

# Síntesis de nanopartículas de $\beta$ -SiC mediante microondas

**Karina Araceli Cabriales Gómez, Juan Antonio Aguilar Garib**

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica

Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología

karina.cabriales@gmail.com

## **RESUMEN**

*En este trabajo se produjeron nanopartículas de carburo de silicio  $\beta$ -SiC de estructura cúbica, utilizando dos precursores preparados mediante sol-gel. El primero de ellos fue tetraetoxisilano como fuente de silicio, con bakelita como fuente de carbono, el segundo precursor fue feniltrimetoxisilano como fuente de silicio y carbono a la vez. Estos precursores fueron pirolizados mediante microondas en una atmósfera de nitrógeno. Nanopartículas de aproximadamente 5 nm fueron observadas mediante HR-TEM y se determinó que su arreglo corresponde al  $\beta$ -SiC. La presencia de este compuesto fue corroborada mediante difracción de rayos X.*

## **PALABRAS CLAVE**

$\beta$ -SiC, microondas, sol-gel, tetraetoxisilano, feniltrimetoxisilano

## **ABSTRACT**

*Nanoparticles of silicon carbide  $\beta$ -SiC of cubic lattice were produced in this work using two precursors prepared by means of sol-gel. The first one was tetraetoxysilene as a source of silicon, with bakelite as a source of carbon, the second precursor was phenyltrimetoxysilene as a source of both, silicon and carbon. These precursors were pyrolyzed by means of microwaves under a nitrogen atmosphere. Nanoparticles of approximately 5 nm were observed by means of HR-TEM and it was found that their arrangement corresponds to  $\beta$ -SiC. The presence of this compound was confirmed by means of X-rays diffraction.*

## **KEYWORDS**

$\beta$ -SiC, microwaves, sol-gel, tetraetoxysilene, phenyltrimetoxysilene

## **INTRODUCCIÓN**

La producción y uso de nanopartículas es cada vez más extensa y al igual que con otros productos, la búsqueda de métodos para producirlas de manera eficiente y confiable es continua. Entre diversas opciones se ha propuesto el uso de microondas como medio para proporcionar la energía que los procesos de síntesis requieren. En particular en este trabajo se produjeron nanopartículas de carburo de silicio del polítipo 3C-SiC ( $\beta$ -SiC) mediante la pirolización, bajo una atmósfera de nitrógeno, de precursores obtenidos mediante sol-gel.

La preparación de un material por medio del proceso sol-gel requiere la mezcla de los constituyentes o precursores en una fase líquida, hasta obtener una disolución homogénea, la cual 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.<sup>1</sup> Un procedimiento sol-gel típico parte de 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 utilizado. 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 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 la temperatura, la reactividad del alcóxido, el tipo de solvente, y la acidez.

Las reacciones de hidrólisis y condensación conducen a la formación de agregados de partículas extremadamente pequeñas, que se enlazan hasta formar un agregado único denominado gel, el cual continúa reaccionando, produciendo cambios químicos y nanoestructurales como la polimerización en la que aumenta su densidad y resistencia mecánica.

## CARBURO DE SILICIO

El carburo de silicio, SiC, es uno de los cerámicos no-óxidos que se utiliza en la industria refractaria por su alto punto de fusión y bajo coeficiente de expansión térmica; es también un abrasivo de dureza cercana a la del diamante. En cuanto a sus aplicaciones en electrónica, por su alto "band gap", alta conductividad térmica, alta fuerza de campo de interrupción eléctrica y alta velocidad de flujo de

saturación, es un material adecuado para electrónica de potencia y dispositivos de alta frecuencia.<sup>2,3</sup> El SiC, tanto en sus formas amorfa o cristalina, ha sido objeto de investigación para aplicaciones en campos optoelectrónicos y microelectrónicos como películas delgadas de diodos emisores de luz, dispositivos electroluminiscentes y transistores bipolares entre otros.<sup>2</sup>

El SiC fue sintetizado por primera vez por Acheson en 1891 mediante la fusión de arcilla ( $SiO_2$ ) con carbón (C) en un horno de arco eléctrico a  $2400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 36 horas, él encontró pequeños cristales azules a los que llamó carborundum, derivado de corundum  $Al_2O_3$ , porque creyó que estaban formados de aluminio y carbono. Actualmente este método se sigue utilizando para la obtención de SiC a nivel industrial, aunque una de sus desventajas es el poco control que se tiene en la formación de los politipos y polimorfos del SiC.<sup>4</sup>

Un politipo es una clase especial de polimorfo en el que se tiene que la diferencia en las estructuras cristalinas de un compuesto se deben solo al orden en el cual está apilada una capa bidimensional (plano atómico). En 1912, Baumhauer descubrió las primeras tres estructuras politípicas del SiC;<sup>5</sup> actualmente, se han clasificado más de 200 politipos del SiC.<sup>6</sup> 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 (figura 1).

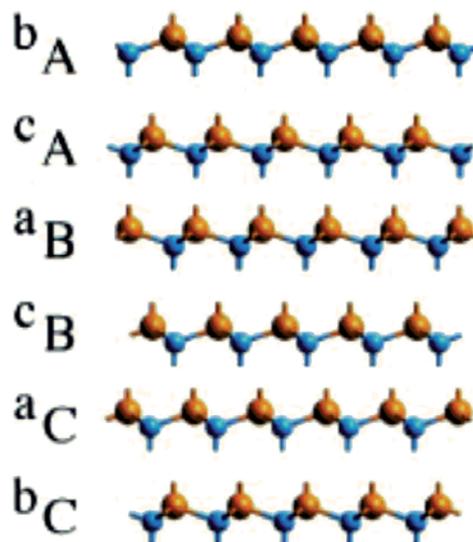


Fig. 1. Bicapas fundamentales del SiC.<sup>5</sup>

Las secuencias de apilamiento no alteran significativamente las longitudes de los enlaces o la densidad (tabla I). Si el número de bicapas en una celda unidad es par, la simetría será hexagonal, en otro caso será cúbica o romboédrica. El SiC normalmente se clasifica, según sus polimorfos, como  $\alpha$ -SiC y  $\beta$ -SiC, donde los polimorfos hexagonal y romboédrico son  $\alpha$ -SiC; mientras que el polimorfo cúbico es  $\beta$ -SiC.<sup>5</sup> 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 ó R, cúbica, hexagonal y romboédrica, respectivamente (figura 2). Los politipos más comunes del SiC son el 2H, 3C, 4H, 6H y el 15R (figura 3).

La formación del  $\beta$ -SiC normalmente se da a temperaturas aproximadas a 1500 °C, aunque hay reportes de haber obtenido  $\beta$ -SiC debajo de esta temperatura,<sup>8,9</sup> y se considera que es más estable que otros politipos hexagonales a temperaturas

Tabla I. Propiedades de algunos politipos de SiC.<sup>7</sup>

PROPIEDAD	POLITIPO			
	3C-SiC ( $\beta$ -SiC)	2H-SiC ( $\alpha$ -SiC)	4H-SiC ( $\alpha$ -SiC)	6H-SiC ( $\alpha$ -SiC)
Grupo espacial	F43m	P63mc	P63mc	P63mc
Hexagonalidad [%]	0	100	50	33
Orden de empaquetamiento	ABC	AB	ABCB	ABCACB
Constante a de red [nm]	0.4358 - 0.4359	0.3075 - 0.3081	0.3070 - 0.3081	0.3073 - 0.3081
Constante c de red [nm]	-	0.5031 - 0.5048	1.0053 - 1.0080	1.5109 - 1.5120
Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	3.215	3.219	3.215	3.212
Band Gap [eV]	2.39	3.33	3.26	3.00
Conductividad térmica [W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	3.6	-	4.9	4.9
Movilidad de electrones [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> , 300 K]	≤ 1000	-	≤ 850	≤ 450
Movilidad de huecos [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> , 300 K]	≤ 40	-	≤ 120	≤ 100
Resistividad eléctrica [ $\Omega$ cm]		102 - 103		

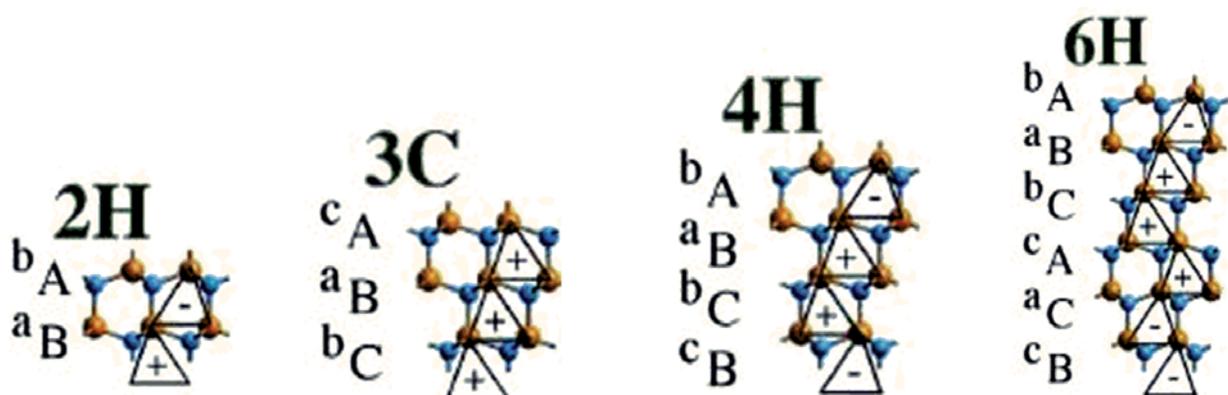


Fig. 2. Politipos del SiC con sus bicapas correspondientes.<sup>5</sup>

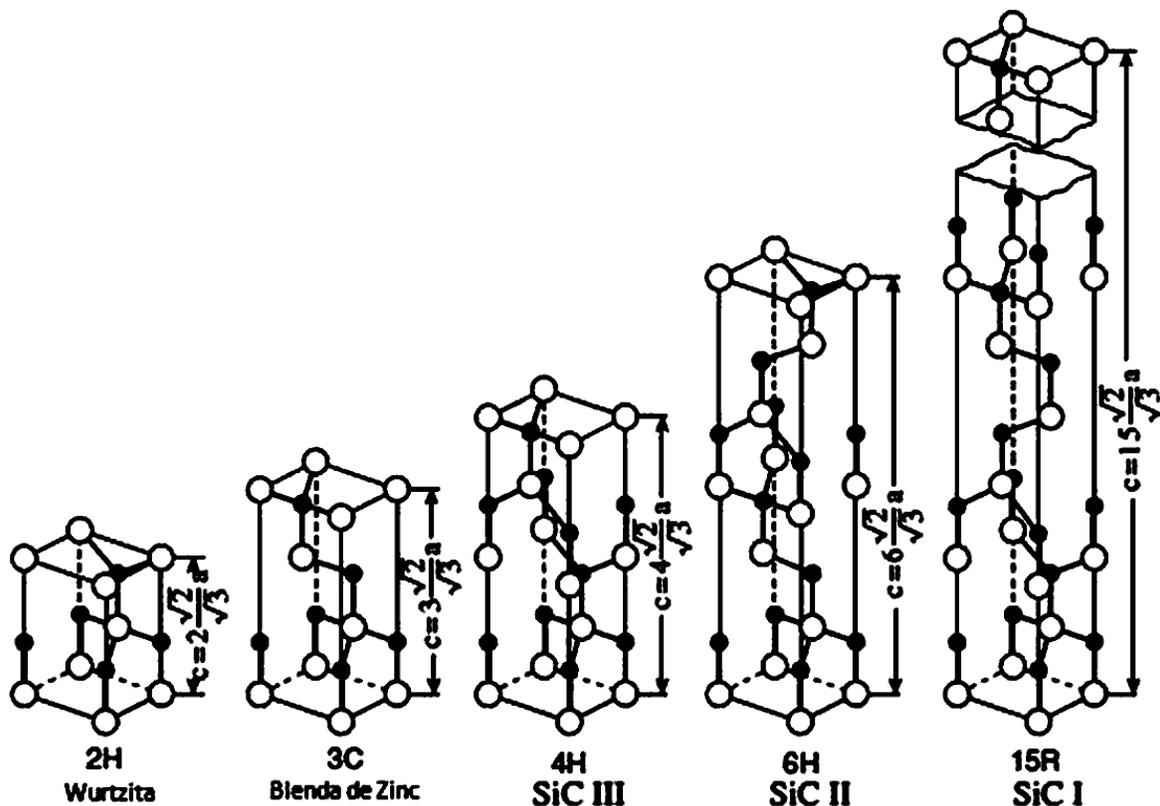


Fig. 3. Secuencia de apilamiento de cinco politipos de SiC.<sup>6</sup>

menores a 2000 °C. A temperaturas superiores, el  $\beta$ -SiC se transforma en  $\alpha$ -SiC hexagonal.<sup>10</sup> 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.<sup>11</sup>

Las transformaciones polimórficas 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 mayores que 2000 °C, pero el 6H no se puede transformar a 3C a temperaturas menores que 2000 °C.

### SÍNTESIS DE SiC

Entre los métodos para sintetizar SiC mediante sol-gel se puede destacar el reportado por Nakamura *et al.*<sup>12</sup> en el que se utiliza como precursor un alcóxido metálico y se añade una resina fenólica con el fin de agregar carbono a la reacción; para

después realizar una reducción carbotérmica a presión y temperatura controlada en Ar a 1500 °C para la obtención de fibras de  $\beta$ -SiC. De igual manera, Raman *et al.*<sup>8, 13-15</sup> sintetizaron nanofibras de SiC utilizando alcóxidos metálicos de silicio y diferentes precursores de carbono, tales como resina polimérica en solución, carbón verde, grafito, entre otros, para después efectuar una reducción carbotérmica en Ar a 1400 °C, y determinaron 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.*<sup>16</sup> utilizaron como precursores de carbono diferentes materiales, entre los que se encontraban una resina fenólica, una suspensión 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. White *et al.*<sup>17, 18</sup> 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 cuanto al uso de microondas para la formación de compuestos, se puede mencionar a Nagarajan *et al.*<sup>19</sup>, los cuales prepararon nanotubos de SiC utilizando 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.*<sup>9</sup> sintetizaron SiC en un microondas tubular a 2.45 GHz, mediante una reacción en estado sólido, por medio de Si y C. Determinaron que es posible la obtención de SiC a partir de los 900 °C, presentándose así mismo Si sin reaccionar, el cual disminuye hasta desaparecer completamente cuando la experimentación se lleva a 1200 °C, obteniendo  $\beta$ -SiC solamente. Aguilar *et al.*<sup>20-22</sup> prepararon este mismo compuesto por medio de una síntesis sol-gel y microondas, demostrando que el gel polimérico de sílice pirolizado al vacío produce  $\beta$ -SiC, posteriormente, Aguilar *et al.*<sup>23</sup> 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 mediante microscopía electrónica de transmisión, TEM, se obtuvieron distancias interplanares de 0.2513 nm, que coinciden con la distancia obtenida por figuras *et al.*<sup>24</sup> de 0.251 nm para el  $\beta$ -SiC.

## EXPERIMENTACIÓN

En este trabajo se llevaron a cabo dos procesos sol-gel. En el primero se utilizó tetraetoxysilano, TEOS, como precursor de silicio y una resina fenólica como precursor de carbono; mientras que en el segundo 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 SiC. La hidrólisis de los precursores se efectuó con agua y se utilizaron catalizadores. Después de ello, el gel de sílice obtenido se convierte en el precursor directo del SiC, el cual fue expuesto a microondas en una cavidad multimodo a diferentes tiempos para su pirólisis.

## Precusores de silicio y carbono

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

Los alcoxilanos poseen excelente estabilidad térmica y son líquidos en un amplio intervalo de temperatura, el cual puede ampliarse si se utilizan 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 al  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  (tetrametoxysilano),  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  (trimetoxysilano) y el  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$  (trietoxysilano). 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.

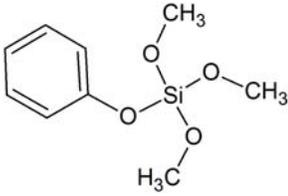
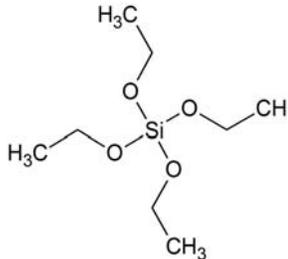
Se aprovechó el grupo aromático del PhMEOS como precursor de carbonos en la reacción de sol-gel modificada, de esta manera, un solo reactivo provee el Si y C. Para la otra reacción de sol-gel, los grupos funcionales metilos ( $-\text{CH}_3$ ) se pierden al realizarse la gelificación, por lo que la reacción requiere de un precursor de carbono; como tal, fue elegida una resina fenólica que fue disuelta en acetona y añadida al sol de la síntesis.

## Solventes

Otros de los reactivos usados fueron los alcoholes metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) y etanol ( $\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OH}$ ). 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 ( $-\text{CH}_3$ ) y etil ( $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), los cuales 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,  $\text{SiOH}$ , como producto estable de la condensación. Una

Reactivo	Nombre común	Fórmula	Molécula
Feniltrimetoxisilano (97% Aldrich)	PhMEOS	$C_6H_5OSi(OCH_3)_3$	
Tetraetoxisilano (Grado reactivo 98% Aldrich)	TEOS	$Si(OCH_2CH_3)_4$	

vez realizada la hidrólisis y la condensación, se agregó hidróxido de amonio,  $NH_4OH$ , el cual es un catalizador para la gelificación.

### Atmósfera

Se utilizó nitrógeno, el reactor 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 del reactor salga, manteniendo una atmósfera de  $N_2$ . Esta condición fue extrapolada de una norma ASHRAE <sup>25</sup> 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 por hora.

### Microondas

Una vez que se tuvieron los geles de sílice, a partir de la síntesis sol-gel, se secaron y 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 la cavidad (figura 4) de un horno de microondas convencional de 2.45 GHz de potencia variable, máximo 1200 W, modificado para efectuar la experimentación. Se fijó la tubería de alimentación del  $N_2$  a la lámina inferior de la cavidad, a ras, en donde E es cero.

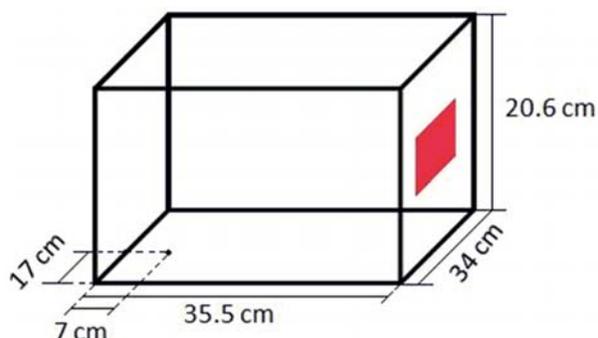


Fig. 4. Dimensiones de la cavidad multimodo utilizada. La zona roja es la apertura por la que pasan las microondas del magnetrón hacia la cavidad.

### Susceptores

Se utilizó como susceptor al  $\alpha$ -SiC, el cual se sabe que es un buen absorbedor de microondas a temperatura ambiente y mayores.<sup>26</sup> Fue colocado en forma de barra sólida de 3 cm de largo contra 3 mm de diámetro en el centro del crisol de alúmina (figura 5), quedando por encima del gel de sílice para evitar la contaminación del gel con la barra de  $\alpha$ -SiC. 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.

Pudiera parecer redundante utilizar  $\alpha$ -SiC para la formación de nanopartículas de SiC; pero los susceptores más comunes en las microondas son el SiC y el grafito; sin embargo este último es

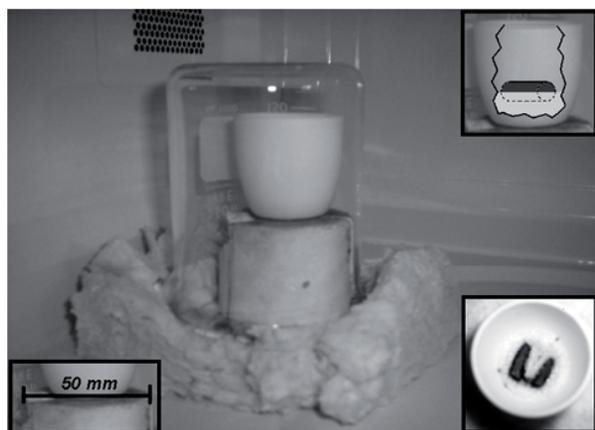


Fig. 5. Imagen del sistema dentro del microondas donde se llevó a cabo la pirólisis.

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  $\alpha$ -SiC como susceptor es que, como se mencionó anteriormente, la formación del  $\alpha$ -SiC a través del  $\beta$ -SiC ( $\beta$ -SiC  $\rightarrow$   $\alpha$ -SiC) no es reversible, por lo que no existe la probabilidad de la formación de  $\beta$ -SiC a partir del susceptor que se está utilizando ni posibilidad de contaminación por la distancia a la que se encuentra.

En la figura 6 se muestra un espectro de difracción de rayos X del susceptor utilizado.

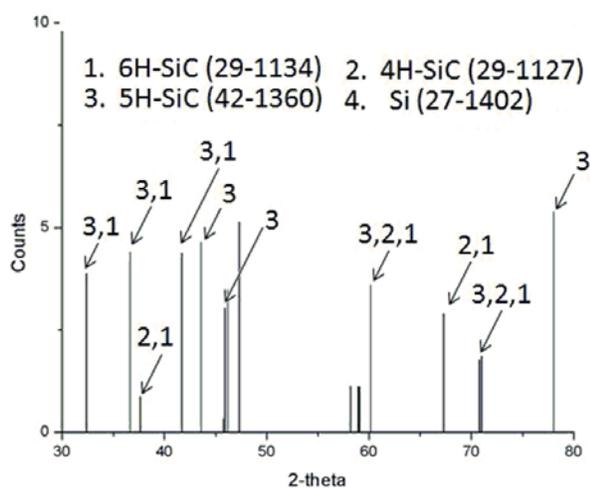


Fig. 6. Difractograma del susceptor utilizado.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el proceso sol-gel con PhMEOS (tabla III) se agregó a un vaso de precipitado este precursor,

agua bidestilada y metanol en relación molar de 1: 3: 2 y se agitó durante 5 minutos. Se añadió HCl en relación molar con el PhMEOS 1: 0.05 y se agitó durante 30 minutos. Se añadió  $\text{NH}_4\text{OH}$ , en relación mol: volumen con respecto al precursor de 1 mol: 60 ml y se esperó 5 minutos. 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  $\text{NH}_4\text{OH}$  y de HCl. Las reacciones de hidrólisis y condensación se presentan en las figuras 7 y 8 respectivamente. Se colocó la muestra con el gel lavado en una mufla a  $80^\circ\text{C}$  durante dos días para el secado y luego se molió el gel obtenido en un mortero de porcelana.

Para el proceso sol-gel con TEOS y resina fenólica (tabla IV) 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. 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 = 1 g: 3 ml y se colocó en el agitador ultrasónico 30 minutos. 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. Se añadió  $\text{NH}_4\text{OH}$  y se agitó con una varilla de vidrio de manera manual de ser necesario. 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  $\text{NH}_4\text{OH}$  y de HCl. Las reacciones de hidrólisis y condensación se presentan en las figuras 9 y 10 respectivamente. El gel se lavó, secó y molió como en el caso del PhMEOS.

El procedimiento para la pirólisis de los geles provenientes del PhMEOS y del TEOS consistió en colocar 1.5 g de muestra en un crisol de alúmina para después colocar el susceptor 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  $\text{N}_2$  el cual ingresaba por la parte baja de la campana. Los tiempos de exposición fueron de 5, 10 y 15 minutos a 1200 W, con lapsos de 30 minutos de reposo para el horno de microondas entre pruebas. Inicialmente se consideró la medición de la temperatura, pero dado el tamaño de la muestra las lecturas no son confiables, además lo más importante

Tabla III. Reactivos y cantidades necesarias para la formación del gel de sílice del PhMEOS.			
Reactivo	Fórmula	Cantidad [g]	Relación
Feniltrimetoxisilano PhMEOS (97% Aldrich)	$C_6H_5Si(OCH_3)_3$	40	1:1
Agua destilada	$H_2O$	10.9019	3:1
Metanol(ACS Fermont)	$CH_3OH$	12.9269	2:1
Ácido clorhídrico (1N CRT Scientific)	$HCl$	0.3677	0.05:1
Hidróxido de amonio (CRT Scientific)	$NH_4OH$	12.1 [ml]	---

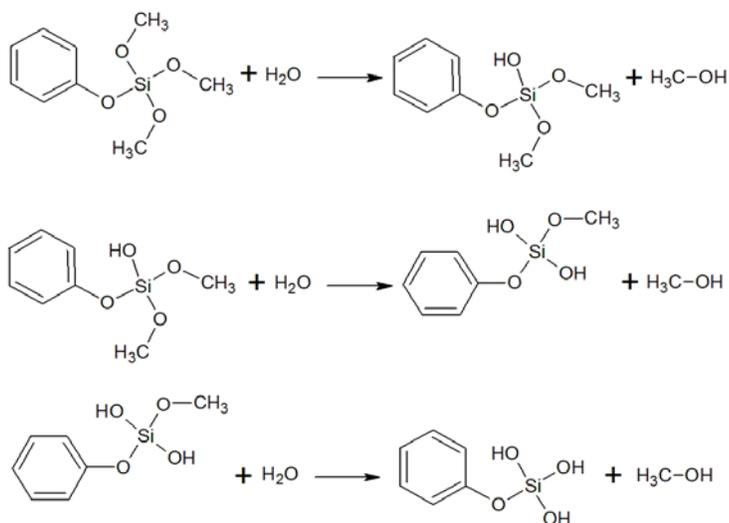


Fig. 7. Reacciones de hidrólisis del sol-gel del del PhMEOS.

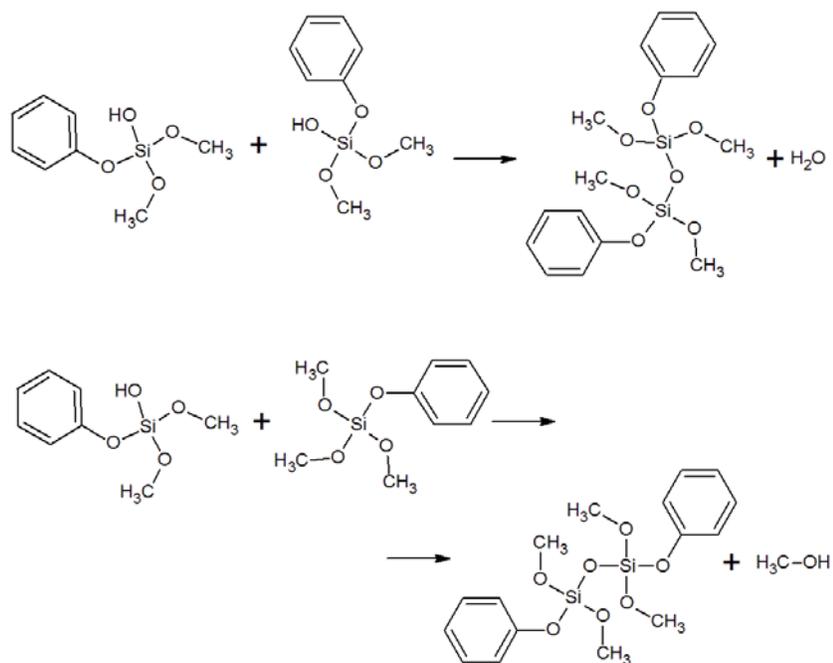


Fig. 8. Reacciones de condensación del sol-gel del del PhMEOS.

Tabla IV. Reactivos y cantidades necesarias para la formación del gel de sílice del TEOS.			
Reactivo	Fórmula	Cantidad [g]	Relación
Tetraetoxisilano TEOS (98% Aldrich)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	41.6656	1:1
Agua destilada	$\text{H}_2\text{O}$	14.4118	4:1
Etanol (Absoluto ACS Fermont)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	36.8547	4:1
Ácido clorhídrico (1N CRT Scientific)	$\text{HCl}$	0.3646	0.05:1
Hidróxido de amonio (CRT Scientific)	$\text{NH}_4\text{OH}$	12 [ml]	---
Resina Fenólica (Baquelita - Metlab)	---	54.1653	1.3 g : 1 g
Acetona (ACS Fermont)	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	162.4859 [ml]	1 g resina : 3 ml acetona

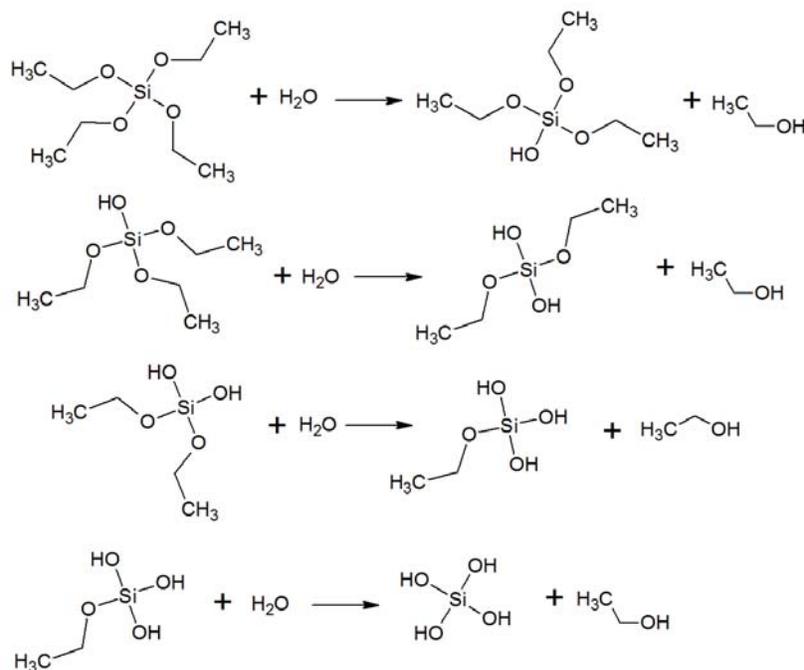


Fig. 9. Reacciones de hidrólisis del sol-gel del TEOS.

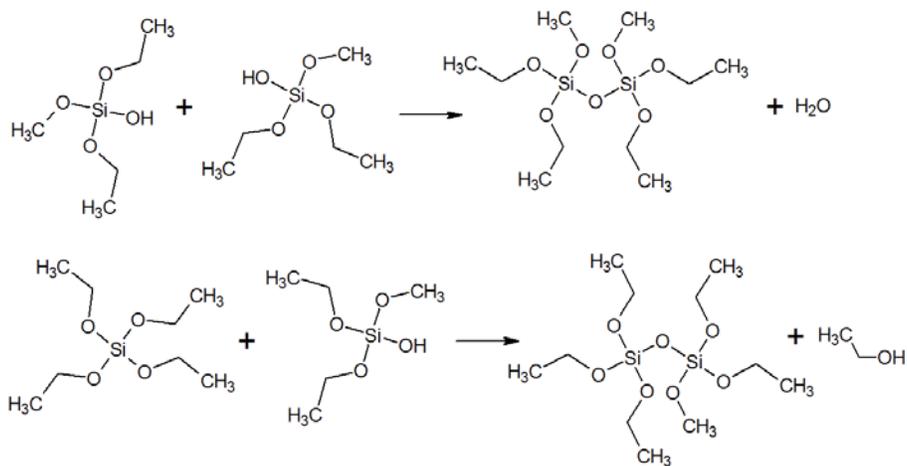


Fig. 10. Reacciones de condensación del sol-gel del TEOS.

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.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La muestra para analizar se toma de la sección media, y fue caracterizada por medio de difracción de rayos X con una radiación de  $\text{CuK}\alpha$  con una longitud de onda de  $1.54 \text{ \AA}$ ; y por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. En la figura 11 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  $\beta$ -SiC, pero también se nota la existencia de picos a aprox.  $28^\circ$ ,  $39^\circ$ ,  $54^\circ$  y  $78^\circ$  correspondientes al grafito.<sup>27-29</sup> 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  $\beta$ -SiC. Al obtener señales a  $76^\circ$  y  $90^\circ$  se descarta la posibilidad de que se haya formado otro politipo del SiC, ya que estas señales son únicas y características del  $\beta$ -SiC, a diferencia de otras que pueden presentarse en varios politipos.

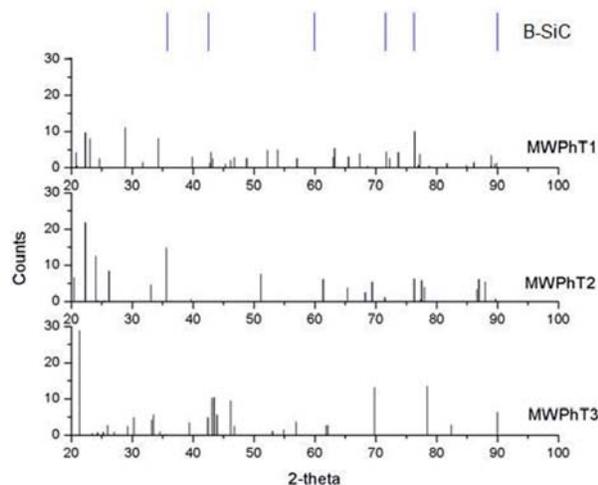


Fig. 11. Espectro de difracción de rayos X de las muestras provenientes del precursor PhMEOS pirolizado durante 5 (MWPhT1), 10 (MWPhT2) y 15 (MWPhT3) minutos.

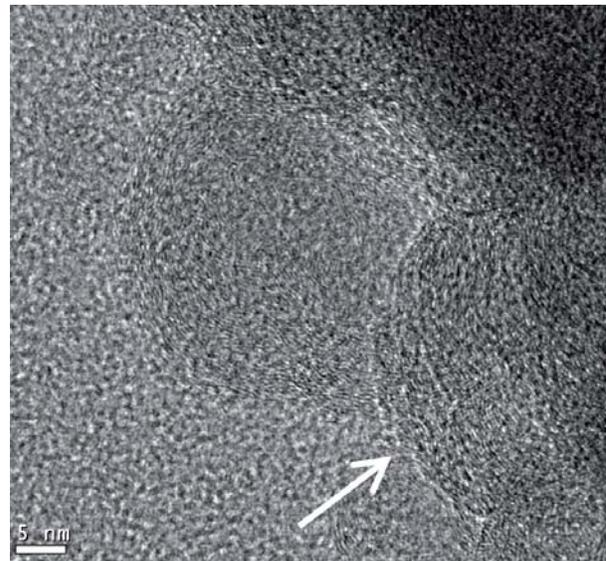


Fig. 12. “Cebollas” de grafito obtenidas en la muestra de gel de sílice con una pirólisis de 5 minutos.

La figura 12 presenta una imagen HR-TEM de la muestra MWPhT1, pirolizada en 5 minutos. Se puede observar la formación de estructuras cristalinas redondas, comúnmente llamadas “cebollas” y características del grafito. Al comparar esta imagen con la obtenida por de Street *et al.*<sup>30</sup> y presentada en la figura 13 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

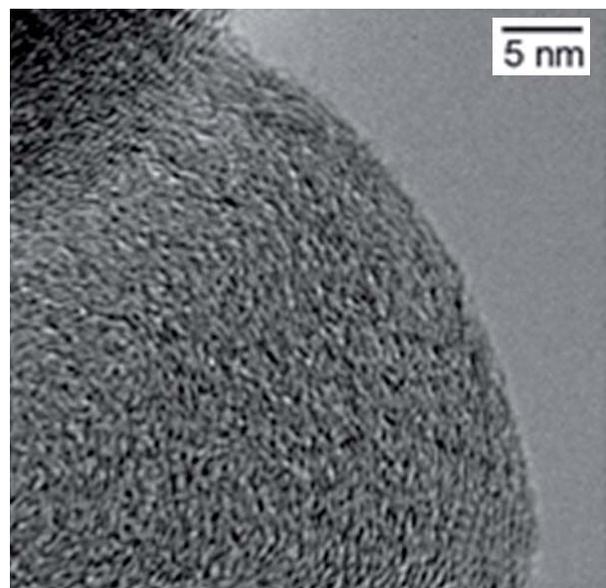


Fig. 13. Imagen HR-TEM de una “cebolla” de grafito.<sup>30</sup>

rompimiento del grupo funcional fenil del resto de la molécula del PhMEOS para su subsecuente enlazado únicamente entre grupos feniles.

En la figura 14 se presenta una HR-TEM de la muestra MWPhT2, la cual fue pirolizada en 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 (figura 15). Daulton *et al.*<sup>5</sup> obtuvieron imágenes HR-TEM del SiC calculadas a partir de simulaciones de sus estructuras cristalinas. En la figura 16 se muestra la HR-TEM calculada obtenida por Daulton *et al.*<sup>5</sup> Con esto se confirma

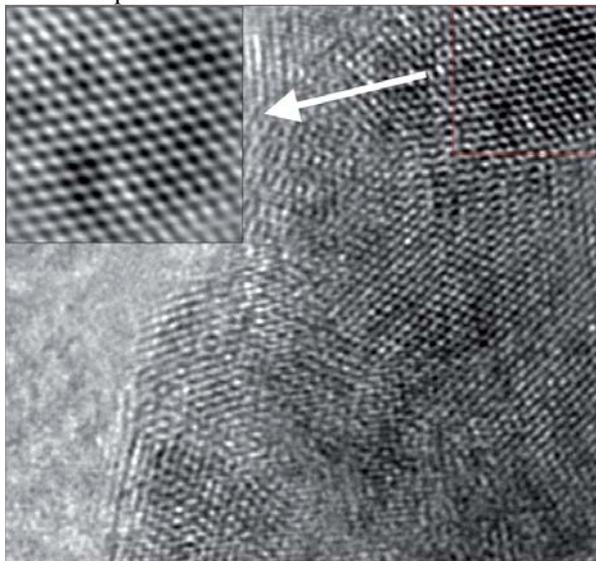


Fig. 14. Imagen de HR-TEM de la muestra MWPhT2, la cual fue pirolizada en un tiempo de 10 minutos.

la obtención de  $\beta$ -SiC ya que los otros politipos del SiC son notoriamente diferentes (figura 17), e incluso

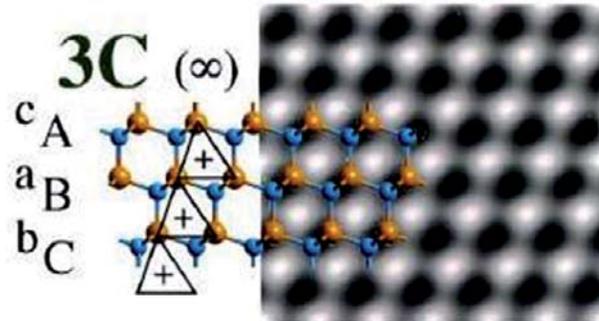


Fig. 15. Imagen HR-TEM del  $\beta$ -SiC calculadas a partir de la simulación de la estructuras cristalina.<sup>5</sup>

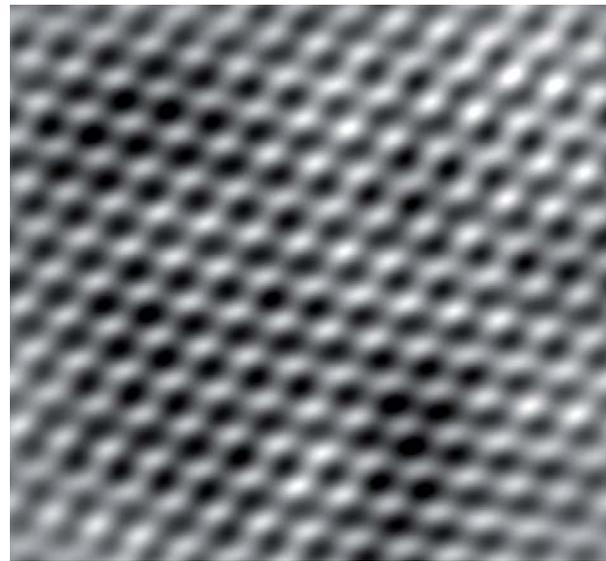


Fig. 16. Imagen calculada HR-TEM de la muestra pirolizada a 10 minutos. La imagen se muestra invertida para su mejor comparación con la figura 14.

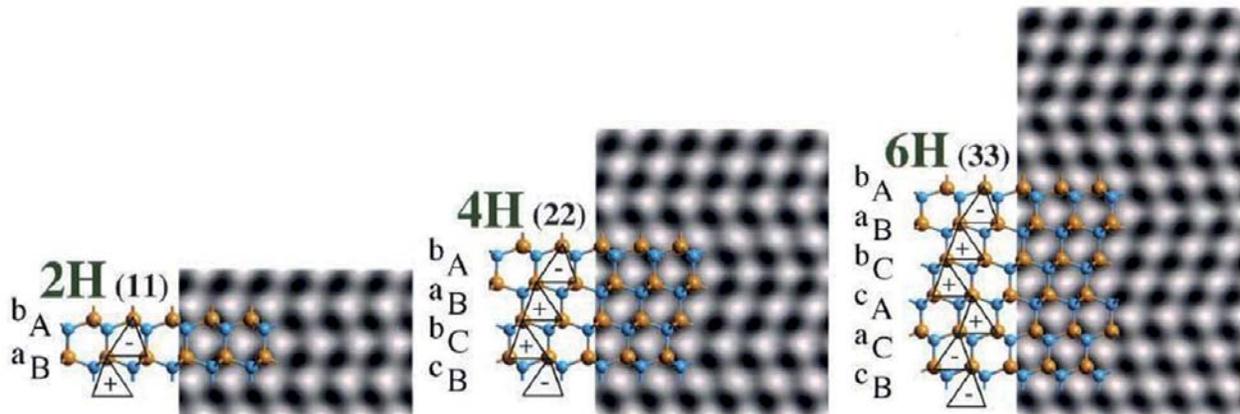


Fig. 17. Imágenes HR-TEM del diferentes politipos de SiC calculadas a partir de la simulación de la estructuras cristalina.<sup>5</sup>

en muestras formadas por ambos politipos de SiC, la diferencia es notable.<sup>31</sup>

En la figura 18 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  $\beta$ -SiC.<sup>3, 32-35</sup> Así mismo, también se observó la presencia de los picos correspondientes al grafito en todas las muestras.<sup>27-29</sup> Esto se explica por el uso de una

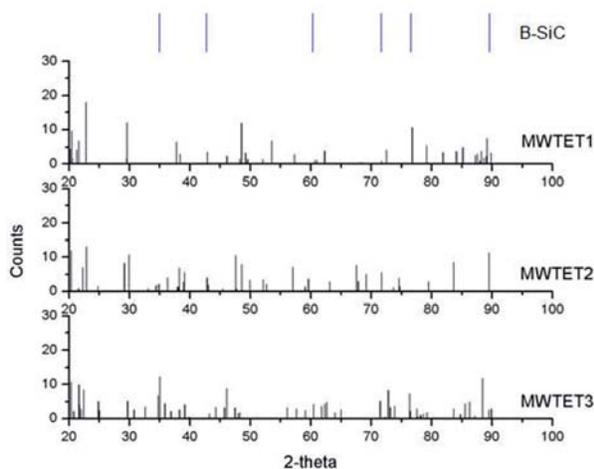


Fig. 18. Espectro de difracción de rayos X de las muestras provenientes del precursor TEOS pirolizado en 5 (MWTET1), 10 (MWTET2) y 15 (MWTET3) minutos.

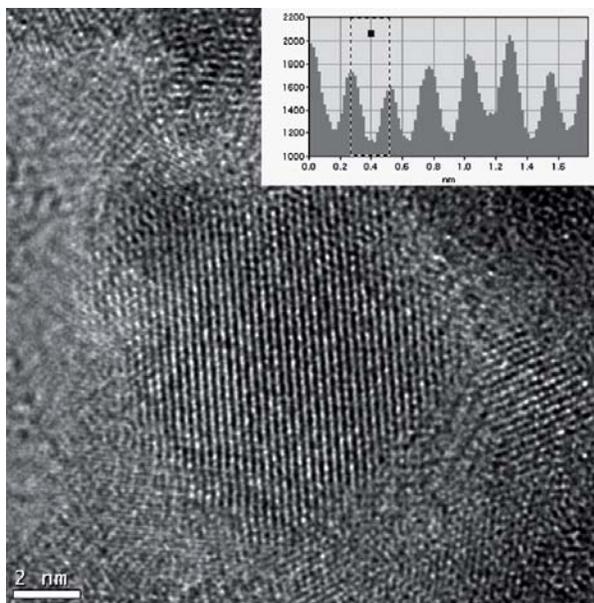


Fig. 19. Imagen HR-TEM de una nanopartícula producto del gel de sílice de TEOS pirolizada a 5 minutos.

resina fenólica como precursor de carbono, lo cual da una mayor concentración de este elemento en las muestras, convirtiendo al Si en el reactivo limitante para la formación de SiC. En la figura 19 se presenta una imagen HR-TEM de la muestra MWTET1, a 5 minutos, en la cual se ven arreglos cristalinos.

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  $\beta$ -SiC. La figura 20 corresponde a la muestra MWTET3 presenta una distancia interplanar de 2.13 Å, la cual es similar a la reportada por Leconte *et al.*<sup>31</sup> para el plano (200) del  $\beta$ -SiC de 2.17 Å.

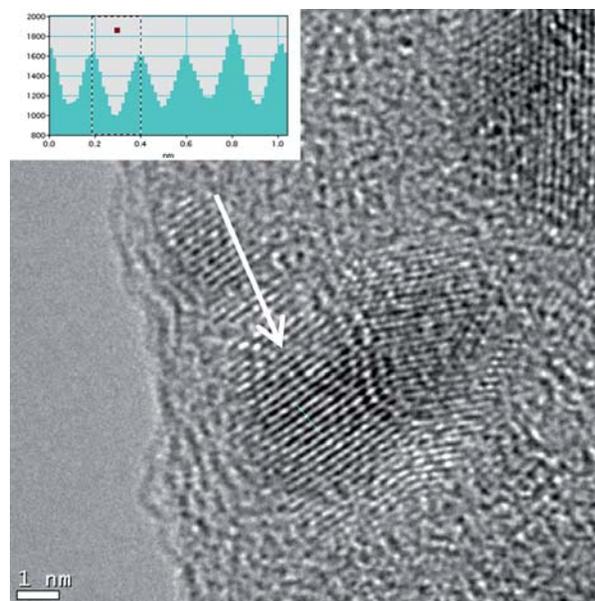


Fig. 20. Por medio del software Digital Micrograph de GATAN se pudo verificar la distancia interplanar de las partículas, la cual corresponde a 2.13Å.

## CONCLUSIÓN

En el caso de la síntesis sol-gel con PhMEOS y su posterior pirólisis se demostró que el carbono necesario para la formación del SiC fue obtenido de los precursores agregados. Por medio de la difracción de rayos X, se pudo demostrar la presencia de  $\beta$ -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. Se obtuvo un patrón de planos cristalinos característico del  $\beta$ -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 se comprueba la formación de nanopartículas de tamaños aproximados a los 5 nm con distancias interplanares características del SiC. Los espectros de difracción de rayos X nos manifiestan la existencia de  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -SiC cuando lo más frecuente en otros procesos es obtener mezclas de este politipo con  $\alpha$ -SiC.

## REFERENCIAS

1. Pepe, A., Galliano, P. G. y Boeri, R. Obtención y Caracterización preliminar de recubrimientos de sílice por Sol-Gel sobre fundiciones. IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, 2000. págs. 871-877.
2. Yao, Yiming, Jānis, Anna y Klement, Uta. Characterization and Dielectric Properties of B-SiC Nanofibres. 2008, *J. Mater. Sci.*, Vol. 43, págs. 1094-1101.
3. Hu, Jun-qing, Lu, Qing-yi y Tang, Kai-bin. A new rapid reduction-carbonization route to nanocrystalline B-SiC. 1999, *Chem. Mater.*, Vol. 11, págs. 2369-2371.
4. HLAVÁČ, Jan. *Technology of Glass and Ceramics. An Introduction.* s.l. : Elsevier , 1983.
5. Daulton, T. L., Bernatowicz, T. J. y Lewis, R. S. Polytype distribution of circumstellar silicon carbide: microstructural characterization by transmission electron microscopy. 24, Pergamon, Elsevier Ltd., 2003, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, págs. 4743–4767.
6. Carter C., Barry y Norton M., Grant. *Ceramic Materials, Science and Engineering.* Springer, 2007.
7. Andrievski, R. A. Synthesis, structure and properties of nanosized silicon carbide. Advanced Study Center Co. Ltd., 2009, *Rev. Adv. Mater. Sci.* , Vol. 22.
8. Raman, V., Bahl, O. y Dhawan, U. Synthesis of silicon carbide through the Sol-Gel process from different precursors. 1995, *Journal of Materials Science*, Vol. 30, págs. 2686-2693.
9. Satapathy, L. N., Ramesh, P. D., Agrawal D. y Roy R. Microwave synthesis of phase-pure, fine silicon carbide powder. Elsevier, 2005, *Materials Research Bulletin*, Vol. 40, págs. 1771-1882.
10. Raman, V., Bhatia, G. Aggarwal, R. K., Sengupta, P. R. y Mishra, A. Development of carbon-ceramic composites through Sol-Gel and particulate routes. 2002, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 21, págs. 317-320.
11. Jepps, N. W. y Page, T. F. Polytypic transformations in silicon carbide. *Progress in crystal growth and characterization.* 1983, Vol. 7, págs. 259-307.
12. Hasegawa, I., Nakamura, T., Motojima, S. y Kajiwara M. Synthesis of silicon carbide fibers by sol-gel processing. 1997, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 8, págs. 577-579.
13. Raman, V., Bhatia, G. y Bhardwaj, S. Synthesis of silicon carbide nanofibers by Sol-Gel and polymer blend techniques. Springer Science, 2005, *Journal of Material Science*, Vol. 40, págs. 1521-1527.
14. Raman, V., Bhatia, G. y Sengupta, P. R. Synthesis of silicon carbide nanorods from mixture of polymer and Sol-Gel silica. Springer Science, 2007, *J. Mater. Sci.* , Vol. 42, págs. 5891-5895.
15. Raman, V., Parashar, V. K. y Dhakate, S. R. Synthesis of silicon carbide whiskers from substituted silicon alkoxides and rayon fibres. 2002, *Journal of Sol-Gel Sciences and Technology*, Vol. 25, págs. 175-179.
16. Sevast'yanov, V. G., Pavelko, R. G. y Kuznetsov, N. T. Effect of ultrafine carbon precursors on the morphology of silicon carbide nanoparticles.

- 5, Pleiades Publishing, Ltd., 2007, Theoretical Foundations of Chemical Engineering, Vol. 41, págs. 644-648.
17. 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.
18. White, D. A., Oleff, S. M. y Fox, J. R. Preparation of silicon carbide from organosilicon gels: II, gel pyrolysis and SiC characterization. *Advanced Ceramic Materials*. 1987, págs. 2:53-59.
19. Nagarajan, K. y Kumara-Raman, S. Photoluminescence Study of SiC Nanotubes. 2008, *Bulg. J. Phys.*, Vol. 35, págs. 53-57.
20. Aguilar-Garib, J., Urueta, L. y Valdez, Z. 3, 2007, *Journal of Microwave and Electromagnetic Energy*, Vol. 40, págs. 145-154. Polymeric synthesis of silicon carbide with microwaves.
21. Urueta Hernández, Luis Alberto. Síntesis de SiC vía la reducción carbotérmica de la SiO<sub>2</sub> empleando microondas como fuente energía. Tesis de Maestría en Ingeniería de Materiales. FIME-UANL, 2005.
22. Rodríguez, C. A. Obtención de  $\beta$ -SiC mediante una fuente alterna de energía como las microondas. Tesis de Maestría en Ingeniería de Materiales. FIME-UANL, 1999.
23. Villalón, N. Fabricación de nanopartículas de SiC vía Sol-Gel en atmósfera estándar. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Nuevo León, 2008.
24. Figueras, A., Rodríguez-Clemente, R. y Garelik, S. Influence of H<sub>2</sub>, partial pressure on the morphology and crystallization of SiC layers obtained by LPCVD using tetramethylsilane. Toulouse, France : s.n., 1991.
25. Stanley, A. M. Meeting Air Change Criteria. *ASHRAE IAQ Applications/Summer*, 2003. págs. 18-19.
26. Leonelli, Cristina, Veronesi, Paolo y Siligardi, C. Application of Microwave to Glaze and Ceramic Industry. *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing*, 2006, págs. 703-709.
27. Utzumi, W., Nakazawa, M. y Funakoshi, K. In situ x-ray diffraction study of graphite-diamond transition without catalysts under high pressures. 2004, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 16, págs. S1017.
28. Jeong, H. K., Noh, H. J. y Kim, J. Y. X-ray absorption spectroscopy of graphite oxide. *EPLA*, 2008, *Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics*, Vol. 82, págs. 67004-p1 - 67004-p5.
29. Parthasarathy, G., Sreedhar, B. y Chetty, T. R. K. Spectroscopic and X-ray diffraction studies on fluid deposited rhombohedral graphite from the Eastern Ghats Mobile Belt, India. 7, 2006, *CURRENT SCIENCE*, Vol. 90, págs. 995-1000.
30. Street, K.W., Marchetti, M., Vander Wal, R. y Tomasek, A. J. Evaluation of the Tribological Behavior of Krytox 143AB with Nano-Onion. *National Aeronautics and Space Administration/ Glenn Research Center*, 2004, *Research and Technology - NASA*, págs. 159-161.
31. Leconte, Y., Leparoux, M., Portier, X. y Herlin-Boime, N. Controlled synthesis of  $\beta$ -SiC nanopowders with variable stoichiometry using inductively coupled plasma. . s.l. : Springer, 2008, *Plasma Chem. Plasma Process*, Vol. 28, págs. 233-248.