnéticas no tienen límites inherentes, ni superior ni inferior, por lo que cuando se representa el espectro electromagnético, la escala muestra los extremos abiertos; esta escala se traza de tal manera que cada marca represente un cambio en la longitud de onda y correspondientemente en frecuencia, en un factor de diez (véase fig. 7). No existen huecos en el espectro electromagnético y todas las ondas sin importar donde se encuentren en el espectro, se mueven en el espacio libre con la misma rapidez que la velocidad de la luz.

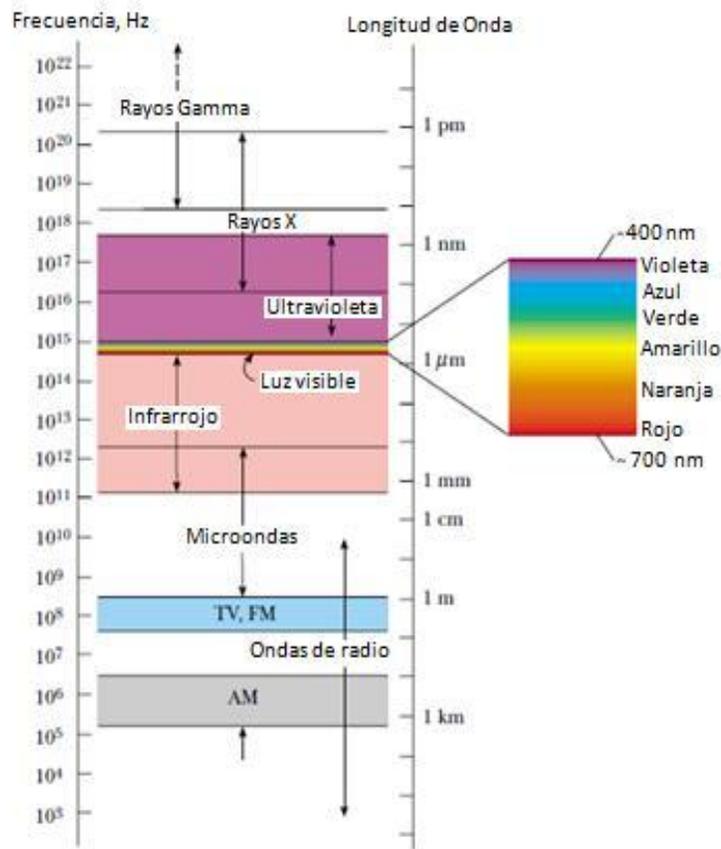


Figura 7 - Espectro electromagnético. [7]

Las microondas

El intervalo de frecuencias de las microondas va desde 10^9 Hz hasta 3×10^{11} Hz y las correspondientes longitudes de onda desde 30 cm hasta 1 mm. Un amplio rango de estas ondas atraviesa la atmósfera sin problemas, por lo que las microondas se utilizan en sistemas de comunicaciones como el radar y en la radioastronomía; los átomos de hidrógeno emiten radiación microondas de 21 cm en una frecuencia de 1420 MHz, y la emisión de este tipo permite cartografiar la distribución de hidrógeno en el universo. Los hornos de microondas también utilizan radiación de este tipo, con una longitud de onda

de 12.2 cm, para calentar alimentos. La energía de los fotones de microondas va desde 4×10^{-5} eV hasta 10^{-3} eV.

A pesar de esta definición, se utiliza el término microondas de forma coloquial para referirse a las ondas electromagnéticas que comprenden una frecuencia de entre 300 MHz y 300 GHz con longitudes de onda comprendidas entre 1 m y 1 mm.

Inicialmente utilizada con fines militares durante la Segunda Guerra Mundial para la creación del RADAR (*Radio Detection And Ranging*), pronto se descubrió que sus aplicaciones podrían ir más allá de lo planeado, hasta su actual expansión en casi todos los aspectos cotidianos de la vida, desde los teléfonos móviles y hornos de microondas de cocina, hasta procesado industrial de comida, producción de compósitos como materiales de construcción, química “verde”, aplicaciones médicas e instalación de infraestructura, como GPS y Galileo, por mencionar a algunas. [8]

El calentamiento por microondas o calentamiento dieléctrico, es una alternativa al calentamiento por conducción/convección convencional, que permite aprovechar las propiedades de algunos compuestos de absorber la energía electromagnética y transformarla en calor [9]. En la figura 8 se puede observar gráficamente la interacción entre las microondas y materiales con diferentes grados de absorción.

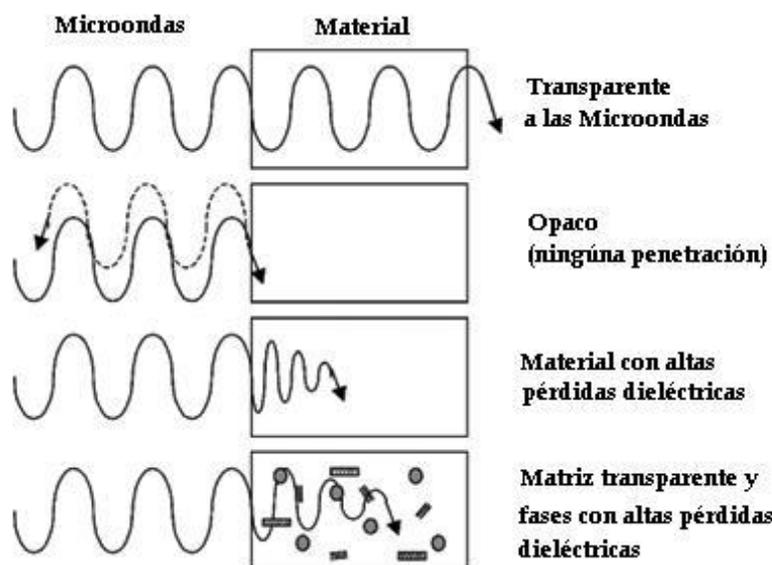


Figura 8 - Interacción de microondas con diferentes materiales. [10]

Calentamiento mediante microondas

Los átomos y moléculas en materiales dieléctricos son macroscópicamente neutrales, donde cargas negativas y positivas no viajan libremente. Sin embargo, cuando un campo externo es aplicado, los enlaces se deforman ligeramente creando dipolos eléctricos. El desplazamiento de corto rango de la carga emerge como un fenómeno de polarización. Los conductores, por otro lado, contienen cargas libres, las cuales se mueven a la superficie cuando se exponen a un campo eléctrico externo. Mientras que algunos materiales pueden ser considerados como conductores ideales como la plata, el cobre y el oro, o aislantes ideales como el cuarzo, muchos materiales dieléctricos pueden generar calor por medio de la polarización o por medio de la pérdida por conducción.

La contribución de cada mecanismo de pérdida depende fuertemente de la frecuencia de operación y temperatura. Las pérdidas por conducción son importantes a bajas frecuencias, puesto que el tiempo respuesta para transportarlas en dirección del campo es inversamente proporcional a la frecuencia. Al incrementar la temperatura, la probabilidad de las colisiones de los electrones libres se incrementa, obstaculizando el movimiento a los electrones a largo rango y perdiendo conducción. [11]

Hay cuatro posibles mecanismos de polarización en un dieléctrico: (véase fig. 9)

- 1) Polarización espacial de carga (también llamada como interfacial o polarización de Maxwell-Wagner). Ocurre cuando electrones libres son restringidos por obstáculos, tales como límites de granos. La acumulación de electrones en los límites internos causa polarización debido a la separación de las cargas. Esta es una respuesta de baja frecuencia y es un mecanismo fundamental en semiconductores.
- 2) Alineamiento dipolar (también conocida como molecular). Es el modo de polarización dominante en el procesado de microondas de dieléctricos. La rotación dipolar de moléculas está acompañado por "fricción" intermolecular, resultando en generación de calor. La alta polaridad del agua, se debe a su configuración altamente asimétrica, haciéndola un material ideal para el calentamiento por microondas.
- 3) Polarización atómica (o iónica). Solamente ocurre en materiales que son iónicos. Un campo eléctrico actúa desplazando los cationes en una dirección y los aniones en la opuesta, lo cual origina un momento dipolar neto.
- 4) Polarización electrónica. Cuando un campo eléctrico es aplicado a un átomo, hay un desplazamiento de los electrones en relación con el

núcleo. Los electrones se concentrarán en un lado del núcleo y el átomo actuará como un dipolo temporalmente inducido; este efecto ocurre en todos los materiales. [12]

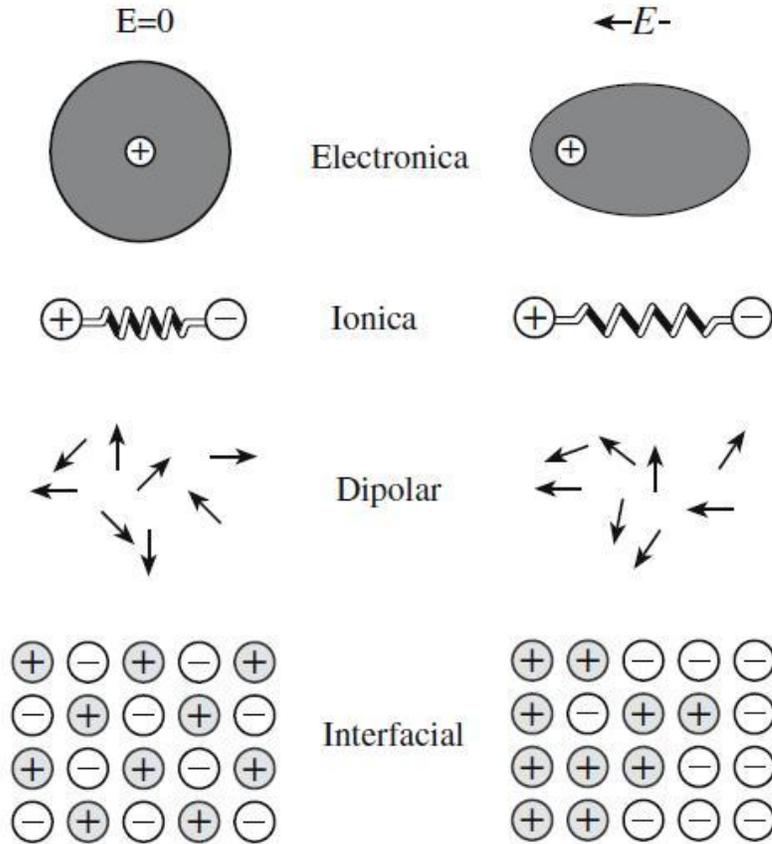


Figura 9 - Ilustración de los diferentes mecanismos de polarización en un sólido. [13]

Para conocer la distribución del campo electromagnético en el espacio se hace uso de las ecuaciones de Maxwell; sin embargo, se ven limitadas al describir únicamente la forma en que se propagan las ondas en un medio continuo. Para poder cuantificar la interacción del campo con la materia se emplea la ecuación:

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta E^2 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde P= Potencia absorbida

f = Frecuencia

ϵ_0 = Permitividad del vacío (8.85×10^{-12} F/m)

ϵ_r = Permitividad relativa, también llamada constante dieléctrica

$\tan \delta$ = Factor de pérdida

E = Magnitud del campo eléctrico

Esta ecuación describe el calentamiento volumétrico que causaría un campo homogéneo de microondas en un material isotrópico e infinito, lo cual constituye evidentemente un caso ideal. Cuando la aplicación de las microondas se hace fuera de este caso ideal, es cuando aparecen una serie de fenómenos cinético-termodinámicos aparentemente exclusivos de las microondas, que han convertido la descripción de la interacción de las microondas con los materiales en un reto donde es común encontrarse con explicaciones fantásticas sobre “los efectos microondas”. [14-16]

La interacción microondas-materia tiene dos aspectos que se confunden frecuentemente ya que, como se mencionó anteriormente, aún no está bien definida. Estos aspectos son:

- Los mecanismos físicos de absorción de microondas: Se refieren exclusivamente a la explicación física y conceptual del porqué los materiales se calientan con las microondas. Estos mecanismos deben hacer referencia a leyes físicas aceptadas y poder predecir

cualitativamente los resultados de cualquier experimento, aún los imaginarios.

- Los fenómenos derivados de la absorción de microondas: Los fenómenos cinético-termodinámicos se refieren a las condiciones en las cuales se llevan a cabo las reacciones en presencia de las microondas, en donde frecuentemente los investigadores plantean la posibilidad de que existan rutas cinéticas diferentes a las conocidas o que se presenten condiciones termodinámicas que favorezcan reacciones que son atribuibles exclusivamente a las microondas.

Cuando la ecuación 1 se sale de la descripción ideal sobre el calentamiento volumétrico causada por las microondas, no deja claros los fundamentos físicos que permitan entender las razones por las que los materiales absorben microondas. Para entender estas razones o mecanismos de absorción se han planteado algunas teorías, sin embargo normalmente se hace referencias a casos específicos y no es posible extrapolar los resultados.

Algunas de estas teorías se plantean a continuación.

- Rotación dipolar: Ésta es una de las teorías más utilizadas para explicar el calentamiento de los materiales y consiste en la interacción dipolo-campo eléctrico. Esta teoría consiste en extrapolar los fenómenos que se observan en frecuencias más bajas, como la radiofrecuencia, en donde el campo eléctrico alternante es capaz de generar un momento de rotación a las moléculas. Dentro de este mecanismo se consideran los efectos por pérdidas dieléctricas, que corresponden a un desacoplamiento entre el campo eléctrico aplicado y la respuesta en el material. Un ejemplo clásico de éste mecanismo es el calentamiento del agua, en donde el dipolo formado por el oxígeno y los hidrógenos, al girar por el estímulo del

campo electromagnético, son los responsables directos del calentamiento. A partir de esta teoría, se trata de explicar el calentamiento de materiales poliméricos con dipolos permanentes. Una extensión de esta teoría se utiliza con frecuencia para explicar el calentamiento de materiales cerámicos, cuyos dipolos se encuentran formados por los pares ion-vacancia y pares ion-ion. El problema fundamental de esta teoría es que no es capaz de predecir cualitativa ni cuantitativamente las características de absorción de microondas para todos los materiales.

- Calentamiento resistivo: El mecanismo planteado en el punto anterior toma en cuenta solo el efecto que tiene un campo electromagnético fluctuante en un material con pérdidas dieléctricas. Sin embargo en un material conductor el campo eléctrico estático puede desplazar las cargas que se encuentren libres. Si el campo eléctrico es muy intenso, el flujo de corriente puede producir calentamiento en el material. A este tipo de calentamiento se le conoce como efecto Joule, éste se descarta como un posible mecanismo en la literatura, ya que la mayoría de los materiales son no-conductores (por lo que no habrá desplazamiento de cargas); y en los materiales conductores, las microondas tienen una profundidad de penetración muy pequeña. Hay casos específicos en los que se ha planteado que este mecanismo tiene un papel importante, como en el calentamiento de grafito, donde al aumentar la relación de área/masa expuesta a las microondas se incrementa la rapidez de calentamiento

Las dos teorías antes mencionadas sólo describen la absorción de forma global explicada mediante conceptos clásicos. Sin embargo, hay efectos que varios autores les confieren a las microondas ^[15,17,18] que no necesariamente se encuentran relacionados con los mecanismos de absorción propuestos. Estos efectos se refieren a los fenómenos cinético-termodinámicos derivados de la

exposición de los materiales al campo de microondas, y hacen referencia a las diferencias que existen entre los resultados de un proceso convencional y otro con microondas. La descripción de los fenómenos cinético-termodinámicos, aparentemente exclusivos de las microondas, ha sido tan extensamente descrita que tienen el sobrenombre de “efectos microondas”. Algunos de estos fenómenos reconocidos son [14]:

- Catálisis de reacciones: Este fenómeno se refiere a la formación de compuestos que normalmente no se presentan en el procesamiento convencional o la aparente reacción mejorada bajo la influencia de microondas. La mayoría de las reacciones que presentan este fenómeno son reacciones en solución líquida. Se propone que las microondas son catalizadoras debido a:
 - ❖ Modificación de la energía de activación: Éste es uno de los “efectos microondas” más citados, donde para explicar los resultados obtenidos se plantea una modificación en la energía de activación de procesos como la difusión y las reacciones químicas.
 - ❖ Difusión mejorada: Algunos experimentos plantean la posibilidad de que la difusión se modifique, inclusive que se favorezca en el sentido de aplicación de microondas. Los autores muestran información que parece indicar que la difusión es diferente en presencia de microondas.
- Efectos ponderomotivos: Se ha planteado que la frecuencia de microondas puede interactuar con algunos armónicos de la estructura cristalina e interferir con el patrón vibracional.
- Calentamiento anisotérmico: Roy *et al.* [17] sugieren la posibilidad de que el calentamiento anisotérmico debido a la presencia de dos especies atómicas distintas en un mismo material puede dar lugar a fenómenos “cinético-termodinámicos desconocidos”, pero que contribuyan al “efecto

microondas". Algunas de las especies atómicas que se han mencionados son el hierro e itrio.

Susceptores

Cuando se requiere calentar materiales cerámicos empleando microondas, el intervalo de temperatura en el que se requiere que los materiales absorban energía puede ser hasta de 2000 °C. Las propiedades dieléctricas no se mantienen constantes en tan amplios intervalos de temperatura, inclusive las propiedades de absorción pueden disminuir tanto, que las pérdidas de calor se equilibren con la energía absorbida por microondas y aparentemente los materiales dejan de absorberlas. En estos casos, si es necesario seguir calentando, se asiste al material con susceptores de calentamiento.

Los susceptores de calentamiento para microondas son materiales cuyas propiedades dieléctricas son tales que permiten calentar a otros materiales en el intervalo de temperaturas en los que éstos no son fuertemente absorbedores de microondas (véase tabla 1).

Algunos de los criterios para la selección de susceptores de microondas son ^[10]:

- Su capacidad de absorción de energía de microondas debe ser suficiente para calentar todo el sistema (material a procesar + susceptor).
- Las propiedades de absorción del susceptor deben de mantenerse por lo menos hasta que el material a procesar absorba microondas al punto en que pueda mantener su temperatura por sí solo.
- No debe haber interacción química entre el susceptor y el material a procesar; en caso de que haya interacción química entre el susceptor y el

material a procesar, la reacción debe de ser deseable o, en su defecto, reversible.

Susceptor	Temperaturas de absorción
Grafito	Temperatura ambiente - 900 °C
Carburo de Silicio (SiC)	Temperatura ambiente - 1200 °C

Tabla 1 - Susceptores más comunes de microondas.

EL CARBURO DE SILICIO

Introducción

El carburo de silicio, SiC, es uno de los cerámicos no-óxidos más utilizados a nivel mundial, con una producción anual aproximada de 700000 toneladas. Es un material cerámico de gran importancia tecnológica debido a su combinación de propiedades físico-químicas, las cuales se aprovechan en la industria refractaria, por su alto punto de fusión, buena conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica; abrasiva, por su dureza Mohs de 9.5, siendo el tercer material más duro después del diamante y del carburo de boro; y electrónica, debido a sus propiedades fundamentales como un gran *band gap*, alta conductividad térmica, la alta fuerza de campo de interrupción eléctrica y la alta velocidad de flujo de saturación, que lo hacen un material conveniente para alta potencia, altas temperaturas y dispositivos de altas frecuencias (véase tabla 2). [19-20]

Más allá de buena estabilidad térmica y dureza mecánica, este material es versátil desde el punto de vista estructural, comportamiento electrónico, y de su respuesta fotoluminiscente.

Compuesto	Punto de Fusión [°C]	Densidad teórica [g cm ⁻³ ; 20 °C]	Expansión ^b térmica $\alpha \times 10^7$ [K ⁻¹]	Dureza ^a [MPa]	Resistividad ^b eléctrica [$\mu \Omega$ cm]	Conductividad ^b térmica [W cm ⁻¹ K ⁻¹]
SiC	2700 (dis)	3.21	45 (20-1000) 59 (20-2000)	250	10 ³ -10 ⁶ (20)	1.7 (25) 0.17 (1500)
B ₄ C	2450	2.51	45 (20-800)	288	~10 ⁵ (20)	0.27 (25)
UC	2390	13.60	100 (20)	70	33-100	0.25 (25)
TiC	3250	4.92	55 (20) 102 (20-2000)	320	60 (20) 125 (1000)	0.16 (25)
BN	3000 (dis)	2.30	0.77 \perp 7.5 \parallel ^c (20-1000)	-	~10 ¹⁸ (25)	0.15 \parallel (300) 0.29 \perp
Si ₃ N ₄	1900 (dis)	3.20	25 (20-1000)	> 9 [Mohs]	~10 ¹⁵ (25)	0.15 (25)
ZrB ₂	3060	6.10	75 (25-1350)	191	9-16 (25)	0.4 (260) 0.25 (1920)
TiB ₂	2980	4.50	64 (20-1250)	337 (25) 86 (900)	10-30 (25) 60 (1000)	0.59 (50) 0.46 (1000)
MoSi ₂	2300	6.24	79 (20-1000)	-	20-30	~0.4 (25)
Grafito ^d	3700 (subl)	2.20	10-30 (25) 50-70 (2400)	-	~10 ³	~2.1 (25) ~0.6 (1000)

(a) Test Knoop; (b) en paréntesis - temperatura en °C; (c) en la dirección perpendicular o paralela al prensado en caliente; (d) valores promedio - las propiedades varían considerablemente.

Tabla 2 - Propiedades de algunos compuestos refractarios. [21]

El SiC, tanto en sus formas amorfa o cristalina, ha sido sujeto de investigación para muchas aplicaciones en campos optoelectrónicos y microelectrónicos como películas delgadas de diodos emisores de luz, dispositivos electroluminiscentes y transistores bipolares entre otros [19].

El SiC fue sintetizado por primera vez por Acheson en 1891, el cual fundió arcilla (SiO_2) con carbón (C) en un horno de arco eléctrico encontrando pequeños cristales azules, los cuales llamo *carborundum* derivado de *corundum* Al_2O_3 , porque creyó que estaban formados de aluminio y carbono. La reacción se realizó a una temperatura aproximada de $2400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 36 h. Actualmente este método se sigue utilizando para la obtención de SiC a nivel industrial. Sus principales desventajas son el control casi nulo que se tiene en la formación de los politipos y polimorfos del SiC [21].

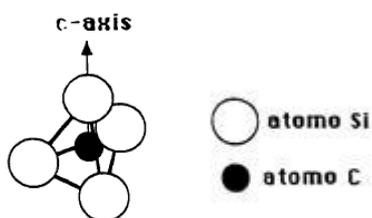


Figura 10 - Unidad estructural fundamental del SiC

Estructuras del SiC: polimorfismo y politipismo

Los materiales que exhiben polimorfismo tienen la misma composición química pero diferente estructura cristalina. Muchos cerámicos muestran este comportamiento, incluido el SiO_2 , BN, BaTiO_3 , ZrO_2 y BeO. La transición entre los diferentes polimorfos puede ocurrir como resultado de cambios en la temperatura o presión. Cuando los elementos existen en diferentes estructuras cristalinas se les conoce como fases. Un ejemplo de ellos son el grafito y el diamante, las cuales son dos formas alotrópicas del carbono.

El politipismo es un tipo de polimorfismo especial, de una dimensión, en el cual las diferentes estructuras cristalinas asumidas por un compuesto difieren solo en el orden en el cual esta apilada una capa bidimensional (plano atómico).

En 1912, Baumhauer descubrió las primeras tres estructuras politípicas del SiC [22]; actualmente, se han clasificado más de 200 politipos del SiC [13].

Los politipos de SiC provienen de las diferentes secuencias de apilamiento periódicas de las bicapas. Hay seis bicapas diferentes, cada una formada de dos planos empaquetados (véase fig. 11). Las secuencias de apilamiento no alteran significativamente las longitudes de los enlaces o la densidad (véase tabla 3). Si el número de bicapas en una celda unidad es par, la simetría será hexagonal, en otro caso será cúbica o romboédrica.

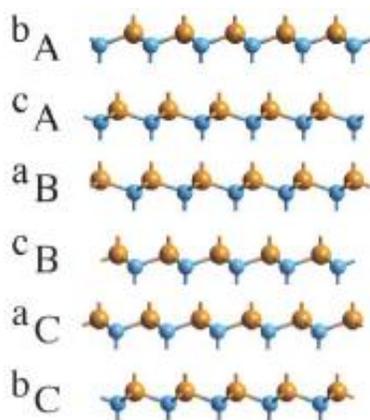


Figura 11 - Bicapas fundamentales del SiC. [22]

El SiC normalmente se clasifica, según sus polimorfos, como α -SiC y β -SiC, donde los polimorfos hexagonal y romboédrico son α -SiC; mientras que el polimorfo cúbico es β -SiC [22]. Para describir los politipos de SiC es común utilizar la notación de Ramsdell, la cual consiste en el número de bicapas en la celda unidad y una letra que puede ser C, H o R, cúbica, hexagonal y romboédrica, respectivamente (véase fig. 12). Los politipos más comunes del SiC son el 2H, 3C, 4H, 6H y el 15R (véase fig. 13).

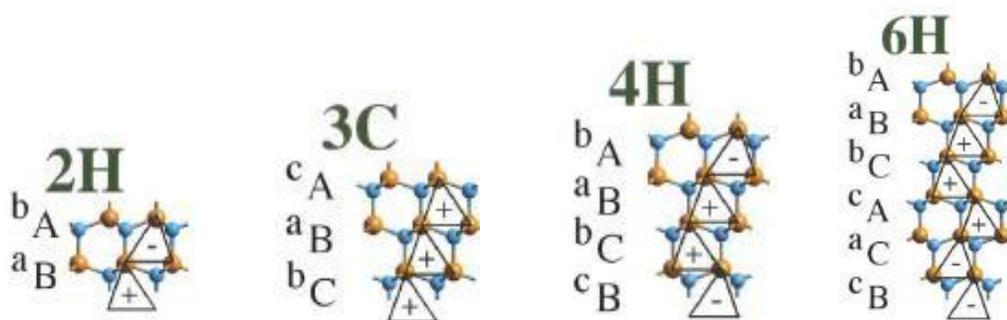


Figura 12 - Politipos del SiC con sus bicapas correspondientes. [22]

PROPIEDAD	POLITIPO			
	3C-SiC (β-SiC)	2H-SiC (α-SiC)	4H-SiC (α-SiC)	6H-SiC (α-SiC)
Grupo espacial	F43m	P6 ₃ mc	P6 ₃ mc	P6 ₃ mc
Hexagonalidad [%]	0	100	50	33
Orden de empaquetamiento	ABC	AB	ABCB	ABCACB
Constante <i>a</i> de red [nm]	0.4358 - 0.4359	0.3075 - 0.3081	0.3070 - 0.3081	0.3073 - 0.3081
Constante <i>c</i> de red [nm]	-	0.5031 - 0.5048	1.0053 - 1.0080	1.5109 - 1.5120
Densidad [g/cm ³]	3.215	3.219	3.215	3.212
Band Gap [eV]	2.39	3.33	3.26	3.00
Conductividad térmica [W cm ⁻¹ K ⁻¹]	3.6	-	4.9	4.9
Movilidad de electrones [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ , 300 K]	≤ 1000	-	≤ 850	≤ 450
Movilidad de huecos [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ , 300 K]	≤ 40	-	≤ 120	≤ 100
Resistividad eléctrica [Ω cm]		10 ² - 10 ³		

Tabla 3 - Principales propiedades fisicoquímicas de algunos politipos del SiC. [23]

Estructura	Notación Ramsdell	Secuencia de empaquetamiento	Parámetros de red	
			a [nm]	c [nm]
Wurtzita	2H	AB	0.3076	0.5048
Blenda de Zinc	3C	ABC	0.308	0.755
Carborundum III	4H	ABAC	0.3076	1.004
Carborundum II	6H	ABCACB	0.308	1.509
Carborundum I	15R	ABACBCACBABCBCAC	0.308	3.781

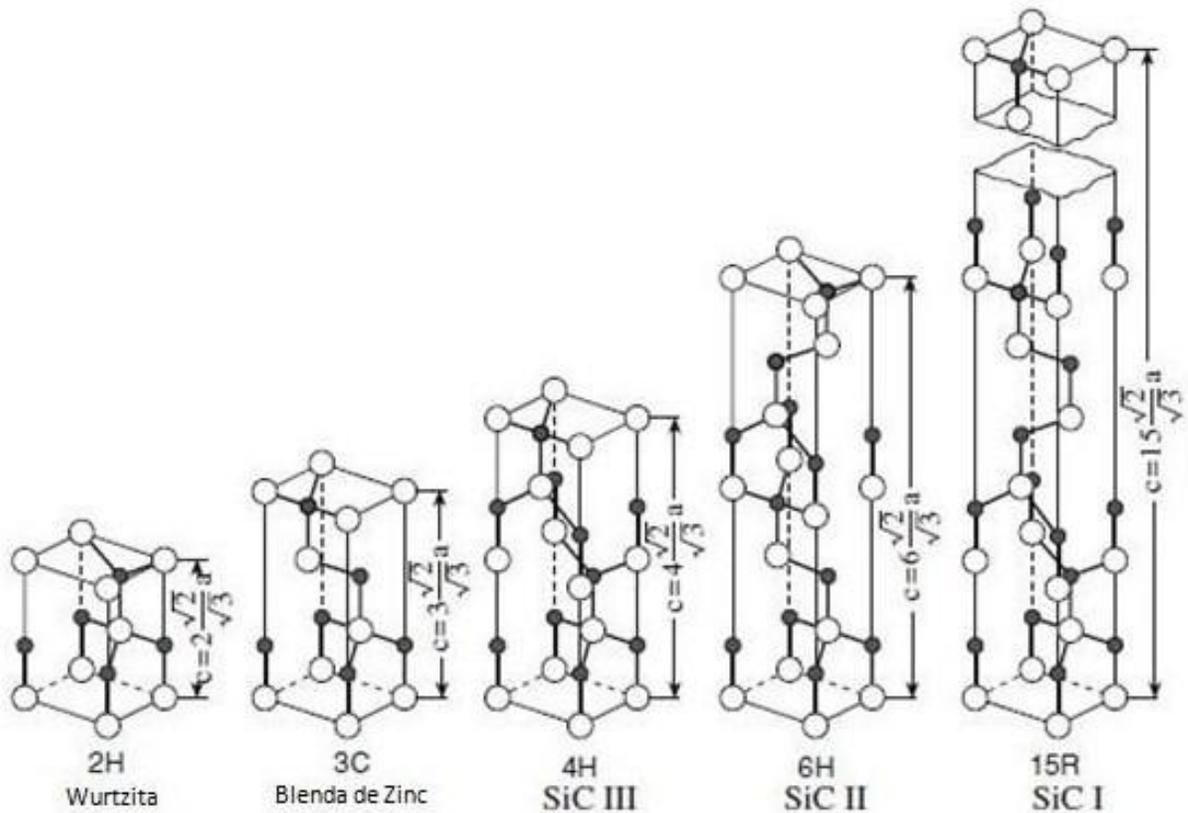


Figura 13 - Secuencia de apilamiento para cinco politipos de SiC. [13]

Formación y transformaciones de politipos

La formación del β -SiC normalmente se da a temperaturas aproximadas a los 1500 °C, aunque hay reportes de haber obtenido β -SiC debajo de ésta temperatura [24-25], y se considera que es más estable que otros politipos hexagonales a temperaturas menores a 2000 °C. A temperaturas superiores, el β -SiC se transforma en α -SiC hexagonal [26]. El politipo más común arriba de los 2000 °C es el 6H por lo que es común que el 3C se transforme específicamente en 6H. Otras transformaciones $\beta \rightarrow \alpha$ y $\alpha \rightarrow \alpha$ también han sido reportadas, como por ejemplo las $3C \rightarrow 4H$, $3C \rightarrow 15R$, $4H \rightarrow 6H$ [27].

Las transformaciones politípicas del SiC no solamente están relacionadas a un cambio de temperatura y presión como en las transformaciones polimórficas, sino también a los cambios de esfuerzos e impurezas. Además, las transformaciones con frecuencia son irreversibles. Por ejemplo el 3C se puede transformar a 6H a temperaturas > 2000 °C, pero el 6H no se puede transformar a 3C a temperaturas < 2000 °C.

SÍNTESIS DE SiC

Hay diferentes maneras de obtener SiC por medio de proceso sol-gel:

- 1) Método convencional, donde se añaden los precursores necesarios para la formación del producto deseado, en nuestro caso un alcóxido de silicio y una resina fenólica;

2) Método modificado, donde se hace uso de un solo precursor el cual contiene todos los elementos necesarios para la formación del producto.

Entre los métodos convencionales se puede destacar el reportado por Nakamura *et al.* [28]. En este trabajo se realizó una síntesis de fibras de SiC por medio de sol-gel convencional, utilizando de precursor un alcóxido metálico y adhiriendo a la reacción una resina fenólica con el fin de agregar carbonos a la reacción; para después realizar una reducción carbotérmica a presión y temperatura controlada en Ar a 1500 °C para la obtención de β -SiC.

De igual manera, Raman *et al.* [24,29-31] sintetizaron nanofibras de SiC por medio de una síntesis sol-gel convencional para después realizar una reducción carbotérmica en Ar a 1400 °C. En todas las reacciones usaron alcóxidos metálicos de silicio y diferentes precursores de carbono, como resina polimérica en solución, carbón verde, grafito, entre otros. Determinaron además que el exceso de carbón residual obtenido podría ser de ayuda para la formación de CO el cual reacciona con SiO para formar SiC.

Sevast'yanov *et al.* [32] realizaron un proceso sol-gel convencional utilizando como precursores de carbono diferentes materiales, entre los que se encontraban una resina fenólica, una solución de carbón coloidal, alcohol polivinílico, carbón negro (un producto de la síntesis de fullerenos) y nanotubos de carbono. La reducción carbotérmica se llevó a cabo a vacío a 1300 °C y se observó que en los primeros tres precursores de carbono, el SiC era producido en forma de partículas poliédricas con tamaños aproximados entre 40 y 100 nm en más de un 70% del producto; mientras que en los dos restantes precursores, las partículas se aglomeraron formando estructuras compactas con tamaños mayores a 100 nm.

Por otro lado, White *et al.* [33,34] utilizaron una ruta sol-gel modificada para sintetizar polímeros de organosilanos de formulas idealizadas $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ y los pirolizaron para producir SiC.

En el uso de microondas para la formación de compuestos, se puede mencionar a Nagarajan *et al.* [35], los cuales prepararon nanotubos de SiC usando un horno de microondas doméstico, llevando a cabo una reducción carbotérmica de sílice con grafito y después introdujeron inmediatamente el producto obtenido en agua helada.

Satapathy *et al.* [25] sintetizaron SiC en un microondas tubular a 2.45 GHz, mediante una reacción sólida, por medio de Si y C. Determinaron que es posible la obtención de SiC desde los 900 °C, presentándose así mismo Si sin reaccionar, el cual disminuye hasta desaparecer completamente cuando la experimentación se lleva a 1200 °C, obteniendo puramente β -SiC.

En el 2007, Aguilar *et al.* [36-38] prepararon β -SiC por medio de una síntesis sol-gel y asistiéndose de un microondas de laboratorio, donde demostraron que el gel polimérico de sílice pirolizado a vacío produce β -SiC. Posteriormente en el 2008, Aguilar *et al.* [39] prepararon SiC pirolizando el gel de sílice obtenido del sol-gel en aire en tiempos entre 70 y 120 minutos, obteniendo un material con el mismo aspecto que el obtenido anteriormente a vacío. Al ser caracterizado por microscopía electrónica de transmisión, TEM, se obtuvieron distancias interplanares de 0.2513 nm, que coinciden con la distancia obtenida por Figureas *et al.* [40] de 0.251 nm para el β -SiC.

HIPÓTESIS

La síntesis de nanopartículas de β -SiC se puede llevar a cabo a través de la pirolización mediante microondas en atmósfera de nitrógeno de productos de una reacción sol-gel que contiene la fuente de carbono y silicio.

OBJETIVO

Demostrar que la pirolización mediante microondas en atmósfera de nitrógeno de geles que contienen carbono y silicio, produce nanopartículas de β -SiC.

CAPÍTULO II. EXPERIMENTACIÓN

INTRODUCCIÓN

Como se mencionó anteriormente, el objetivo de este trabajo es demostrar que es posible la obtención de nanopartículas de carburo de silicio por medio de una síntesis sol-gel asistida por microondas.

Para realizar la experimentación se realizaron dos procesos Sol-Gel. Una reacción se realizó por el proceso sol-gel convencional utilizando al tetraetoxysilano, TEOS, como precursor de silicio y una resina fenólica como precursor de carbono; mientras que en el otro proceso sol-gel modificado, se utilizó al feniltrimetoxysilano, PhMEOs, como precursor tanto de silicio como de carbono. En ambos se hace uso de reactivos precursores basados en silanos, aprovechando la estructura y polimerización de éstos para la formación de nuestro producto deseado. Asimismo se empleó agua para llevar a cabo la hidrólisis de los precursores y se utilizaron catalizadores para acelerar las reacciones. Después de ello, el gel de sílice obtenido se convierte en el precursor directo del SiC, el cual es colocado en una cavidad multimodo de microondas, a diferentes tiempos para su pirólisis.

REACTIVOS Y EQUIPOS

Precusores de silicio y carbono

Los reactivos utilizados como precursores de silicio fueron el feniltrimetoxysilano y el tetraetoxysilano (véase tabla 4).

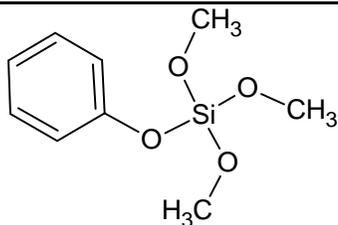
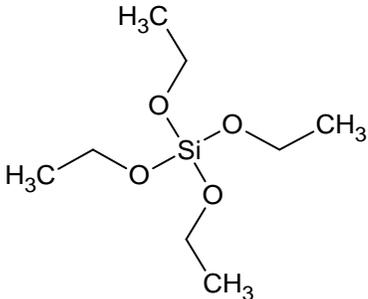
REACTIVO	NOMENCLATURA COMÚN	FÓRMULA	MOLÉCULA
Feniltrimetoxysilano (97% Aldrich)	PhMEOS	$C_6H_5OSi(OCH_3)_3$	
Tetraetoxysilano (Reagent Grade 98% Aldrich)	TEOS	$Si(OCH_2CH_3)_4$	

Tabla 4 - Alcoxilanos más comunes.

Los alcoxilanos poseen excelente estabilidad térmica y son líquidos en un amplio intervalo de temperatura, el cual puede ampliarse si se usan sustituyentes de cadenas más largas. Se debe de tener cuidado en el manejo de ésta clase de reactivos, debido a su toxicidad. Los alcoxilanos generalmente exhiben bajos niveles de toxicidad, posiblemente esto puede asociarse a la hidrólisis de sus productos alcohólicos; no obstante, se cita como excepciones a los enumerados en la tabla 5.

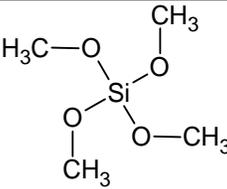
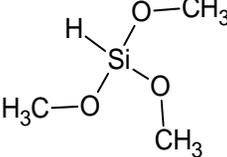
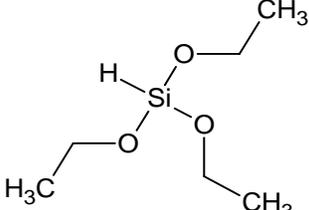
REACTIVO	FÓRMULA	MOLÉCULA
Tetrametoxysilano	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	
Trimetoxysilano	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
Trietoxysilano	$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	

Tabla 5 - Alcóxidos que presentan alta toxicidad. Los alcóxidos estrechamente relacionados a estos también son altamente tóxicos.

Los vapores de estos materiales pueden ser absorbidos directamente dentro del tejido de la córnea causando daño o ceguera total y estos efectos son raramente reversibles.

Se aprovecho el grupo aromático del PhMEOS como precursor de carbonos en la reacción de sol-gel modificada, de esta manera, un solo reactivo provee el Si y C. Para la otra reacción de Sol-Gel, los grupos funcionales metilos (-CH₃) se pierden al realizarse la gelificación, por lo que la reacción requiere de un precursor de carbonos; como tal, fue elegido una resina fenólica la cual fue disuelta en acetona y añadida al sol de la síntesis.

Solventes

Otros de los reactivos usados fueron los alcoholes metanol (CH₃OH) y etanol (CH₂CH₃OH). Estos son utilizados como solventes para la formación de

una solución miscible entre los silanos y el agua, la cual hidrolizará a los silanos. Se eligió al metanol y al etanol por su afinidad con los alcóxidos utilizados, ya que presentan los mismos grupos funcionales metil (-CH₃) y etil (-CH₂CH₃), los cuales nos garantizan su afinidad en solución.

Catalizadores

Para la realización del experimento se utilizó ácido clorhídrico diluido, HCl, como catalizador de ambas reacciones sol-gel (síntesis sol-gel ácida), ya que facilita la formación del silanol, SiOH, como producto estable de la condensación. Una vez realizada la hidrólisis y la condensación, se agregó hidróxido de amonio, NH₄OH, el cual es un catalizador para acelerar la gelificación.

Atmósfera

Como se mencionó anteriormente, se utilizó una atmósfera de N₂. El reactor en el cual se llevó a cabo la reacción fue purgado durante 1 minuto con un flujo de gas de 2.36 L/min, para después reducirlo a 0.471 L/min al comienzo de la experimentación. Esta cantidad es suficiente para permitir que el aire contenido en el reactor saliera, manteniendo únicamente una atmósfera de N₂. Esta condición fue extrapolada de una norma ASHRAE [41] para ventilación que recomienda cambiar el aire de una habitación entre 4 y 10 veces por hora, manteniendo un ambiente libre de contaminación. En esta experimentación, el volumen del reactor tuvo una razón de cambio de 112 veces/h.

Microondas

Una vez que se tuvieron los geles de sílice, a partir de la síntesis sol-gel, ya secos, fueron colocados en un crisol de alúmina y llevados al microondas para su pirólisis a tres diferentes tiempos: 5, 10 y 15 minutos. Se utilizó un horno de microondas convencional marca Panasonic de potencia variable, con una

potencia máxima de 1200 W y una frecuencia de 2.45 GHz, el cual fue modificado para efectuar la experimentación.

La cavidad multimodo presenta las medidas de 35.5 cm de ancho, 20.6 cm de alto y 34 cm de profundidad (véase fig. 14). Se le realizó una perforación en la base de aproximadamente 1 cm de diámetro con la finalidad de colocarle una toma de gas y poder realizar la experimentación con una atmósfera controlada de N₂. Se fijó la tubería de gas a la lámina inferior de la cavidad por medio de una tuerca de diámetro interno aproximado de 1 cm y de un espesor de 2 mm colocado a ras del piso de la cavidad en donde E es cero (véase fig. 15).

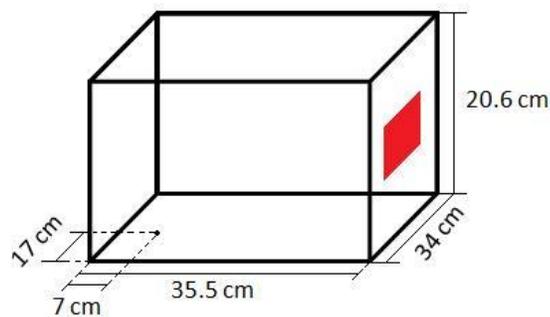


Figura 14 - Dimensiones de la cavidad multimodo utilizada. La zona roja es la apertura por la que pasan las microondas del magnetrón hacia la cavidad.

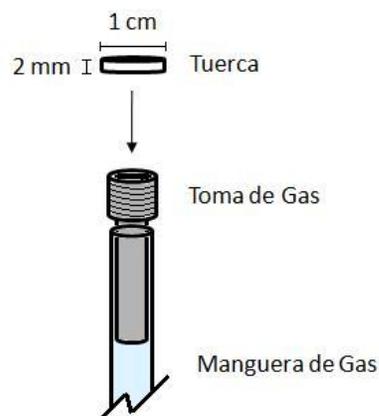


Figura 15 - Dimensiones del accesorio adaptado al microondas como toma de gas.

Susceptores

Se utilizó como susceptor al α -SiC, el cual se sabe que es un buen absorbedor de microondas a temperatura ambiente y mayores [42]. Fue colocado en forma de barra sólida de 3 cm de largo contra 3 mm de diámetro en el centro del crisol de alúmina, quedando por encima del gel de sílice para evitar la contaminación del gel con la barra de α -SiC (véase fig. 16). Una vez que el gel fue pirolizado en el microondas, se quitó cuidadosamente el susceptor y se separó en partes superior, medio e inferior para poder caracterizar la parte media.

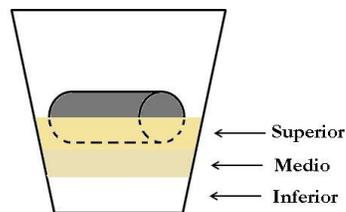


Figura 16 - Posición del susceptor en el crisol de alúmina.

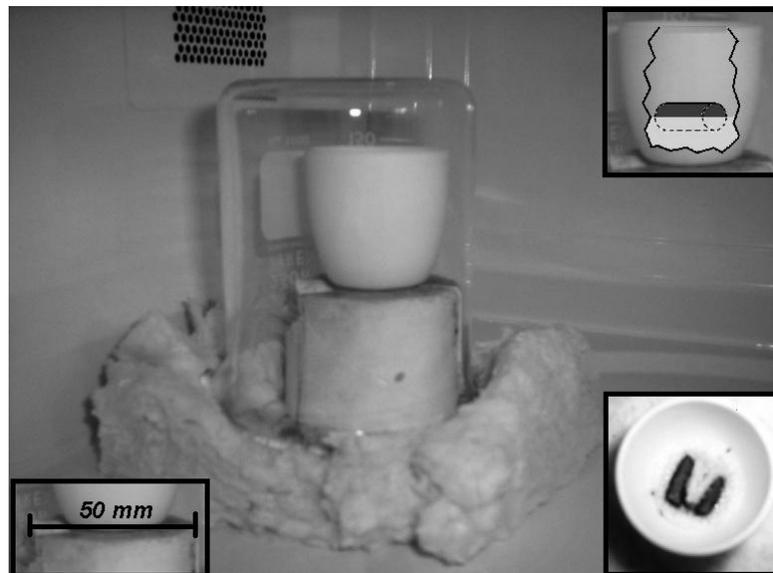


Figura 17 - Imagen del sistema dentro del microondas donde se llevó a cabo la pirólisis.

Quizá parezca una redundancia el utilizar α -SiC para la formación de nanopartículas de SiC; sin embargo, los susceptores más comunes en las microondas son el SiC y el grafito; sin embargo este último es altamente reactivo; además, si se utilizara, existiría la incertidumbre sobre si la reacción tomó el carbono de los precursores iniciales o fue obtenido por causa de la contaminación con grafito. La ventaja de utilizar α -SiC como susceptor es que, como se mencionó anteriormente, la formación del α -SiC a través del β -SiC (β -SiC \rightarrow α -SiC) no es reversible, por lo que no existe la probabilidad de la formación de β -SiC a partir del susceptor que se está utilizando. En la figura 18 se muestra un espectro de difracción de rayos X del susceptor utilizado.

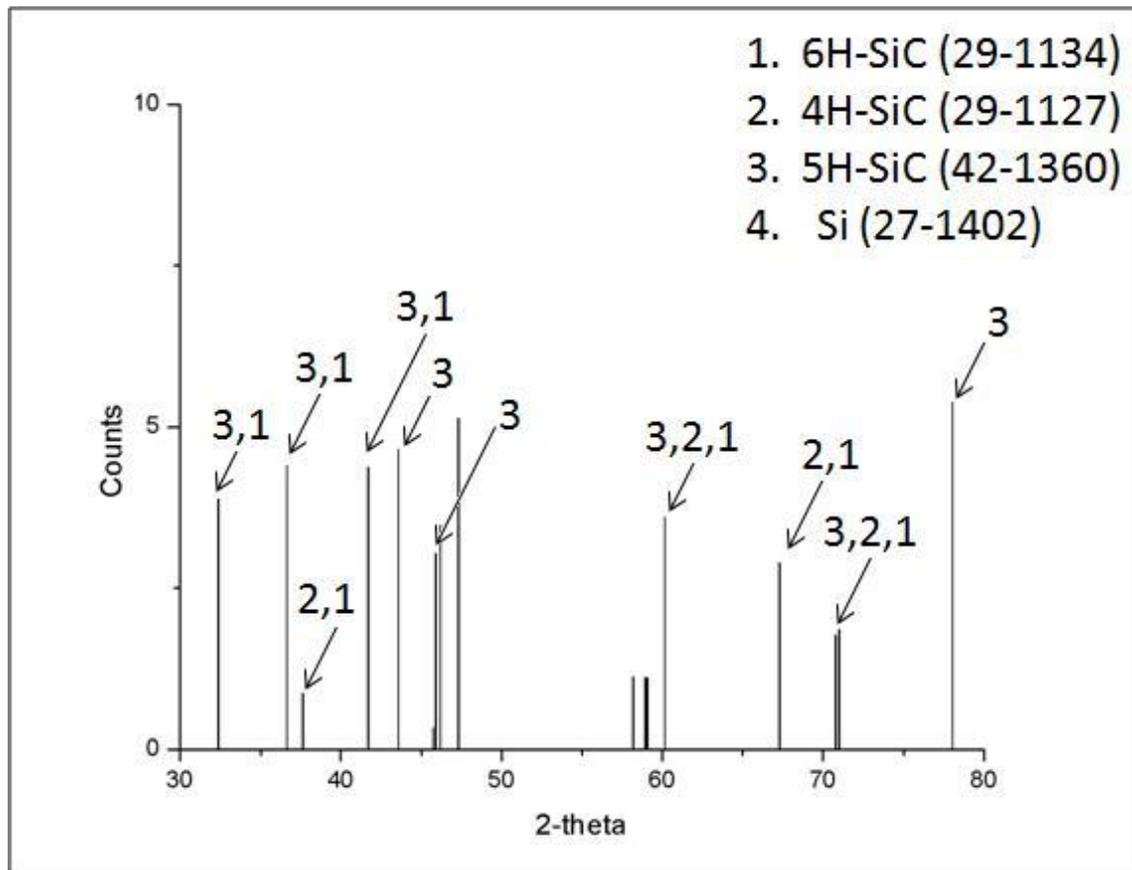
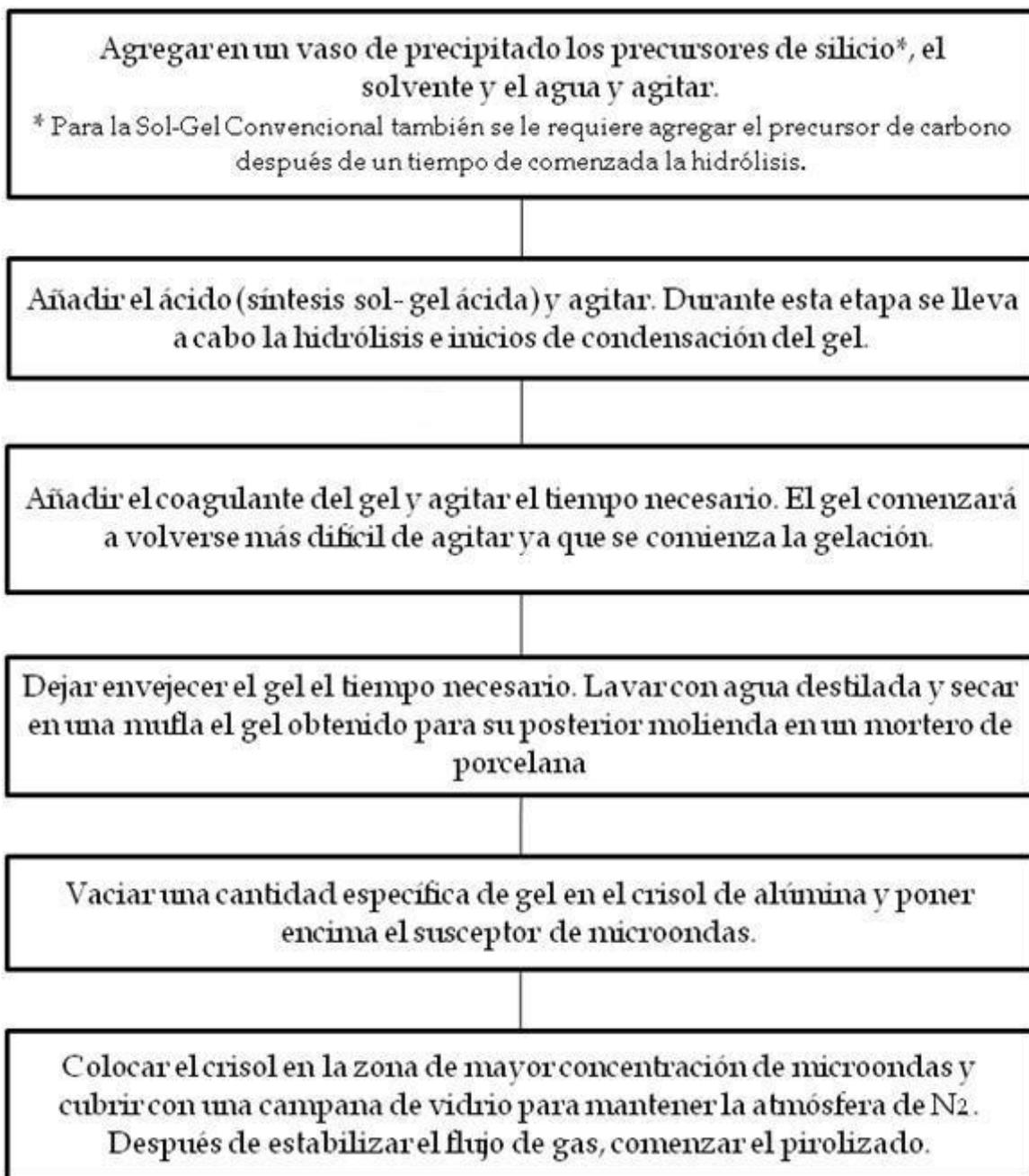


Figura 18 - Difractograma del susceptor utilizado.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



Procedimiento para la obtención de los geles

Sol-Gel Modificada con PhMEOS (véase tabla 6 y figuras 19 y 20)

1. Se agregó a un vaso de precipitado el precursor PhMEOS, agua bidestilada y metanol en relación molar de 1: 3: 2 y se agitó durante 5 minutos.
2. Se añadió HCl en relación molar con el PhMEOS 1: 0.05 y se agitó durante 30 minutos.
3. Se añadió NH₄OH, en relación mol: volumen con respecto al precursor de 1 mol: 60 ml y se esperó 5 minutos.
4. Al obtener el gel en el vaso se dejó envejecer un día; posteriormente, el gel fue lavado y filtrado con agua destilada para eliminar el exceso de NH₄OH y de HCl.
5. Se colocó la muestra con el gel lavado en una mufla a 80 °C durante dos días para el secado.
6. Se molió el gel obtenido en un mortero de porcelana.



REACTIVO	FÓRMULA	NOMENCLATURA	CANTIDAD [g]	RELACIÓN Reactivo : PhMEOS
Feniltrimetoxysilano (97% Aldrich)	C ₆ H ₅ Si(OCH ₃) ₃	PhMEOS	40	1 : 1
Agua destilada	H ₂ O	H ₂ O	10.9019	3 : 1
Metanol (ACS Fermont)	CH ₃ OH	METOH	12.9269	2 : 1
Ácido clorhídrico (1N CRT Scientific)	HCl	HCl	0.3677	0.05 : 1
Hidróxido de amonio (CRT Scientific)	NH ₄ OH	NH ₄ OH	12.1 [ml]	---

Tabla 6 - Reactivos y cantidades necesarias para la formación del gel de sílice del PhMEOS.

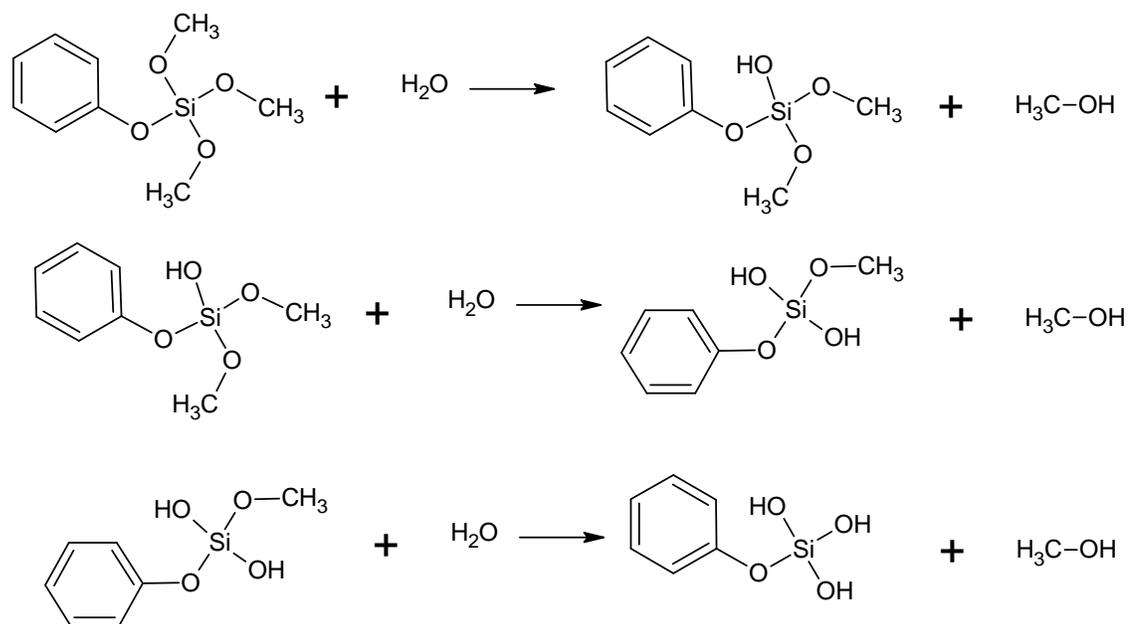


Figura 19 - Reacciones de hidrólisis del sol-gel del PhMEOHS

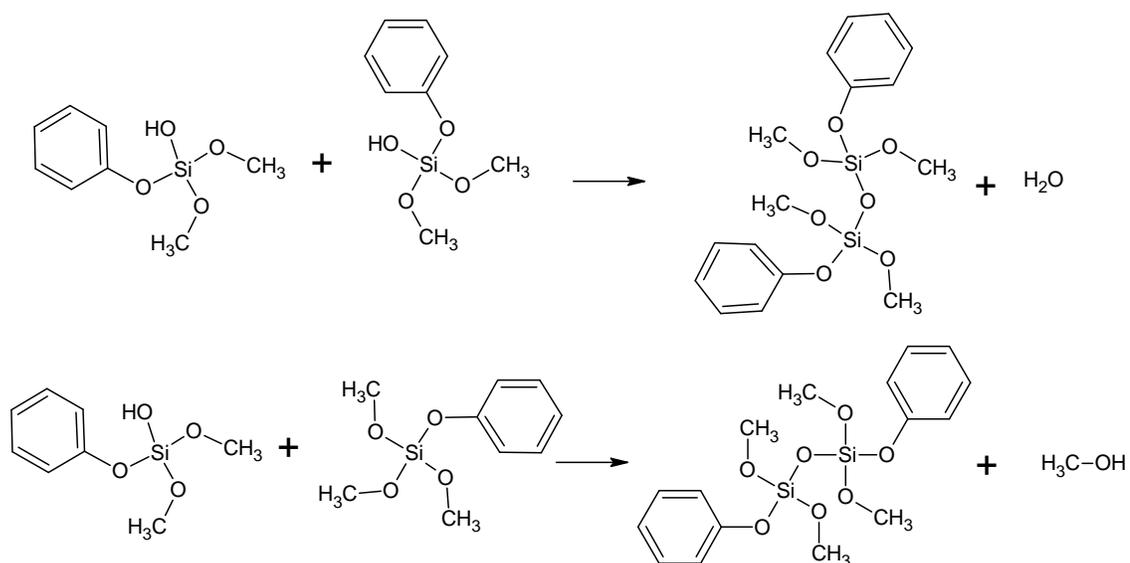


Figura 20 - Reacciones de condensación del sol-gel del PhMEOHS.

Sol-Gel con TEOS y resina fenólica (véase tabla 7 y figuras 21 y 22)

1. Se agregó a un vaso de precipitado el precursor TEOS, agua bidestilada y etanol en relación molar de 1: 4: 4 y se agitó durante 5 minutos.
2. Se añadió HCl en relación molar con el TEOS 1: 0.05 y se agitó durante 60 minutos. Simultáneamente, se preparó la solución de resina/acetona, en relación de TEOS/acetona = 1g: 3 ml y se colocó en el ultrasónico 30 minutos.
3. Al terminar los 60 min. de la hidrólisis se agregó la resina, en relación masa TEOS: resina = 1: 1.3 y se agitó otros 60 minutos.
4. Se añadió NH₄OH y se agitó con una varilla de vidrio de manera manual de ser necesario.
5. Al obtener el gel en el vaso se dejó envejecer un día; posteriormente el gel fue lavado y filtrado con agua destilada para eliminar el exceso de NH₄OH y de HCl.
6. Se colocó la muestra con el gel lavado en una mufla a 80 °C durante dos días para el secado.
7. Se molió el gel obtenido en un mortero de porcelana.



REACTIVO	FÓRMULA	NOMENCLATURA	CANTIDAD [g]	RELACIÓN Reactivo : TEOS
Tetraetoxisilano (Reagent grade 98% Aldrich)	Si(OC ₂ H ₅) ₄	TEOS	41.6656	1 : 1
Agua destilada	H ₂ O	H ₂ O	14.4118	4 : 1
Etanol (Absoluto ACS Fermont)	CH ₃ CH ₂ OH	ETOH	36.8547	4 : 1
Ácido clorhídrico (1N CRT Scientific)	HCl	HCl	0.3646	0.05 : 1
Hidróxido de amonio (CRT Scientific)	NH ₄ OH	NH ₄ OH	12 [ml]	---
Resina Fenólica (Baquelita - Metlab)	---	---	54.1653	1.3 g : 1 g
Acetona (ACS Fermont)	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COCH ₃	162.4859 [ml]	1 g resina : 3 ml acetona

Tabla 7 - Reactivos y cantidades necesarias para la formación del gel de sílice del TEOS.

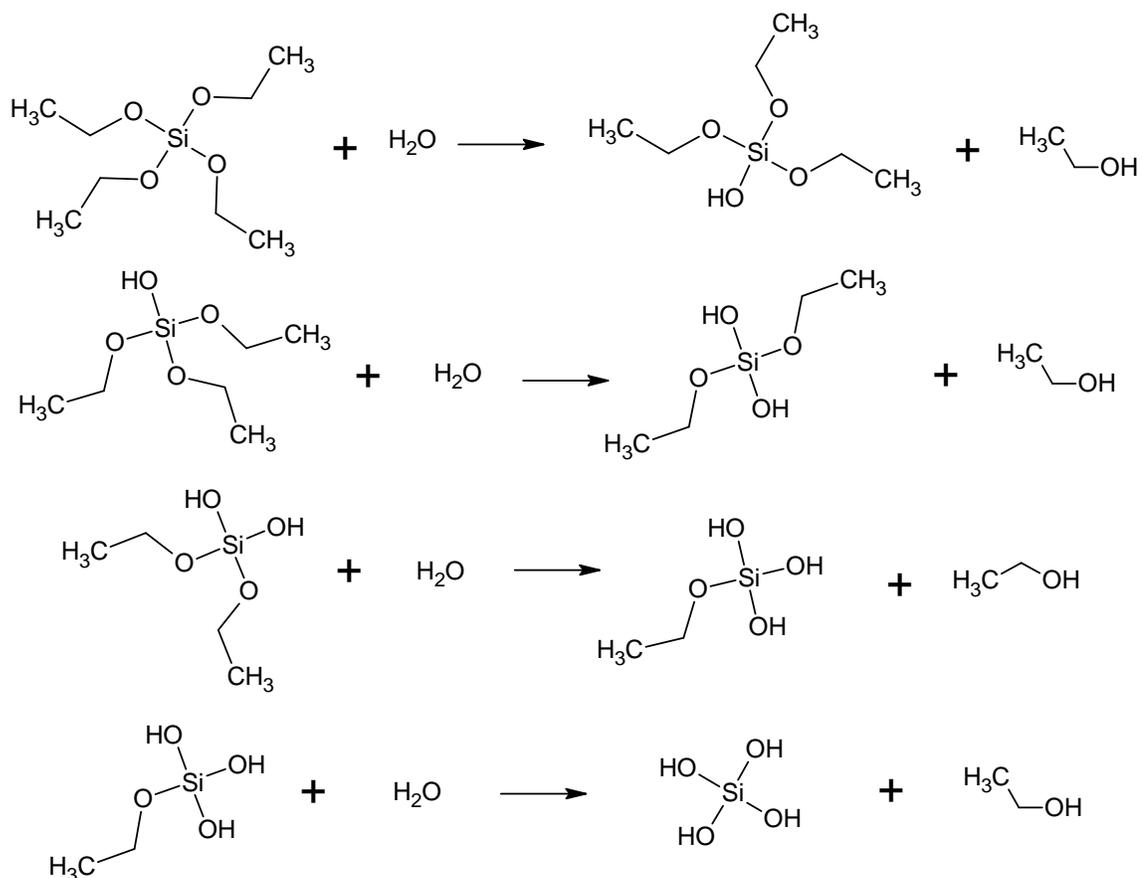


Figura 21 - Reacciones de hidrólisis del sol-gel del TEOS

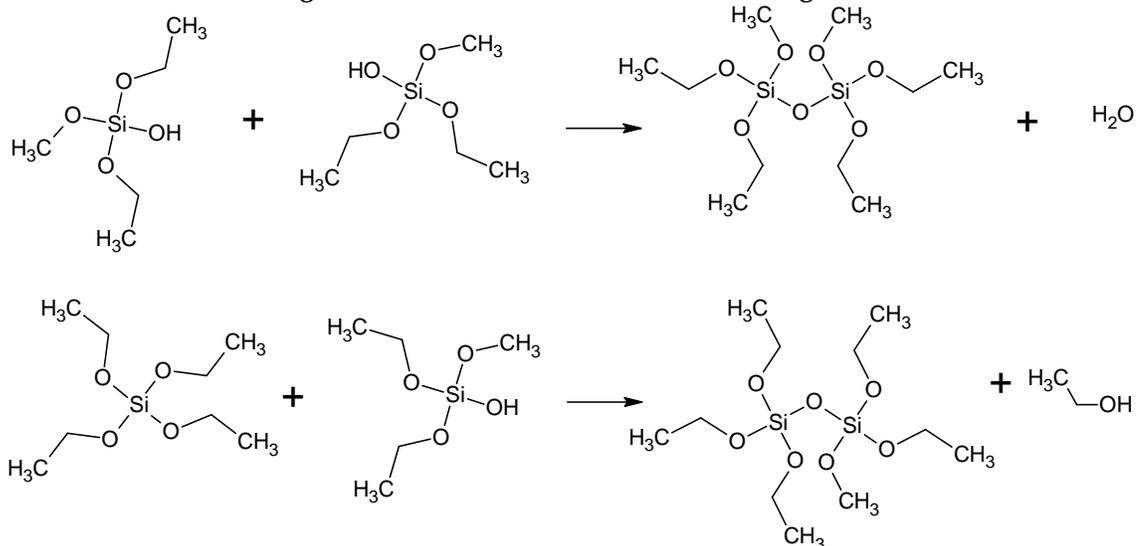


Figura 22 - Reacciones de hidrólisis y condensación del sol-gel del TEOS

Procedimiento para la pirólisis de los geles

El procedimiento de la pirólisis de los geles provenientes del PhMEOs y del TEOS, fue exactamente el mismo. Se pesó alrededor de 1.5 g. de muestra en un crisol de alúmina para después colocar el suscepto arriba del gel. Se ubicó el crisol a una altura aproximada de 7 cm de la base en la zona de alta densidad de microondas. Se le colocó una campana de vidrio para mantener la atmósfera de N₂ el cual ingresaba por la parte baja de la campana y se realizó el purgado inicial de 1 minuto a un flujo de 2.36 L/min, para después reducirlo a 0.471 L/min al comienzo de la experimentación (véase fig. 20). Los tiempos de exposición fueron de 5, 10 y 15 minutos a 1200 W, con lapsos de 30 minutos de reposo para el microondas entre prueba y prueba. Las pruebas fueron realizadas por triplicado y se rotularon con una nomenclatura formada por 7 caracteres (véase tabla 8).

Método de pirólisis	Precursor utilizado en el Sol-Gel	Tiempo de exposición a microondas	Repetición
MW	Ph	T1	a
	TE	T2	b
		T3	c

Tabla 8 - Metodología para rotular las muestras pirolizadas.

Inicialmente se consideró la medición de la temperatura, pero dado el tamaño de la muestra las lecturas no son confiables, además lo más importante y que comprobaría que se había alcanzado la temperatura necesaria para la pirólisis era el producto de la reacción y el aspecto final de la muestra. Se debe tener presente que el calentamiento mediante microondas fue libre, es decir que no hubo control de la temperatura y esta medición únicamente sería un registro

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

INTRODUCCIÓN

El gel sílice obtenido de las síntesis sol-gel del PhMEOS y del TEOS fue pirolizado en un microondas de cavidad multimodo a 3 tiempos: 5, 10 y 15 minutos con una potencia de 1200 W. La muestra fue separada por secciones, como se mencionó en el capítulo anterior, y se trabajó únicamente con las muestras de la sección media.

El material fue caracterizado por medio de difracción de rayos X con una radiación de $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de 1.54 Å; y por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución en un equipo Titán HR-TEM marca FEI en rejilla de cobre.

PRODUCTO DEL PRECURSOR PhMEOS

DRX

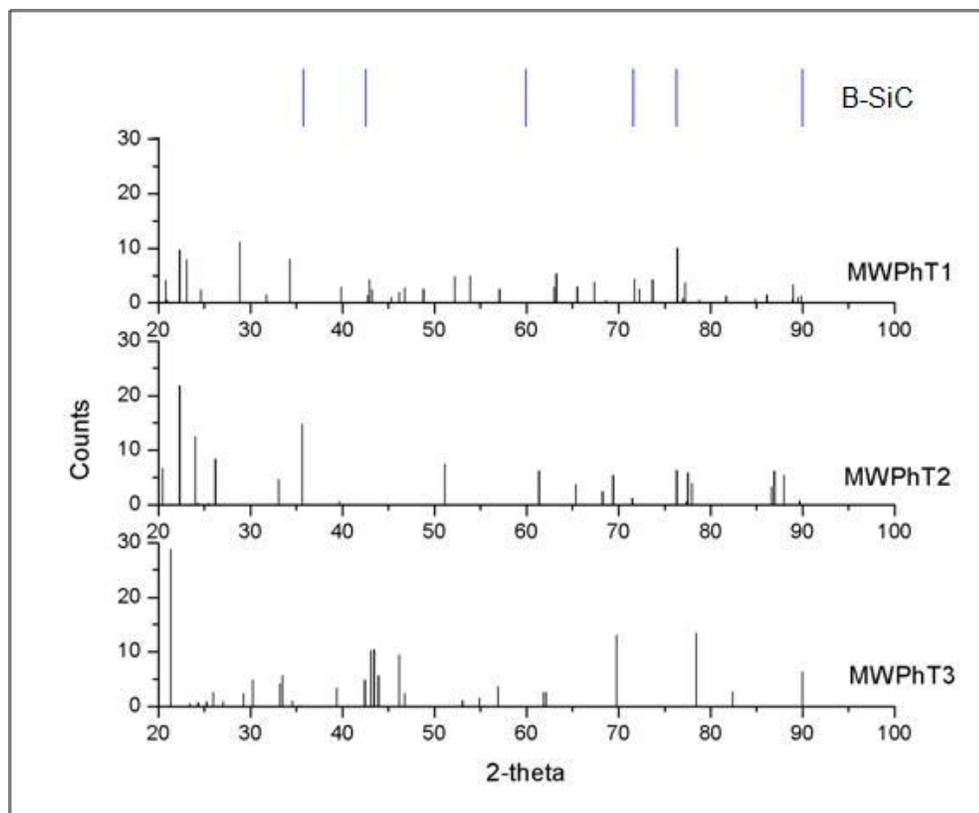


Figura 23 - Espectro de difracción de rayos X de las muestras provenientes del precursor PhMEOS. T1, T2 y T3 son los tiempos de pirolizado en el microondas: 5, 10 y 15 minutos, respectivamente.

En la figura 23 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras provenientes del precursor PhMEOS pirolizadas a 5, 10 y 15 minutos. En el patrón obtenido a 5 minutos solo coinciden dos de los picos con respecto a los del β -SiC, pero también se nota la existencia de picos a aprox. 28, 39, 54 y 78° correspondientes al grafito [43-45]. Esto nos da la idea de que aún existe carbono presente en la muestra que no ha sido pirolizado; mientras que en las muestras a 10 y 15 minutos se puede notar una mayor cantidad de picos coincidentes con los del β -SiC. Al obtener señales a 76 y 90° se descarta la posibilidad de que se

haya formado otro politipo del SiC, ya que estas señales son únicas y características del β -SiC, a diferencia de otras que pueden presentarse en varios politipos.

HR-TEM

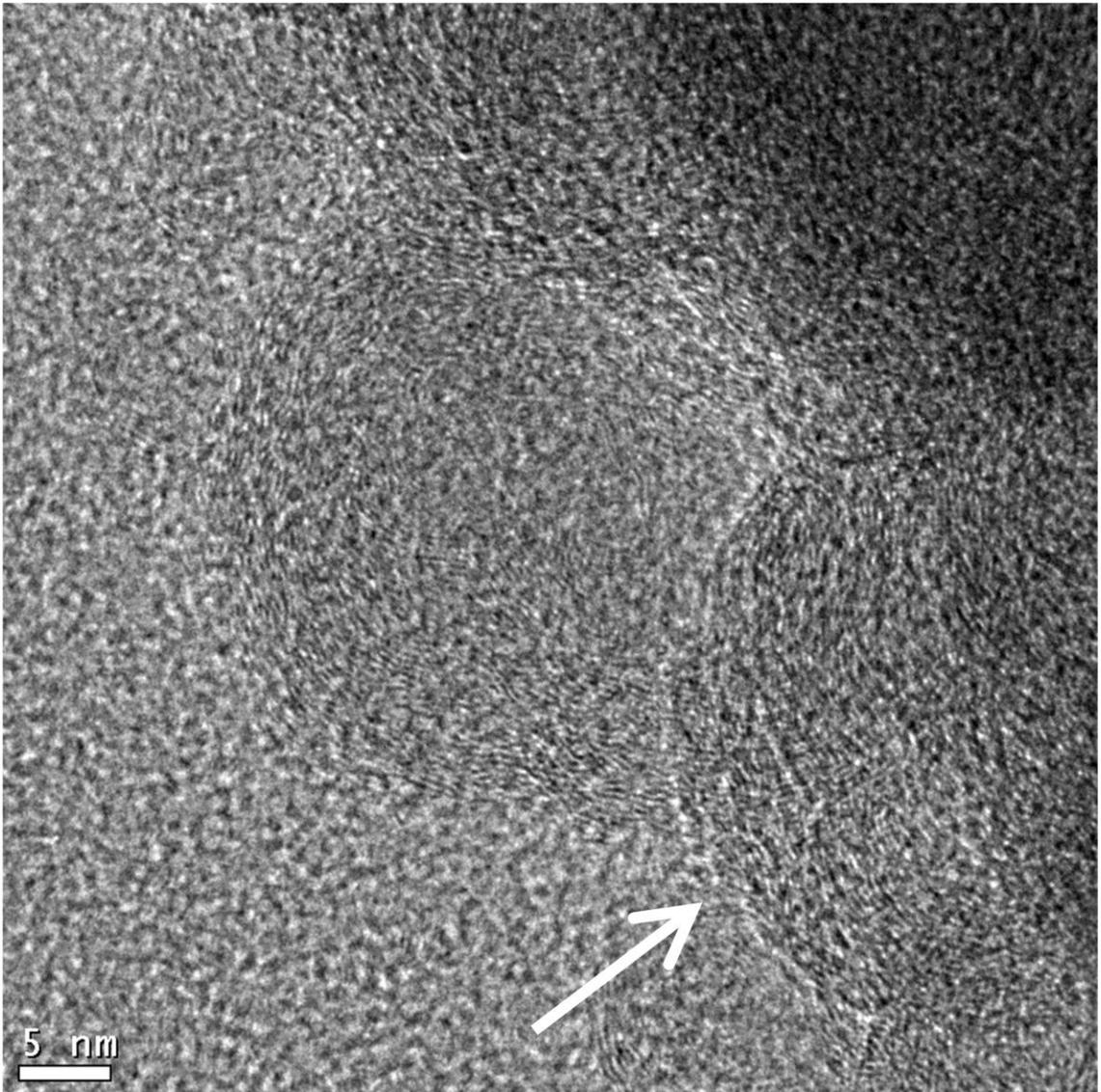


Figura 24 –“Cebollas” de grafito obtenidas en la muestra de gel de sílice con una pirolisis de 5 minutos.

La figura 24 presenta una imagen HR-TEM de la muestra MWPhT1, a 5 minutos. Se puede observar la formación de estructuras cristalinas redondas, comúnmente llamadas “cebollas” y características del grafito.

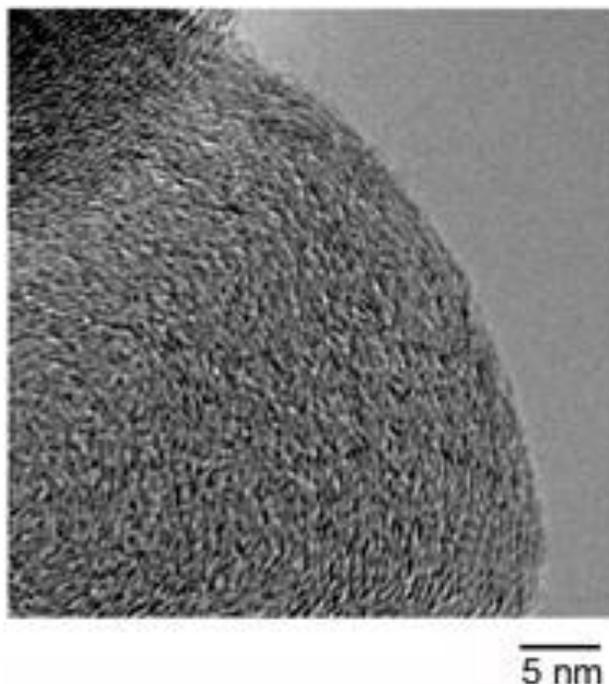


Figura 25 - Imagen HR-TEM de una “cebolla” de grafito. [46]

Al comparar la imagen obtenida (véase fig. 24) con la imagen de Street *et al.* [46] (véase fig. 25) se puede confirmar la presencia de carbono libre en forma de grafito, esto coincide con la información obtenida (los picos de carbono) de la difracción de rayos X. Para que esto haya sido posible, se debió de haber llevado a cabo un rompimiento del grupo funcional fenil del resto de la molécula del PhMEOS para su subsecuente enlazado únicamente entre grupos feniles.

En la figura 26 se presenta una HR-TEM de la muestra MWPhT2, la cual fue pirolizada en un tiempo de 10 minutos. Por medio del software Digital Micrograph de GATAN, se obtuvo una imagen filtrada (usando como herramienta la transformación de Fourier) de HR-TEM más nítida de una zona

específica. Esta imagen muestra claramente un orden en los planos cristalinos de la partícula (véase fig. 25). Daulton *et al.* [22] obtuvieron imágenes HR-TEM del SiC calculadas a partir de simulaciones de sus estructuras cristalinas. En la figura 28 se muestra la HR-TEM calculada obtenida por Daulton *et al.*

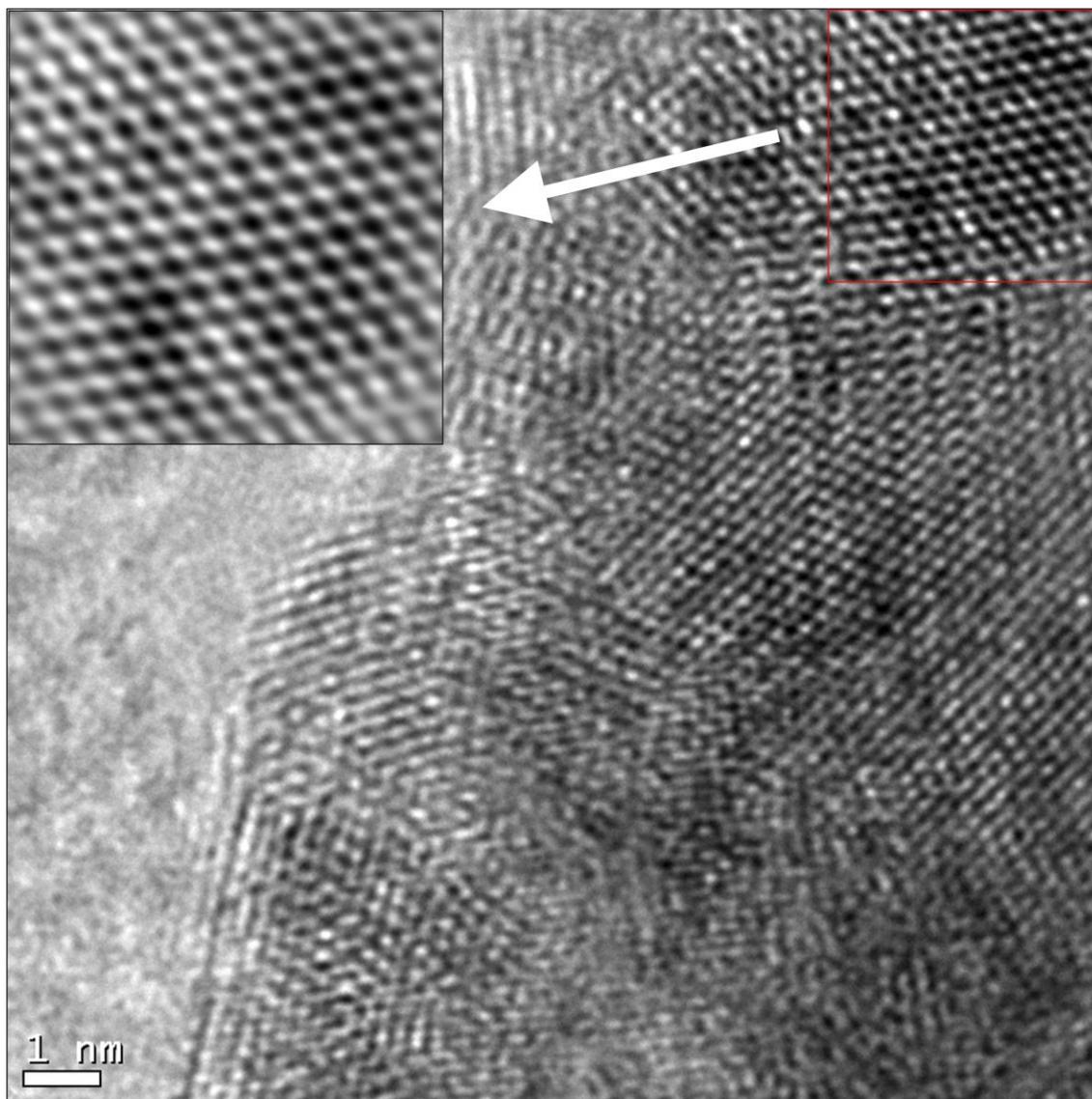


Figura 26 - Imagen de HR-TEM de la muestra MWPhT2, la cual fue pirolizada en un tiempo de 10 minutos.

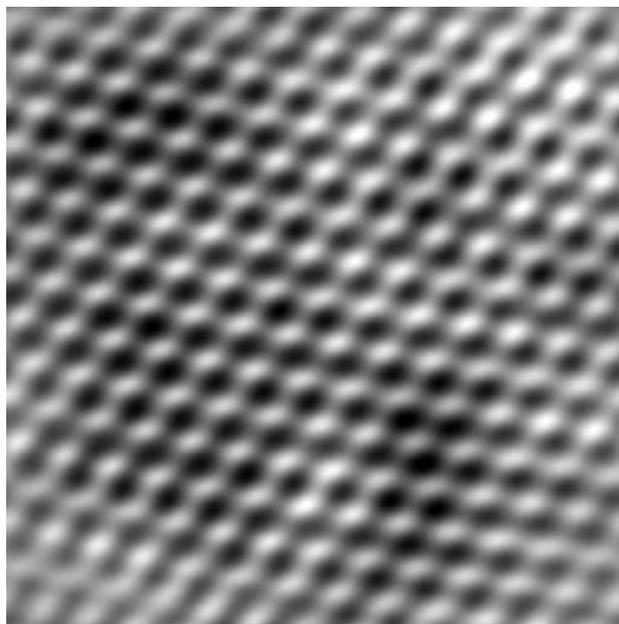


Figura 27 - Imagen calculada HR-TEM de la muestra pirolizada a 10 minutos. La imagen se muestra invertida para su mejor comparación con la fig. 26.

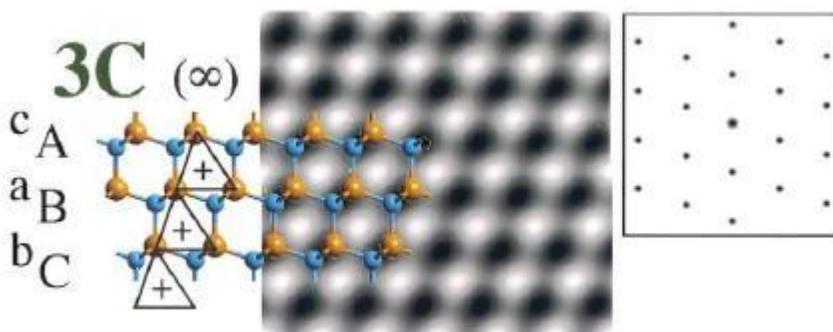


Figura 28 -Imagen HR-TEM del β -SiC calculadas a partir de la simulación de la estructuras cristalina. [22]

Con esto se confirma la obtención de β -SiC ya que los otros politipos del SiC son notoriamente diferentes (véase fig. 29), e incluso en muestras formadas por ambos politipos de SiC (véase fig. 28), la diferencia es notable. [47]

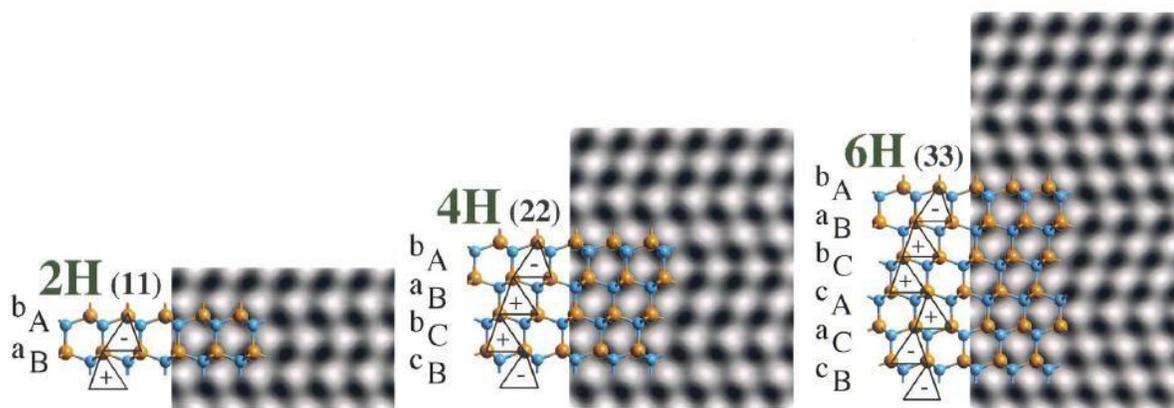


Figura 29 - Imágenes HR-TEM del diferentes politipos de SiC calculadas a partir de la simulación de la estructuras cristalina. [22]

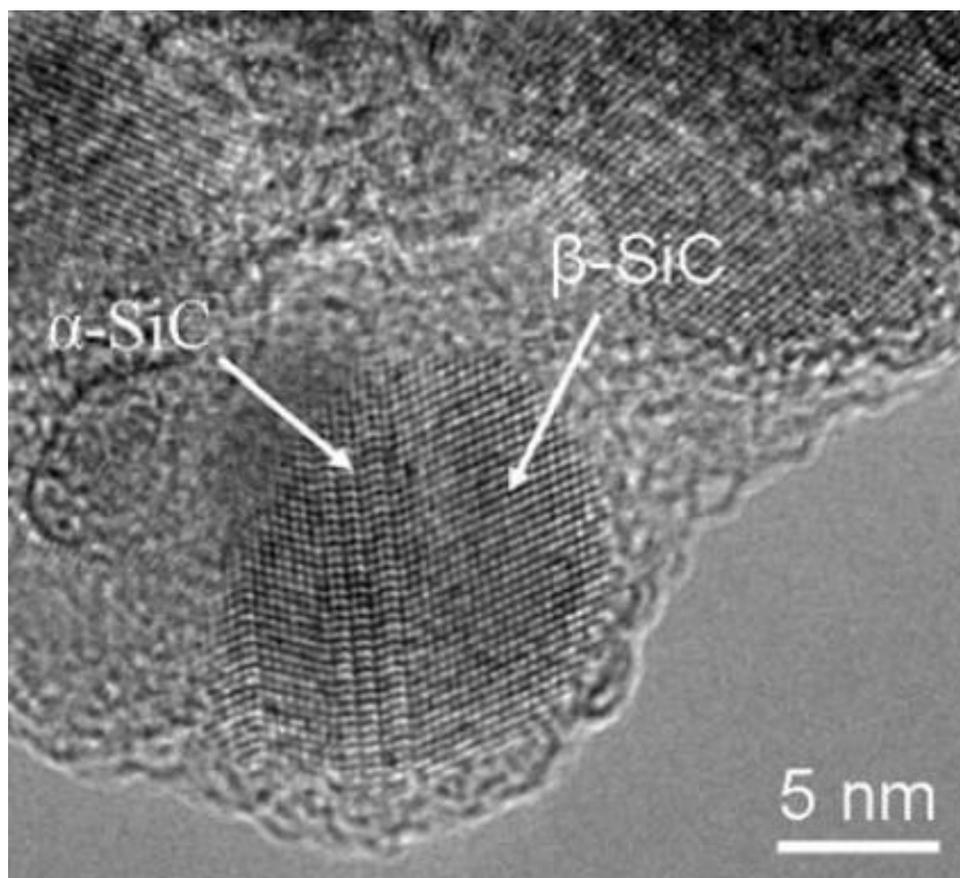


Figura 30 - Imagen HR-TEM de un nanograno formado principalmente de β -SiC, con partes compatibles de α -SiC, obtenido por la técnica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) de polvos de SiC de $1\mu\text{m}$, para la formación de nanopartículas de SiC [47]

PRODUCTO DEL PRECURSOR TEOS

DRX

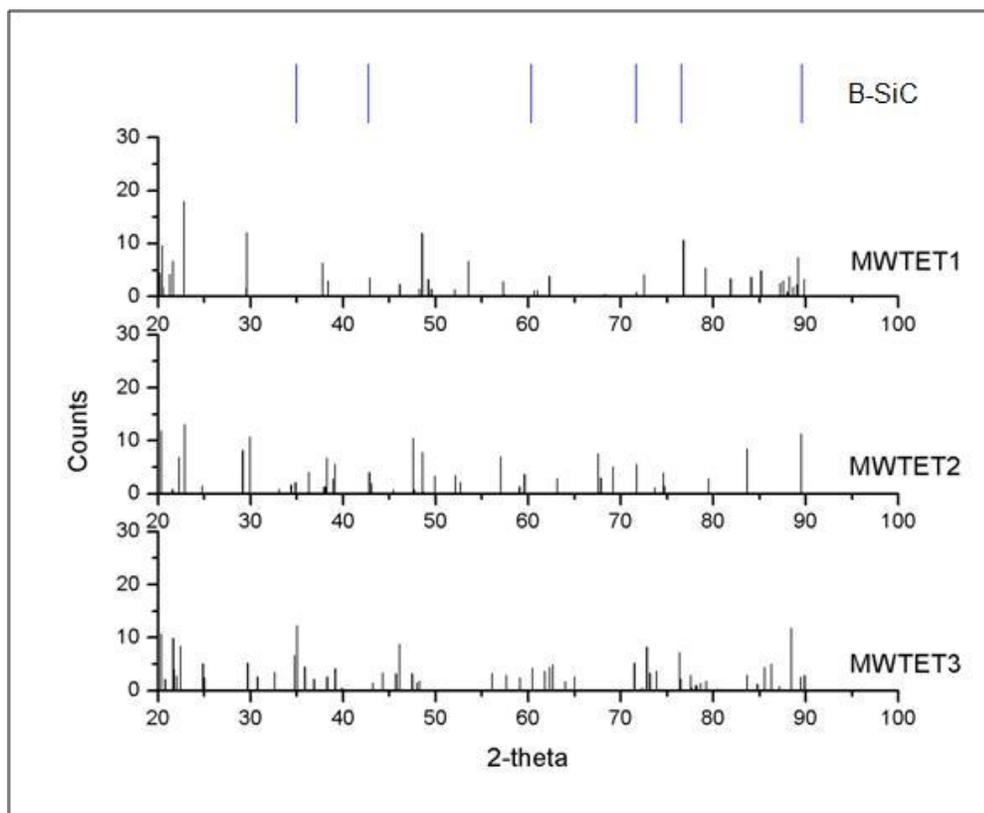


Figura 31 - Espectro de difracción de rayos X de las muestras provenientes del precursor TEOS. T1, T2 y T3 son los tiempos de pirolizado en el microondas: 5, 10 y 15 minutos, respectivamente.

En la figura 31 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras provenientes del precursor TEOS pirolizadas a 5, 10 y 15 minutos. En estas muestras se observó una mayor concordancia entre los picos obtenidos de las muestras y los reportados en literatura para el β -SiC [20,48-51]. Así mismo, también se observó la presencia de los picos correspondientes al grafito en todas las muestras [43-45]. Esto se explica por el uso de una resina fenólica como

precursor de carbonos, lo cual da una mayor concentración de carbono en las muestras, convirtiendo al Si en el reactivo limitante para la formación de SiC.

HR-TEM

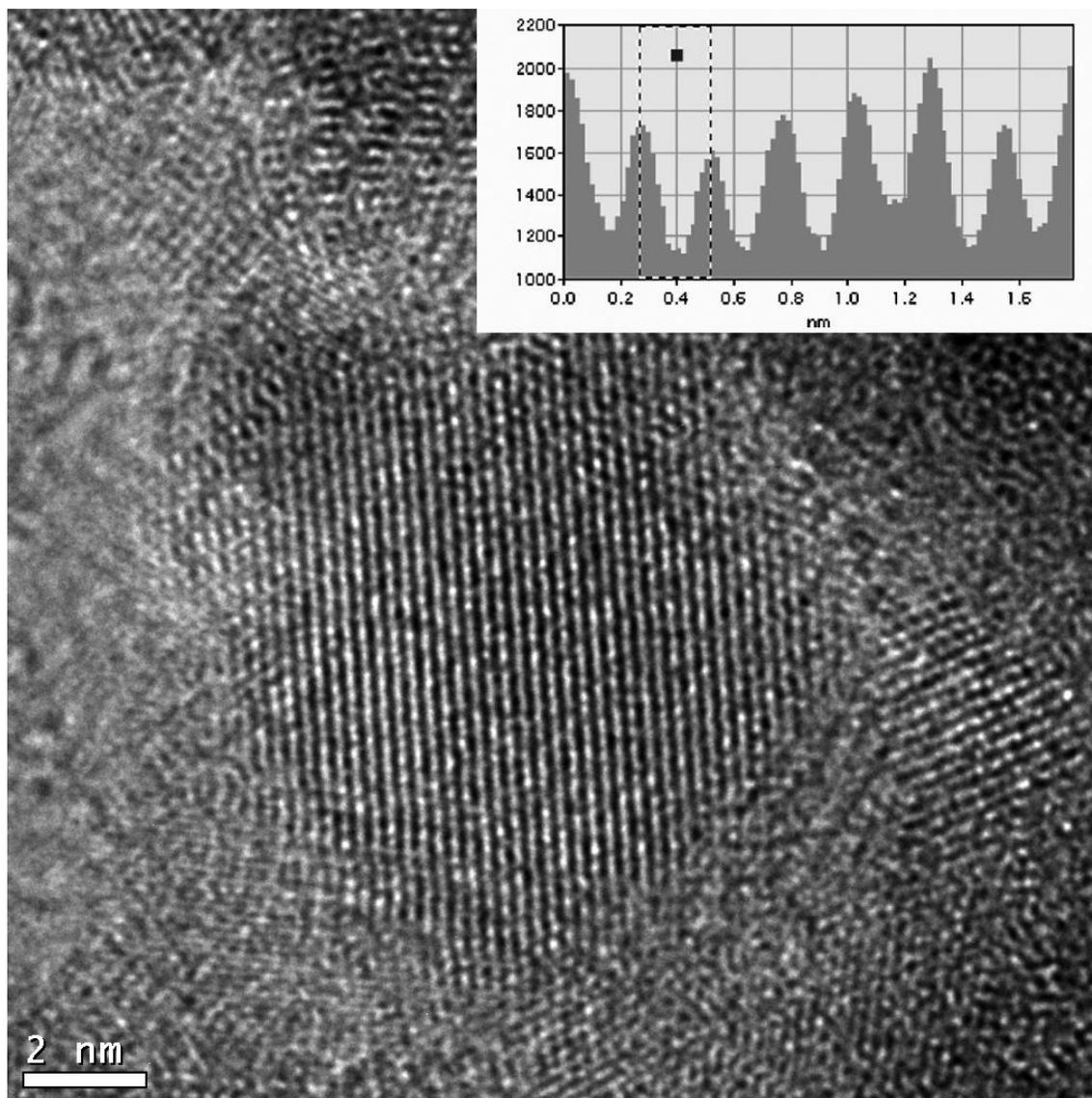


Figura 32 - Imagen HR-TEM de una nanopartícula producto del gel de sílice de TEOS pirolizada a 5 minutos.

En la figura 32 se presenta una imagen HR-TEM de la muestra MWTET1, a 5 minutos, en la cual se ven arreglos cristalinos similares a los observados en la figura 30 ^[47]. Por medio del software Digital Micrograph de GATAN se midió la distancia interplanar de la muestra, obteniendo un valor de 2.48 Å, muy cercano al valor de 2.518 Å reportado en las bases de tarjeta de difracción JCPDS 29-1129.

En las imágenes HR-TEM del gel de sílice a 15 minutos también se obtuvieron distancias interplanares características del β -SiC. La figura 33 perteneciente a la muestra MWTET3 presenta una distancia interplanar de 2.13 Å muy similar a la reportada por Leconte *et al.* ^[47] para el plano (200) del β -SiC de 2.17 Å.

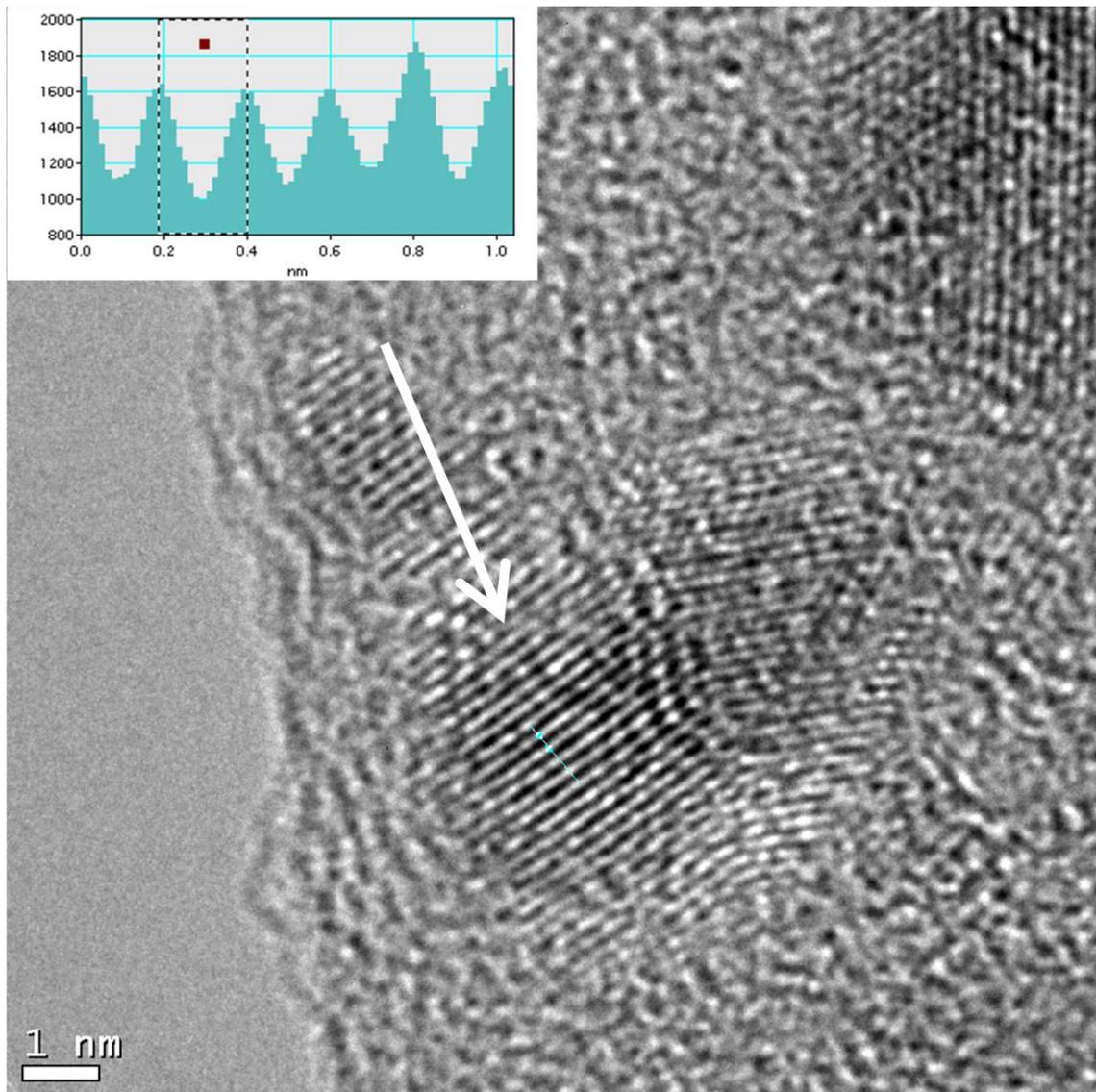


Figura 33 - Por medio del software Digital Micrograph de GATAN se pudo verificar la distancia interplanar de las partículas, la cual corresponde a 2.13Å.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIÓN

En el presente trabajo se planteó un procedimiento para la obtención del cerámico β -SiC basado en una síntesis sol-gel para la obtención de un gel de sílice usado como precursor de SiC, para su posterior pirólisis en un microondas comercial a 1200 W. De acuerdo a los resultados obtenidos se llegó a las siguientes conclusiones:

- En el caso de la síntesis sol-gel con PhMEOS y su posterior pirólisis:
 1. Se demostró que el carbono necesario para la formación del SiC fue obtenido de los precursores agregados.
 2. Por medio de la difracción de rayos X, se pudo demostrar la presencia de β -SiC en las muestras pirolizadas a los tres tiempos; encontrando que a 5 minutos de pirólisis, aún se encuentran picos característicos de grafito, esto explica la presencia de estructuras cristalinas tipo “cebollas”, típicas del grafito, en la imagen HR-TEM de la misma muestra.
 3. Se obtuvo un patrón de planos cristalinos característico del β -SiC a partir de una imagen HR-TEM, la cual coincide con imágenes reportadas en estudios de dicho material.

- En el caso de la síntesis sol-gel con TEOS y su posterior pirólisis:
 1. Se comprueba la formación de nanopartículas de tamaños aproximados a los 5 nm con distancias interplanares características del SiC.
 2. Los espectros de difracción de rayos X nos manifiestan la existencia de β -SiC en todas las muestras pirolizadas a los tres tiempos, obteniendo la mejor señal en la pirólisis a 15 minutos, donde se confirma la presencia de todos los ángulos característicos del β -SiC.

En virtud de lo anterior es posible decir que: se tiene un método que produce nanopartículas de SiC mediante una combinación de sol-gel y microondas, obteniendo un solo politipo β -SiC cuando lo más frecuente en otros procesos es obtener mezclas de éste politipo con α -SiC.

REFERENCIAS

1. **Requena, Alberto y Zúñiga, José.** *Espectroscopía.* s.l. : PEARSON / Prentice Hall , 2004.
2. *New First Principles of Microwave-Material Interaction. Discovering the Role of the H Field and Anisothermal Reactions.* **Roy, R, Agrawal, D. K. y Cheng, J. P.** *Microwaves: Theory and Applications in Materials Processing*, págs. 471-485.
3. **Carter C., Barry y Norton M., Grant.** *Ceramic Materials, Science and Engineering.* s.l. : Springer, 2007.
4. *Characterization and Dielectric Properties of B-SiC Nanofibres.* **Yao, Yiming, Jänis, Anna y Klement, Uta.** 2008, *J. Mater. Sci.*, Vol. 43, págs. 1094-1101.
5. *Application of Microwave to Glaze and Ceramic Industry.* **Leonelli, Cristina, Veronesi, Paolo y Siligardi, C.**
6. *Heating Effect of BaTiO3 in Microwave Field and Microstructure of BaTiO3.* **Li, Yongwei y Liu, Hanxing.** 7, 1997, *Science in China (Series A)*, Vol. 40, págs. 779-784.
7. **Figureas, A., Rodriguez-Clemente, R. y Garelik, S.** *Influence of H2, partial pressure on the morphology and crystallization of SiC layers obtained by LPCVD using tetramethylsilane.* Toulouse, France : s.n., 1991.
8. *Synthesis of silicon carbide nanofibers by Sol-Gel and polymer blend techniques.* **Raman, V., Bhatia, G. y Bhardwaj, S.** s.l. : Springer Science, 2005, *Journal of Material Science*, Vol. 40, págs. 1521-1527.

-
9. *Synthesis of silicon carbide whiskers from substituted silicon alkoxides and rayon fibres.* **Raman, V., Parashar, V.K. y Dhakate, S.R.** 2002, *Journal of Sol-Gel Sciences and Technology*, Vol. 25, págs. 175-179.
10. **White, D. A., Oleff, S. M. y Fox, J. R.** Preparation of silicon carbide from organosilicon gels: II, gel pirolysis and SiC characterization. *Advanced Ceramic Materials.* 1987, págs. 2:53-59.
11. **White, D. A., Oleff, S. M. y Boyer, R. D.** Preparation of silicon carbide from organosilicon gels: I, Synthesis and characterization of precursors gel. *Advanced Ceramic Materials.* 1987, Vol. 1, págs. 2:45-52.
12. *Polymeric synthesis of silicon carbide with microwaves.* **Aguilar-Garib, J., Urueta, L. y Valdez, Z.** 3, 2007, *Journal of Microwave and Electromagnetic Energy*, Vol. 40, págs. 145-154.
13. **Pepe, A., Galliano, P. G. y Boeri, R.** *Obtención y Caracterización preliminar de recubrimientos de sílice por Sol-Gel sobre fundiciones.* s.l. : IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, 2000. págs. 871-877.
14. *Effect of ultrafine carbon precursors on the morphology of silicon carbide nanoparticles.* **Sevast'yanov, V. G., Pavelko, R. G. y Kuznetsov, N. T.** 5, s.l. : Pleiades Publishing, Ltd., 2007, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, Vol. 41, págs. 644-648.
15. *Photoluminescence Study of SiC Nanotubes.* **Nagarajan, K. y Kumara-Raman, S.** 2008, *Bulg. J. Phys.* , Vol. 35, págs. 53-57.
16. *Microwave synthesis of phase-pure, fine silicon carbide powder.* **Satapathy, L.N., y otros.** s.l. : Elsevier, 2005, *Materials Research Bulletin*, Vol. 40, págs. 1771-1882.
17. **Stanley, A. M.** *Meeting Air Change Criteria.* s.l. : ASHRAE IAQ Applications/Summer, 2003. págs. 18-19.

-
18. *Synthesis of silicon carbide nanorods from mixture of polymer and Sol-Gel silica.* **Raman, V., Bhatia, G. y Sengupta, P.R.** s.l. : Springer Science, 2007, J. Mater. Sci. , Vol. 42, págs. 5891-5895.
19. *Tribological Behavior of Nano-Onions in Krytox 143AB Evaluated.* **Street, Kenneth W., y otros.** s.l. : National Aeronautics and Space Administration/Glenn Research Center, 2004, Research and Technology - NASA, págs. 159-161.
20. *Synthesis of silicon carbide through the Sol-Gel process from different precursors.* **Raman, V., Bahl, O. y Dhawan, U.** 1995, Journal of Materials Science, Vol. 30, págs. 2686-2693.
21. *Development of carbon-ceramic composites through Sol-Gel and particulate routes.* **Raman, V., y otros.** 2002, Journal of Materials Science Letters, Vol. 21, págs. 317-320.
22. **Villalón, N.** *Fabricación de nanopartículas de SiC vía Sol-Gel en atmósfera estándar.* s.l. : Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Nuevo León, 2008.
23. **Aguilar-Garib, Juan Antonio.** *Procesamiento de materiales avanzados por medio de microondas. Programa de Doctorado en Ingeniería de Materiales.*
24. **Aguilar-Garib, Juan A.** *Producción de nanopartículas de carburos mediante sol-gel asistido por microondas.*
25. *Synthesis, structure and properties of nanosized silicon carbide.* **Andrievski, R. A.** s.l. : Advanced Study Center Co. Ltd., 2009, Rev.Adv.Mater.Sci. , Vol. 22.
26. *Effect of microwave annealing on silicon dioxide/silicon carbide structures.* **Bacherikov, Yu. Yu., Konakova, R. V. y Kocherov, A.** s.l. : MAIK Nauka/Interperiodica, 2003, Technical Physics, Vol. 48, págs. 598-601.
27. **Collignon, F.** *Cahier technologique sol-gel.* s.l. : CERTECH - Centre de Ressources Technologiques en Chimie, 2008.

-
28. *Polytype distribution of circumstellar silicon carbide: microstructural characterization by transmission electron microscopy.* **Daulton, T. L., Bernatowicz, T. J. y Lewis, R. S.** 24, s.l. : Pergamon, Elsevier Ltd., 2003, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, págs. 4743–4767.
29. *Synthesis of silicon carbide fibers by sol-gel processing.* **Hasegawa, I., y otros.** 1997, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 8, págs. 577-579.
30. *Polytypic transformations in silicon carbide. Progress in crystal growth and characterization.* **Jepps, N. W. y Page, T. F.** 1983, Vol. 7, págs. 259-307.
31. *Controlled synthesis of b-SiC nanopowders with variable stoichiometry using inductively coupled plasma.* **Leconte, Y., y otros.** s.l. : Springer, 2008, *Plasma Chem. Plasma Process*, Vol. 28, págs. 233-248.
32. *Heat and mass transfer in microwave processing.* **Saltiel, Craig y Datta, Ashim K.** 1999, *Advances in heat transfer*, Vol. 33.
33. *Microwave processing of ceramics.* **Janney, M. A., Kimrey, H. D. y Kiggans, J. O.** 1992, Materials Research Society.
34. **Meredith, Roger J.** *Engineer's Handbook of Industrial Microwave Heating.* s.l. : The Institution of Electrical Engineers, 1998.
35. **Halliday, D y Resnick, R.** *Fundamentos de la Física.* s.l. : CECSA, 1986.
36. **Willert-Porada, M.** *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing.* s.l. : Springer, 2001.
37. Physical and life sciences directorate. *Advanced Materials Synthesis Group.* [En línea] 2010. www-pls.llnl.gov.
38. **Serway y Jewett.** *Physics For Scientists and Engineers.* s.l. : Cengage Learning, 2002.
39. **Hartnett, James P.** *Handbook of heat transfer.* s.l. : McGraw Hill, 1998. Vol. 33.

-
40. **Wyatt y Dew-Hughes.** *Metals, ceramics and polymers, an introduction to the structure and properties of engineering materials.* s.l. : Cambridge University Press, 1974.
41. **HLAVÁČ, Jan.** *Technology of Glass and Ceramics. An Introduction.* s.l. : Elsevier , 1983.
42. **Urueta Hernández, Luis Alberto.** *Síntesis de SiC vía la reducción carbotérmica de la SiO₂ empleando microondas como fuente energía.* s.l. : Tesis de Maestría en Ingeniería de Materiales. FIME-UANL, 2005.
43. **Valdez Nava, Zarel.** *Sinterización de manganitas Ni-Fe empleando microondas como fuente de energía.* s.l. : Tesis de Doctorado en Ingeniería de Materiales. FIME-UANL, 2005.
44. **Carballido-Reboredo, María Raquel.** *Síntesis asistida por microondas de compuestos de interés biológico e industrial: haloarenos, fulvenos, tricloropirrolidonas, azoles y flavonoides. Modelado de espectros de absorción electrónica de flavonoides.* s.l. : Tesis de doctorado de la Universidad Santiago de Compostela, 2008.
45. **Rodríguez, C. A.** *Obtención de β -SiC mediante una fuente alterna de energía como las microondas.* s.l. : Tesis de Maestría en Ingeniería de Materiales. FIME-UANL, 1999.
46. *In situ x-ray diffraction study of graphite-diamond transition without catalysts under high pressures.* **Utzumi, W., Nakazawa, M. y Funakoshi, K.** 2004 , J. Phys.: Condens. Matter , Vol. 16 , pág. S1017.
47. *X-ray absorption spectroscopy of graphite oxide.* **Jeong, H. K., Noh, H. J. y Kim, J. Y.** s.l. : EPLA, 2008, Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics, Vol. 82, págs. 67004-p1 - 67004-p5.
48. *Spectroscopic and X-ray diffraction studies on fluid deposited rhombohedral graphite from the Eastern Ghats Mobile Belt, India.* **Parthasarathy, G., Sreedhar, B. y Chetty, T. R. K.** 7, 2006, CURRENT SCIENCE, Vol. 90, págs. 995-1000.

-
49. *Chem. Mater.* **Hu, Jun-qing, Lu, Qing-yi Lu y Tang, Kai-bin Tang.** 9, 1999, Vol. 11.
50. *A new rapid reduction-carbonization route to nanocrystalline B-SiC.* **Hu, Jun-qing, Lu, Qing-yi y Tang, Kai-bin.** 1999, *Chem. Mater.*, Vol. 11, págs. 2369-2371.
51. **Zhou, Weimin, y otros.** One-Dimensional SiC Nanostructures: Synthesis and Properties. Chapter 2, págs. 17-59.
52. *Phase Segregation in Silicon Carbide-Carbon Solid Solutions from XRD and NMR Studies.* **Mykhaylyk, Oleksandr O., Khimyak, Yaroslav Z. y Attfield, J. Paul.** 2002, *Chem. Mater.*, Vol. 14, págs. 1348-1353.
53. *Characterization of Si_{1-x}C_x:H Thin Films Deposited by PECVD for SiCOI Heterojunction Fabrication.* **Forhan, Neisy A. E., Fantini, Márcia C. A. y Pereyra, Inés.** 6, 2006, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 17, págs. 1158-1162.

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1 – Inversión estimada (por mercado) de la técnica sol-gel para los años 2007 y 2012. [1]</i>	5
<i>Figura 2 – Proceso sol-gel. [2]</i>	6
<i>Figura 3 – Posibles arreglos de las cadenas poliméricas según el pH del sol: una catálisis ácida (izquierda) y una catálisis básica (derecha).</i>	9
<i>Figura 4 – Mecanismo de hidrólisis para una catálisis ácida de alcóxidos metálicos.</i>	9
<i>Figura 5 – Mecanismo de hidrólisis para una catálisis básica de alcóxidos metálicos $M(OR)_n$.</i>	9
<i>Figura 6 – Onda Electromagnética. [6]</i>	12
<i>Figura 7 – Espectro electromagnético. [7]</i>	13
<i>Figura 8 – Interacción de microondas con diferentes materiales. [10]</i>	15
<i>Figura 9 – Ilustración de los diferentes mecanismos de polarización en un sólido. [13]</i>	17
<i>Figura 10 – Unidad estructural fundamental del SiC</i>	25
<i>Figura 11 – Bicapas fundamentales del SiC. [22]</i>	26
<i>Figura 12 – Politipos del SiC con sus bicapas correspondientes. [22]</i>	27
<i>Figura 13 – Secuencia de apilamiento para cinco politipos de SiC. [13]</i>	28
<i>Figura 14 – Dimensiones de la cavidad multimodo utilizada. La zona roja es la apertura por la que pasan las microondas del magnetrón hacia la cavidad.</i>	37
<i>Figura 15 – Dimensiones del accesorio adaptado al microondas como toma de gas.</i>	37
<i>Figura 16 – Posición del susceptor en el crisol de alúmina.</i>	38
<i>Figura 17 – Imagen del sistema dentro del microondas donde se llevó a cabo la pirólisis.</i>	38
<i>Figura 18 – Difractograma del susceptor utilizado.</i>	39
<i>Figura 19 – Reacciones de hidrólisis del sol-gel del PhMEOS</i>	42
<i>Figura 20 – Reacciones de condensación del sol-gel del PhMEOS.</i>	42
<i>Figura 21 – Reacciones de hidrólisis del sol-gel del TEOS</i>	44

<i>Figura 22 - Reacciones de hidrólisis y condensación del sol-gel del TEOS</i>	44
<i>Figura 23 – Espectro de difracción de rayos X de las muestras provenientes del precursor PhMEOS. T1, T2 y T3 son los tiempos de pirolizado en el microondas: 5, 10 y 15 minutos, respectivamente.</i>	47
<i>Figura 24 – “Cebollas” de grafito obtenidas en la muestra de gel de sílice con una pirolisis de 5 minutos.</i>	48
<i>Figura 25 – Imagen HR-TEM de una “cebolla” de grafito. ^[46]</i>	49
<i>Figura 26 – Imagen de HR-TEM de la muestra MWPhT2, la cual fue pirolizada en un tiempo de 10 minutos.</i>	50
<i>Figura 27 - Imagen calculada HR-TEM de la muestra pirolizada a 10 minutos. La imagen se muestra invertida para su mejor comparación con la fig. 26.</i>	51
<i>Figura 28 – Imagen HR-TEM del β-SiC calculadas a partir de la simulación de la estructuras cristalina. ^[22]</i>	51
<i>Figura 29 – Imágenes HR-TEM del diferentes politipos de SiC calculadas a partir de la simulación de la estructuras cristalina. ^[22]</i>	52
<i>Figura 30 – Imagen HR-TEM de un nanograno formado principalmente de β-SiC, con partes compatibles de α-SiC, obtenido por la técnica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) de polvos de SiC de 1μm, para la formación de nanopartículas de SiC ^[47]</i>	52
<i>Figura 31 – Espectro de difracción de rayos X de las muestras provenientes del precursor TEOS. T1, T2 y T3 son los tiempos de pirolizado en el microondas: 5, 10 y 15 minutos, respectivamente.</i>	53
<i>Figura 32 – Imagen HR-TEM de una nanopartícula producto del gel de sílice de TEOS pirolizada a 5 minutos.</i>	54
<i>Figura 33 – Por medio del software Digital Micrograph de GATAN se pudo verificar la distancia interplanar de las partículas, la cual corresponde a 2.13Å.</i>	56

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1 – Susceptores más comunes de microondas.</i>	23
<i>Tabla 2 - Propiedades de algunos compuestos refractarios. [21].....</i>	24
<i>Tabla 3 - Principales propiedades fisicoquímicas de algunos politipos del SiC. [23]</i>	27
<i>Tabla 4 - Alcoxilanos más comunes.</i>	34
<i>Tabla 5 – Alcóxidos que presentan alta toxicidad. Los alcóxidos estrechamente relacionados a estos también son altamente tóxicos.....</i>	35
<i>Tabla 6 – Reactivos y cantidades necesarias para la formación del gel de sílice del PhMEOS....</i>	41
<i>Tabla 7 - Reactivos y cantidades necesarias para la formación del gel de sílice del TEOS.....</i>	43
<i>Tabla 8 - Metodología para rotular las muestras pirolizadas.</i>	45

ÍNDICE

A		F	
Acheson	25	Faraday, Michael.....	11
Aislantes ideales.....	15	M	
Alcoxilanos.....	34	Materiales dieléctricos	15
Alineamiento dipolar.....	16	Maxwell, James Clerk	11
C		Microondas.....	11, 13
Calentamiento anisotérmico	21	Ingeniería de.....	2
Calentamiento resistivo.....	20	N	
Catálisis de reacciones.....	21	Niveles de toxicidad	34
Combustibles fósiles	1	O	
Conductores ideales.....	15	Oersted, Hans Christian	11
D		Ondas Electromagnéticas	12
Dipolos	15	Organometálico.....	7
E		P	
Ecuaciones de Maxwell	17	Pérdidas de conducción.....	16
Efectos microondas.....	18	Polarización atómica.....	16
Efectos ponderomotivos.....	21		
Electromagnetismo	11		

Polarización de Maxwell-Wagner..... Véase		S	
Polarización espacial de carga			
Polarización electrónica.....16		Sistemas acuosos.....10	
Polarización espacial de carga16		Sistemas orgánicos.....10	
Polimerización10		Sol-Gel..... 4	
Polimorfismo.....25		Envejecimiento..... 10	
Politipismo25		Gelificación..... 10	
		Materiales resultantes 5	
		pH..... 8	
		Preparación del Sol 10	
		Tratamiento térmico..... 11	
		Susceptores.....22	
	Q		
Química dulce Véase Sol-Gel			
	R		
			T
RADAR.....14			Transformaciones de politipos.....29
Rotación dipolar.....19			