

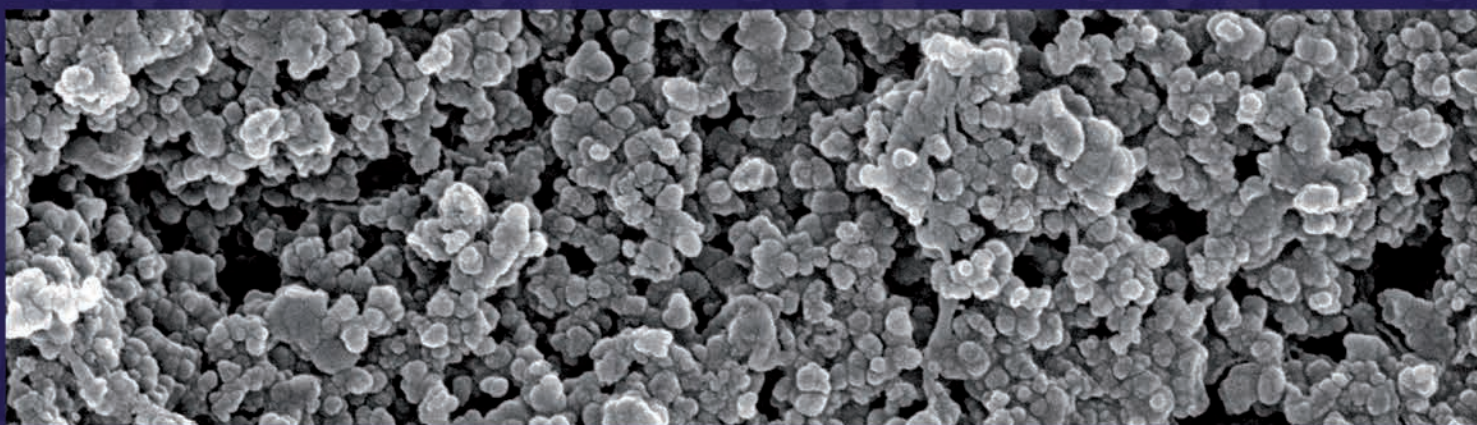


Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Físicas

Departamento de Física de Materiales



Desarrollo de recubrimientos funcionales obtenidos por proceso sol-gel basados en sílice y partículas de baja dimensionalidad para aplicaciones industriales



Esther Enríquez Pérez

Directores:

Dr. Miguel Ángel de la Rubia López
Prof. José Francisco Fernández Lozano

Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC)

Madrid 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

**Desarrollo de recubrimientos funcionales obtenidos por
proceso sol-gel basados en sílice y partículas de baja
dimensionalidad para aplicaciones industriales**

Memoria presentada por

Esther Enríquez Pérez

Para optar al grado de Doctora en Ciencias Físicas por la Universidad
Complutense de Madrid

Directores:

Dr. Miguel Ángel de la Rubia López

Prof. José Francisco Fernández Lozano

INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

A mi familia.

A Antonio.

A Vega.

Daría todo lo que sé por la mitad de lo que ignoro

René Descartes

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a mis directores de la tesis, el Dr. Miguel Ángel de la Rubia y el Prof. José Francisco Fernández Lozano, por haberme guiado hasta aquí, por haberme enseñado lo que sé y por alentarme en los momentos en los que lo he necesitado. De ellos he aprendido muchas cosas, pero sin duda, lo más importante que me han transmitido es el interés por la ciencia, por querer seguir aprendiendo e intentar siempre dar un poquito más.

En segundo lugar me gustaría agradecerle al Dr. Miguel Ángel García su constante ayuda, sus innumerables consejos y el haberme iniciado en el mundo de la investigación, primero como profesor en la carrera, y más tarde en el laboratorio.

Al Dr. José de Frutos, profesor del Departamento de Física Aplicada a las tecnologías de la información de la ETSIT (UPM), por su disponibilidad, por sus didácticas explicaciones que ayudan a verlo todo más claro y sencillo, y por la ayuda que me ha brindado durante estos años.

A la empresa Roca Sanitarios S.A. por el apoyo económico y por darme la posibilidad de conciliar el trabajo científico con el industrial, tarea muchas veces difícil, pero muy necesaria hoy en día.

Me gustaría agradecer a todo el personal del Instituto de Cerámica y Vidrio su disposición y dedicación por ayudarme a obtener las medidas necesarias para realizar este trabajo.

A mis compañeros, por haberme hecho sentir como en casa, porque trabajar con vosotros ha sido en todo momento un placer, porque en 4 años me ha dado tiempo a cogerlos mucho cariño, porque aún en los malos momentos me habéis hecho reír con vuestras bromas

y porque siempre estáis dispuestos a ayudar en lo que sea: Juli, Pilar, Fernando, Marco, Tere, Ismael, Davipedia, Isa, Carlitos, Elena, Leti, Alberto M, Alberto A, Mara, Rocío, Mónica, Adrián, Suso.

Quiero hacer un agradecimiento especial a Aída, que está conmigo desde el principio, desde el primer día que nos sentamos juntas en el aula magna. Porque no deja de sorprenderme tu dedicación y tu fortaleza, y porque siempre he podido contar contigo. Por ser mi codirectora en la sombra. Y porque somos Pili y Mili, Acelga y Puerro, ¿Aída y Esther o Esther y Aída?

A Cristina, que junto con Aída, hemos compartido los años de la carrera, las horas de la cafetería, los exámenes interminables y la alegría de llegar a la meta!

También quiero agradecer de forma especial a Relam su infinita paciencia, por todo lo que me ha enseñado, por todas las veces que me ha ayudado, porque con él hacer un buen equipo es facilísimo y porque es una gran persona y un buen amigo.

A mis supernenas, porque juntas podemos con todo.

A mi familia. A mis padres porque ellos me han hecho ser como soy, porque siempre me han alentado a luchar por lo que quiero y han confiado plenamente en mí, y porque siempre me han dado lo mejor de ellos. A mi hermana, porque como buena hermana mayor siempre ha cuidado de mí. A mis abuelos. Y a Vega, porque sólo con nacer ya me ha dado una de las mayores alegrías.

A Antonio, porque me ha acompañado en este camino recorriéndolo conmigo casi como si fuera suyo, porque me ha apoyado y animado cuando lo he necesitado, y porque ha compartido conmigo todos los buenos y malos momentos de estos últimos años. Por compartir su vida conmigo.

Muchas gracias a todos.

Índice general

Summary	I
1. Introducción	1
1.1. Motivación	2
1.2. Definiciones	4
1.3. Proceso Sol-gel	6
1.3.1. Hidrólisis	7
1.3.2. Condensación	9
1.3.3. Tipo de precursores	10
1.3.4. Función del disolvente	10
1.3.5. Función del catalizador	11
1.3.6. Gelificación y envejecimiento del sol	13
1.3.7. Secado y sinterización	14
1.4. Recubrimientos delgados	16
1.5. Introducción de nanopartículas en matrices de sílice	17
1.6. Partículas a estudiar	18
1.6.1. Nanopartículas de alúmina	18
1.6.2. Iriodines®	19
1.6.3. Nanofibras de Carbono (NFC)	19

1.6.4. Negro de humo (CB)	21
2. Objetivos	23
2.1. Objetivos	24
3. Metodología experimental	27
3.1. Preparación de las muestras	28
3.1.1. Síntesis de la matriz de sílice mediante el proceso sol-gel	28
3.1.2. Partículas de baja dimensionalidad	31
3.1.3. Tipos de sustratos utilizados	32
3.1.3.1. Sustratos de vidrios	32
3.1.3.2. Sustratos cerámicos sanitarios	32
3.1.4. Métodos de deposición de los recubrimientos	36
3.1.4.1. Método de inmersión-extracción	36
3.1.4.2. Método de spray asistido por aire o pulverización	38
3.2. Ensayos de desgaste a la abrasión y resistencia a los agentes químicos	41
3.3. Técnicas experimentales	44
3.3.1. Tamaño de partícula	44
3.3.2. Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)	45
3.3.3. Determinación de las propiedades ópticas de las guías de luz	46
3.3.3.1. Fundamento físico de las guías de luz	46
3.3.3.2. Medidas de las propiedades ópticas de las guías de luz	47
3.3.4. Difracción de Rayos X (DRX)	48
3.3.5. Determinación de las propiedades reológicas	51
3.3.6. Ángulo de contacto	52
3.3.7. Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR) .	53

3.3.8. Espectroscopía de Ultravioleta Visible	54
3.3.9. Termocámara de Infrarrojos	56
3.3.10. Colorimetría	56
3.3.11. Espectroscopía Raman Confocal	57
3.3.12. Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (MEB-EC)	60
3.3.13. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	61
3.3.14. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	61
3.3.15. Espectroscopía de impedancia compleja	63
4. Caracterización de recubrimientos de sílice obtenidos por el proceso sol-gel	67
4.1. Caracterización térmica y estructural de la sílice obtenida por el proceso sol-gel	68
4.1.1. Caracterización termogravimétrica (ATD-TG)	68
4.1.2. Caracterización de Infrarrojo mediante la transformada de Fourier (FTIR-ATR)	69
4.2. Envejecimiento del gel	71
4.3. Deposición del recubrimiento por el método de inmersión-extracción	75
4.4. Adhesión del recubrimiento sol-gel en sustratos rugosos	76
4.4.1. Caracterización superficial de los recubrimientos	76
4.4.2. Medidas de las propiedades ópticas de las guías de luz	79
4.5. Paso de deposición por inmersión-extracción a deposición por spray asistido por aire (pulverización)	81
4.5.1. Factores que influyen en la deposición por spray	82
4.5.2. Propuesta de mecanismo para la deposición efectiva de recubrimientos por spray a partir de soles de sílice	83
4.5.3. Espesor de los recubrimientos obtenidos por deposición por spray	84

4.6. Conclusiones parciales	86
5. Recubrimientos funcionales para esmaltes sanitarios	89
5.1. Mejora de las propiedades mecánicas de los recubrimientos de sílice mediante la incorporación de partículas de baja dimensionalidad	90
5.1.1. Caracterización de las partículas de baja dimensionalidad con diferentes morfologías	91
5.1.1.1. Análisis microestructural	91
5.1.1.2. Análisis mediante difracción de rayos X (DRX)	92
5.1.1.3. Análisis termogravimétrico diferencial (ATD-TG)	94
5.1.1.4. Tamaño de partícula	95
5.1.2. Introducción y caracterización de partículas de baja dimensionalidad con diferentes morfologías en la matriz de sílice	96
5.1.3. Estudios de resistencia de los recubrimientos a la abrasión y a los agentes químicos	103
5.2. Otras funcionalidades	111
5.3. Conclusiones parciales	120
6. Obtención de recubrimientos con diferente respuesta eléctrica mediante la incorporación de Negro de humo (CB) en la matriz de sílice	121
6.1. Incorporación de Negro de Humo (CB) en la matriz de sílice	122
6.1.1. Dispersión del Negro de Humo	122
6.1.2. Determinación de la proporción de CB en la matriz de sílice	126
6.2. Disminución del contenido en sólidos del composite mediante la adición de NFC	134
6.3. Análisis termogravimétrico y microestructural de los recubrimientos de sílice con CB y NFC	139

6.4. Estudio de los recubrimientos de sílice con CB y NFC por espectroscopía de Infrarrojo	145
6.5. Espectroscopía Raman Confocal de los recubrimientos de sílice-CB	150
6.5.1. Espectros Raman promedio	153
6.5.2. Caracterización de los recubrimientos mediante el acoplamiento de Microscopía Raman Confocal (MRC) y AFM	156
6.5.3. Caracterización de los recubrimientos mediante desplazamientos Raman con alta resolución espacial	160
6.6. Espectroscopía Raman de los recubrimientos de sílice-CB-NFC	165
6.6.1. Caracterización mediante MRC de la superficie de los recubrimientos	167
6.7. Conclusiones parciales	171
7. Propiedades eléctricas y térmicas de los recubrimientos de sílice con Negro de Humo y Nanofibras de Carbono	173
7.1. Estudio de las propiedades eléctricas mediante Espectroscopía de Impedancia compleja	174
7.1.1. Propiedades eléctricas de los recubrimientos de sílice-CB	174
7.1.2. Propiedades eléctricas de los recubrimientos de sílice-CB-NFC	180
7.2. Caracterización de la conductividad mediante AFM con punta conductora (C-AFM)	183
7.3. Propiedades térmicas de los recubrimientos	190
7.3.1. Propiedades térmicas de los recubrimientos de sílice-CB	190
7.3.2. Propiedades térmicas de los recubrimientos de sílice-CB-NFC	194
7.4. Aplicaciones basadas en las propiedades eléctricas y térmicas	198
7.4.1. Calefactores térmicos	198
7.5. Conclusiones parciales	201
8. Conclusiones	203

8.1. Conclusiones	204
-----------------------------	-----

Índice de figuras

1.	Histogram of published research works in the last 20 years a) globally and b) nationally, provided by the database ISI Web of Knowledge.	II
2.	Reactions scheme of the sol-gel process: a) hydrolysis, b) alcohol condensation and c) water condensation.	II
3.	Viscosity values vs aging time of three different compositions of the sol prepared.	IV
4.	Proposed mechanism of the coupling of the low dimensional particles with the silica matrix.	IV
5.	a) Conductivity values for different CB concentration of the silica-CB composites, and b) SEM image c) Raman spectra and d) Raman shift image of the silica-CB 50 %wt coating with 2.75 %wt of surfactant sintered at 300°C 5h.	VI
1.1.	Histograma de los trabajos de investigación publicados en los últimos 20 años a) a nivel mundial y b) a nivel nacional, proporcionados por la base de datos ISI Web of Knowledge.	3
1.2.	Gráfico de sectores de las patentes publicadas sobre el proceso sol-gel aplicado a la cerámica.	4
1.3.	Esquema de las reacciones que tienen lugar en el proceso Sol-gel: a) hidrólisis, b) condensación del alcohol y c) condensación del agua. Figura adaptada de [1].	7

1.4. Esquema de las reacciones de a) hidrólisis y b) condensación cuando una molécula de alcóxido reacciona con dos moléculas de agua. Figura adaptada de [1].	8
1.5. Reacción de hidrólisis del alcóxido de Silicio bajo condiciones ácidas (ataque electrofílico). Figura adaptada de [1].	12
1.6. Reacción de hidrólisis del alcóxido de Silicio bajo condiciones básicas (ataque nucleofílico). Figura adaptada de [1].	12
1.7. Proceso de gelificación explicado mediante la teoría de percolación. Modelo obtenido de la fuente http://phycomp.technion.ac.il/comphy/nir/percolation.html	14
1.8. Tipos de estructuras que se producen al secar el gel siguiendo diferentes métodos. Figura adaptada de [1]	16
3.1. Diagrama de difracción de rayos X del esmalte de la porcelana sanitaria (Roca Sanitarios S.A.).	33
3.2. a) Micrografías MEB de la superficie vítrea de las cerámicas sanitarias (Roca Sanitarios S.A.); b) Micrografías MEB sobre la que se ha hecho EDS; espectros de EDS de c) la zona 1 y d) la zona 2, marcadas en la imagen b. . .	34
3.3. Micrografías mediante MEB de una sección transversal del esmalte: a) fractura y b) corte, pulido y ataque químico.	35
3.4. a) y b) Micrografías de AFM de la superficie de la baldosa y c) el perfil de rugosidad de la línea vertical dibujada en la imagen b.	35
3.5. Esquema del método de deposición de inmersión-extracción. Figura adaptada de [1]	36
3.6. Esquema del mecanismo que ocurre en el proceso de deposición por inmersión-extracción donde S es el punto de estancamiento. Figura adaptada de [2]. .	38
3.7. Tipos de boquillas: a) de cono sólido, b) de cono hueco y c) de abanico plano. Figura adaptada de [3].	39
3.8. Tipos de regímenes a lo largo del haz de fluido. Figura adaptada de [3]. . . .	40

3.9. Distribución del recubrimiento a a) cortas y b) largas distancias de pulverización variando la presión. Figura adaptada de [3].	41
3.10. Imagen del dispositivo empleado para realizar los ensayos de resistencia a la abrasión.	44
3.11. Imagen del equipo Netzsch modelo STA-409 empleado para realizar las medidas de ATD-TG.	45
3.12. Esquema de la ley de Snell y del caso de reflexión total interna.	46
3.13. Esquema del dispositivo diseñado para medir las propiedades ópticas de las guías de luz.	48
3.14. Modo de operación θ - 2θ del difractómetro.	50
3.15. Representación de los tipos de comportamiento reológico de los fluidos: a) esfuerzo de cizalla y b) viscosidad frente a la velocidad de cizalla.	51
3.16. a) Esquema de interferencia de la luz reflejada en la superficie del recubrimiento y en la intercara sustrato-recubrimiento; b) Patrón de interferencias de una muestra medida con UV-Visible.	55
3.17. Espacio tridimensional de color CIEL*a*b*.	57
3.18. Diagrama energético de los diferentes tipos de transiciones entre estados dependiendo de la interacción con la molécula.	58
3.19. Espectro Raman de la banda principal (Rayleigh) y las secundarias (Stokes y anti-Stokes).	59
3.20. Fuerzas de Van der Waals generadas por la aproximación de la punta de medida a la superficie del recubrimiento.	62
3.21. Esquema de las configuraciones utilizadas por el método de dos puntas para las medidas de impedancia compleja.	64
4.1. Análisis termogravimétrico del polvo de sílice obtenido mediante el secado del sol a temperatura ambiente en aire.	68

4.2. a) Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier de la sílice en polvo obtenida por el proceso sol-gel, secada a temperatura ambiente y tratada térmicamente a 300°C 5h y 500°C 1h, y b) ampliación de los picos principales en el rango de 650-1400nm.	69
4.3. Deconvolución de las bandas FTIR comprendidos entre 850cm^{-1} y 1275cm^{-1} de la sílice en polvo a) secado a temperatura ambiente, y tratado térmicamente a b) 300°C 5h y c) 500°C 1h.	70
4.4. Variación de la viscosidad del sol de sílice frente al tiempo de envejecimiento para las proporciones molares a) 1:4:3, b) 1:4:8 y c) 1:4:16 de TEOS: H_2O :EtOH, obtenidas a una velocidad de cizalla de 200s^{-1} . d) Gráfica comparativa de la variación de la viscosidad de las tres proporciones molares con el tiempo.	73
4.5. Micrografías MEB de los recubrimientos de sílice sobre sustratos de vidrio a) sin atacar y b) atacados durante 20 segundos con HF al 40 %.	78
4.6. Imágenes de AFM y su perfil de rugosidad de los sustratos atacados con HF al 40 % durante a) 20 segundos y b) 2 minutos; y de los recubrimientos de sílice tratados térmicamente a 500°C 1h depositados sobre los sustratos atacados durante c) 20 segundos y d) 2 minutos.	79
4.7. a) Fotografía del dispositivo experimental y b) del vidrio recubierto donde se observa el funcionamiento de la guía de luz.	80
4.8. Variación en la propagación de la luz para recubrimientos de sílice cuando se ilumina con una longitud de onda de 370nm en función de a) la temperatura de del tratamiento térmico y b) del ataque químico.	81
4.9. Propuesta del mecanismo de deposición del sol sobre el sustrato mediante el método de pulverización (spray).	84
4.10. Topografía obtenida por AFM de los recubrimientos obtenidos con a) 4ml, b) 8ml y c) 12ml de sol por pulverización. Perfiles de rugosidad a lo largo de las líneas representadas en las topografías de AFM de los recubrimientos obtenidos con d) 4ml, e) 8ml y f) 12ml.	85

5.1. Micrografías MEB de las partículas de baja dimensionalidad de partida: a) y d) Iriodines (partículas laminares), b) y e) nanofibras de Carbono y c) y f) nanopartículas de Alúmina.	91
5.2. Difracción de rayos X de las partículas de baja dimensionalidad de partida: a)Iriodines, b) Nanofibras de Carbono y c) nanopartículas de Alúmina. . . .	93
5.3. Análisis termogravimétrico de Nanofibras de Carbono.	94
5.4. Propuesta del esquema de acoplamiento de las partículas de baja dimensionalidad con diferentes morfologías en la matriz de sílice.	97
5.5. Valores de brillo y la tolerancia de color en función de las diferentes concentraciones de a) Iriodines, b) NFC y c) nanopartículas de alúmina en la matriz de sílice.	99
5.6. Micrografías MEB de a) los Iriodines, b) las nanofibras de Carbono y c) las nanopartículas de alúmina incorporadas en el recubrimiento de sílice. . . .	101
5.7. Micrografías MEB de los defectos producidos en recubrimientos de sílice con a) Iriodines, b) nanofibras de Carbono y c) nanopartículas de alúmina. . . .	101
5.8. Micrografías MEB del recubrimiento de sílice con un 20 % en peso de Iriodines tratado térmicamente a 500°C 1h.	102
5.9. Imágenes de topografía obtenidas por AFM de los recubrimientos de a) sílice con un 20 % en peso de Iriodines y b) sílice con un 1 % en peso de nanofibras de carbono tratados térmicamente a 500°C 1h, y c) y d) sus perfiles de rugosidad respectivamente.	102
5.10. Resistencia a la abrasión y a los agentes químicos para los recubrimientos preparados.	105
5.11. Resistencia total al desgaste para los recubrimientos preparados.	107

5.12. Valores de brillo y de tolerancia de color del sustrato cerámico utilizado como patrón y de los recubrimientos de sílice con una concentración de 20 % en peso de Iriodines, con un 20 % en peso de Iriodines y un 1 % en peso de nanopartículas de alúmina, con un 20 % en peso de Iriodines y un 1 % en peso de NFC y con una concentración de 20 % en peso de Iriodines, un 1 % en peso de nanopartículas de alúmina y un 1 % en peso de NFC tratados térmicamente a 500°C 1h.	108
5.13. Imágenes de topografía del recubrimiento de sílice obtenido por el proceso sol-gel a) previo al ataque, b) tras el ataque con agua hirviendo durante 24 horas y c) tras el ataque con NaOH durante 30 minutos; y d), e) y f) perfiles de rugosidad a lo largo de las líneas que se observan en las imágenes de topografía, respectivamente.	110
5.14. Imágenes de topografía mediante AFM del recubrimiento de sílice con un 1 % en peso de nanopartículas de alúmina tratado térmicamente a 200°C 4horas a) previo al ataque, b) tras el ataque con limpieza en acetona y c) micrografía MEB del recubrimiento tras el mismo ataque; y d) y e) perfiles de rugosidad a lo largo de las líneas que se observan en las imágenes de topografía, respectivamente.	111
5.15. Imágenes de esmaltes sanitarios con recubrimientos basados en sílice e Iriodines	112
5.16. Imágenes de las medidas de ángulo de mojado para esmalte sanitario a) sin recubrir y b) recubierto.	113
5.17. Imágenes de los esmaltes sanitarios con los recubrimientos de sílice-quinina tratados a 150°C 5h (arriba), 110°C 5h (en medio) y 80°C 24h (abajo) a) a la luz visible y b) cuando se le irradia con luz ultravioleta.	114
5.18. Imágenes del viraje de color de los esmaltes sanitarios con recubrimientos de a) Rojo de Clorofenol y b) Fenolftaleína cuando se sumergen en una disolución básica de NaOH 1M.	118
5.19. Imágenes de sanitarios con recubrimientos de sílice y un 20 % en peso de Iriodines de diferentes colores y 1 % en peso de nanopartículas de alúmina.	119

6.1. Molécula del surfactante Triton X-100. Figura adaptada de [4].	123
6.2. Respuesta reológica de las suspensiones de CB con diferentes proporciones de surfactante: a) esfuerzo de cizalla y b) viscosidad en función de la velocidad de cizalla.	123
6.3. Esquema de la interacción de las moléculas del Triton X-100 con las nanopartículas de CB. Los círculos azules representan la interacción de alguno de los grupos del surfactante con el CB produciendo: a) un recubrimiento parcial del aglomerado de CB que muestra comportamientos de atracción con otros aglomerados y b) un recubrimiento total del aglomerado de CB que muestra repulsión estérica.	124
6.4. a) Viscosidad de las suspensiones de CB en agua frente a la concentración de surfactante para tres velocidades de cizalla diferentes y b) esfuerzo de cizalla frente a velocidad de cizalla para las suspensiones de CB con un 0 %, 2.5 % y 5 % en peso de surfactante.	125
6.5. Micrografías MEB transversal (fractura) del recubrimiento de sílice-CB con un contenido de 50 % en peso de nanopartículas de CB tratado térmicamente a 300°C 5h en diferentes regiones.	127
6.6. Micrografías MEB de los recubrimientos de sílice-CB con concentraciones de nanopartículas de CB de a) 10 %, b) 20 % y c) 50 % en peso, tratados térmicamente a 300°C 5h.	128
6.7. Micrografías MEB de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de nanopartículas de CB y a) 2.5 % y b) 5 % en peso de Triton X-100, tratados térmicamente a 300°C 5h.	129
6.8. Diámetro equivalente de poro frente a la velocidad de intrusión de Mercurio para los composites con un 50 % en peso de nanopartículas de CB y diferentes concentraciones de Triton X-100 secadas a temperatura ambiente.	129
6.9. Micrografías TEM del composite de sílice-CB con 50 % en peso de nanopartículas de CB y un 2.75 % de Triton X-100 tratado térmicamente a 500°C 1h.	131

6.10. Variación de a) la resistividad eléctrica y b) la conductividad eléctrica en función de la concentración de nanopartículas de CB para los recubrimientos tratados térmicamente a 300°C 5h en aire.	132
6.11. Diagrama de conductividad de materiales.	133
6.12. Resistividad eléctrica en función de la concentración de Triton X-100 para los recubrimientos con un 50 % en peso de nanopartículas de CB, tratado térmicamente a 300°C 5h.	133
6.13. Respuesta reológica de las suspensiones con las proporciones correspondientes al 20 % en peso de CB y diferentes cantidades de NFC: a) viscosidad y b) esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla, y c) viscosidad en función de la concentración de NFC para tres velocidades de cizalla distintas. 135	
6.14. Micrografías MEB de los recubrimientos con un 20 % en peso de CB a) y e) sin NFC y b) y f) con un 1 %, c) y g) un 2.5 % y d) y h) un 5 % en peso de NFC.	136
6.15. Micrografías MEB de los recubrimientos con un 20 % en peso de nanopartículas de CB y a) 1 %, b) 2.5 % y c) 5 % en peso de NFC, tratados térmicamente a 400°C 1h.	137
6.16. Valores de a) resistividad eléctrica y b) conductividad eléctrica en función de la concentración de NFC para los recubrimientos con un 20 % en peso de CB, tratados térmicamente a 400°C 1h.	138
6.17. Análisis termogravimétrico del polvo de CB de partida, de la sílice y del composite de sílice-CB con 50 % en peso de CB y 2.75 % en peso de Triton X-100 secado a temperatura ambiente: a) ATD y b) TG en atmósfera de aire. 140	
6.18. Análisis termogravimétrico de las NFC de partida y de los composites de sílice-20 % en peso de NFC y sílice-20 %CB-5 %NFC en peso: a) ATD y b) TG en atmósfera de aire.	141
6.19. Micrografías MEB de los recubrimientos de sílice-50 % en peso de CB tratados térmicamente a a) 300°C/5h, b) 400°C/1h y c) 500°C/1h y de los recubrimientos de sílice-20 % en peso de CB con 1 % en peso de NFC tratados térmicamente a d) 300°C 5h, e) 400°C 1h y f) 500°C 1h.	143

6.20. Micrografías MEB del recubrimiento de sílice-1 % en peso de NFC tratado térmicamente a 500°C 1h.	144
6.21. Espectros de infrarrojo del recubrimiento de sílice-CB con 50 % en peso de CB a) en un amplio rango de número de onda y b) entre 600 – 2000 cm^{-1} para diferentes tratamientos térmicos.	145
6.22. a) Espectros de infrarrojo del recubrimiento de sílice tratado térmicamente a 500°C 1h y de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratado térmicamente a 300°C 5h y 500°C 1h y b) la ampliación y deconvolución de los picos a $\sim 795cm^{-1}$	147
6.23. a) Espectros de infrarrojo de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y con un 1 % en peso de NFC tratados térmicamente a diferentes temperaturas en un amplio rango de frecuencias y b) ampliado en el rango de 600-2000 cm^{-1}	148
6.24. Espectros de infrarrojo de los recubrimientos de sílice y de sílice-CB con 20 % en peso de CB con concentraciones de NFC entre 0-5 % en peso tratados térmicamente a 400°C 1h.	149
6.25. a) Espectros de desplazamiento Raman e b) imagen de AFM del esmalte sanitario.	151
6.26. Espectros Raman del polvo de partida de CB y del composite sílice-CB con 50 % en peso de CB secado a temperatura ambiente.	152
6.27. Espectros promedio de desplazamiento Raman de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratados térmicamente a a) 300°C 5h, b) 400°C 1h y c) 500°C 1h.	153
6.28. Imágenes de AFM y de Microscopía Raman Confocal en superficie (XY) y en profundidad (XZ) de la intensidad del modo Raman G de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB y 2.75 % en peso de surfactante tratados térmicamente a a), b) y c) 300°C 5h, d), e) y f) 400°C 1h y g), h) y i) 500°C 1h. La línea amarilla indica dónde se ha realizado la imagen XZ.	157

6.29. Imágenes de AFM, y de MRC en superficie (XY) de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB y 2.75 % en peso de surfactante tratados térmicamente a a) 300°C 5h y b) 400°C 1h. Los círculos muestran las zonas donde los resultados de AFM no coinciden con los obtenidos por Raman.	159
6.30. Imágenes de MRC empleando desplazamiento Raman del modo G del CB en la superficie (XY) de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB y 2.75 % en peso de surfactante tratados térmicamente a a) 300°C 5h, b) 400°C 1h y c) 500°C 1h.	160
6.31. Histogramas de los desplazamientos Raman del modo G del CB para las imágenes MRC en superficie (XY) de los recubrimientos tratados térmicamente a a) 300°C 5h, b) 400°C 1h y c) 500°C 1h.	161
6.32. Imágenes MRC empleando el desplazamiento Raman y las gráficas de intensidad en profundidad (XZ) del modo Raman G del CB para los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB y 2.75 % en peso de surfactante tratados térmicamente a a) 300°C 5h y b) 400°C 1h y c) 500°C 1h.	163
6.33. Histogramas de los desplazamientos Raman observados en las imágenes MRC en profundidad (XZ) del modo Raman G del CB para los recubrimientos tratados térmicamente a a) 300°C 5h, b) 400°C 1h y c) 500°C 1h.	164
6.34. a) Espectros Raman y b) una ampliación en torno a $1200-1800\text{cm}^{-1}$ de las NFC de partida, y de los recubrimientos de sílice con 20 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h.	165
6.35. a) Espectros Raman y b) una ampliación entre $\sim 1100-2100\text{cm}^{-1}$ de los recubrimientos de sílice con 20 % en peso de CB y una concentración de 0-5 % en peso de NFC y el recubrimiento de sílice-NFC con 20 % en peso de NFC con 2.75 % en peso de surfactante, tratados térmicamente a 400°C 1h.	167
6.36. Imágenes de MRC empleando la intensidad del modo Raman G del CB de los recubrimientos de sílice-20 % en peso de CB-1 % en peso de NFC tratados térmicamente a a) 300°C 5h, b) 400°C 1h y c) 500°C 1h).	168

6.37. Imágenes de MRC de distribución de los materiales del composite: a) Sílice, CB y NFC y b) CB y NFC, con un 20 % y un 1 % en peso de CB y NFC respectivamente, y 2.75 % en peso de surfactante, tratados térmicamente a 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h	169
6.38. Espectros Raman aislados del CB y las NFC dentro del composite sílice con 20 % en peso de CB y 1 % en peso de NFC tratados térmicamente a de a) 300°C 5h, b) 400°C 1h y c) 500°C 1h.	170
7.1. a) Impedancia y b) fase frente a la frecuencia de las pastillas preparadas de sílice, CB de partida y los composites de sílice-CB con 0-70 % en peso de CB secadas a temperatura ambiente.	175
7.2. a) Diagramas de Nyquist de la sílice, el CB de partida y los composites de sílice-CB con 0-70 % en peso de CB secados a temperatura ambiente. Ampliación a altas frecuencias de b) la sílice y c) la sílice con un 10 % en peso de CB.	177
7.3. a) Módulo de impedancia y b) fase en función de la frecuencia de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratados térmicamente a temperatura ambiente, 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h.	178
7.4. a) y b) Módulo de la impedancia y c) y d) fase en función de la frecuencia, de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y diferentes concentraciones de NFC tratados térmicamente a 400°C 1h. En las figuras b) y d) se observan las mismas figuras sin tener en cuenta el recubrimiento que no contiene NFC.	181
7.5. a) Módulo de impedancia y b) fase en función de la frecuencia de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y 1 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h.	182
7.6. Imágenes de C-AFM: a) topografía y b) mapas de corriente de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratados térmicamente a 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h.	184

7.7. Perfil de rugosidad correspondiente a la línea observada en la topografía de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratados térmicamente a a) 300°C 5h, b) 400°C 1h y c) 500°C 1h.	185
7.8. Histogramas de las imágenes de corriente de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratados térmicamente a a) 300°C 5h, b) 400°C 1h y c) 500°C 1h.	186
7.9. Imágenes de C-AFM: topografía y mapas de corriente de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y a) 1 % y b) 2,5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h, y c) 1 % y d) 2,5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 400°C 1h.	187
7.10. Perfil de rugosidad correspondiente a la línea observada en la topografía de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y a) 1 % y b) 2.5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h, y c) 1 % y d) 2.5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 400°C 1h.	188
7.11. Histogramas de los mapas de corriente de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y a) 1 % y b) 2.5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h, y c) 1 % y d) 2.5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 400°C 1h.	189
7.12. Curvas características V-I-T de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB a) secadas a temperatura ambiente y tratados térmicamente a b) 300°C 5h, c) 400°C 1h y d) 500°C 1h.	191
7.13. Imágenes de las isotermas de los recubrimientos de sílice-CB al 50 % en peso de CB a) secadas a temperatura ambiente y tratados térmicamente a b) 300°C 5h, c) 400°C 1h y d) 500°C 1h, cuando se le aplica una corriente de ~55mA.	193
7.14. Incremento de temperatura en función del tiempo para a) los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB secados a temperatura ambiente y tratados térmicamente a 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h, y para el reverso del sustrato cerámico recubierto con sílice-CB con 50 % en peso de CB y tratado a 500°C 1h, cuando se le aplican ~55mA.	194

7.15. Curvas características a) V-I y b) T-I de los recubrimientos de sílice-CB con un 20 % en peso de CB y 1 % y 2.5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h y 400°C 1h.	195
7.16. Imágenes de las isothermas de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y un a) 1 % y b) 2.5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h y 400°C 1h.	196
7.17. Calentamiento en función del tiempo de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y con un 1 % y 2.5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h y 400°C 1h.	198
7.18. a) Esquema del montaje del experimento, b) ejemplo de posibles aplicaciones, c) fotografía del montaje experimental, d) corriente eléctrica que se hace pasar por el recubrimiento y d) dispositivo calefactor formado por el sustrato porcelánico y el recubrimiento de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratado a 300°C 5h introducido en el bloque de hielo.	200
7.19. Secuencia de fotografías del experimento realizado para diferentes tiempos. .	200

Índice de tablas

1.	Validation of the different functional coatings.	V
3.1.	Productos utilizados para la obtención de recubrimientos mediante el proceso sol-gel.	29
3.2.	Composición del esmalte de las porcelanas sanitarias proporcionadas por Roca Sanitarios S.A. obtenida por EDS.	34
4.1.	Valores de las constantes del ajuste exponencial de la viscosidad del sol frente al tiempo cuando varía la concentración de etanol.	74
4.2.	Espesores de los recubrimientos en función de la velocidad de extracción del sustrato manteniendo constante la temperatura de tratamiento térmico (500°C/1h).	76
4.3.	Espesores de los recubrimientos en función de la temperatura del tratamiento térmico a velocidad de extracción constante ($u = 2,92mm/s$).	76
4.4.	Espesor de los recubrimientos obtenidos por inmersión-extracción en función la temperatura del tratamiento térmico.	77
4.5.	Valores de espesor y rugosidad promedio y rugosidad cuadrática media (<i>root mean square</i> , RMS) de los recubrimientos en función del volumen aplicado por pulverización.	86
5.1.	Valores d_{50} de tamaño de partícula para los tres tipos de partículas de baja dimensionalidad antes y después de dispersarlos a alta cizalla obtenidos mediante el método de Fraunhofer.	96

5.2. Muestras preparadas para los ensayos de desgaste	104
5.3. Espesor de los recubrimientos tras la deposición de diferente número de capas.	113
5.4. Resultados de la efectividad antimicrobiana de muestras frente al crecimiento de <i>Staphylococcus aureus</i> evaluadas mediante el estándar JIS Z 2801. . .	116
5.5. Resultados de la efectividad antimicrobiana de muestras frente al crecimiento de <i>Escherichia Colli</i> evaluadas mediante el estándar JIS Z 2801.	117
5.6. Validación de los diferentes recubrimientos funcionales.	118
6.1. Valores de posición, área, FWHM, intensidad, R y L_a de los picos resueltos en los espectros Raman para los recubrimientos tratados a diferentes temperaturas.	154
6.2. Posición de los desplazamientos Raman y valor de R para las NFC de partida y los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de NFC y 2.75 % en peso de surfactante tratados térmicamente a diferentes temperaturas.	166
7.1. Valores de R_p , C_p y Z de las composites de sílice y sílice-CB con una concentración de CB entre 0-70 % en peso	178
7.2. Valores del módulo de impedancia y resistividad de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB para diferentes temperaturas de tratamiento térmico.	179
7.3. Valores del módulo de impedancia y resistividad de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y con diferentes contenidos de NFC tratados térmicamente a 400°C 1h.	182
7.4. Valores de resistencia, resistividad, calor disipado e incremento total de la temperatura a ~55mA de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.	192
7.5. Valores de resistencia, resistividad, calor disipado e incremento total de la temperatura a ~55mA de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y con 1 % y 2.5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h y 400°C 1h.	196

Summary

In recent years, the unfavorable situation of the Spanish industry, due mainly to the economic downturn, generates serious doubts about its reactivation and growth in the immediate future [5]. In addition, the constant introduction of low cost products of comparable quality into the world trade by competitive countries presents a warning to many of the most important national industries. The Spanish ceramic industry is among the most competitive ones globally due to its dynamism in the emergence of new technologies, the introduction of enhancements into the production process and the product quality. Previously, it sought to reduce costs and to obtain environmentally friendly production. However, nowadays the aim is to provide high added value to ceramic pieces, increasing their functionality and providing special properties to these traditional materials, based on new technologies and adapting to trade milestones.

Many research papers have been published on the sol-gel process applied to the ceramic fields [6–8]. However, there is not so many researchs transferred to the manufacturing [9–11]. Figure 1 shows the number of works published on the sol-gel process applied to ceramics in the last 20 years.

Therefore, applying the sol-gel process to ceramics in the industry fields would be an interesting and relevant goal.

The sol-gel process is a well-known technique in the research world. There are three fundamental reactions that concisely describe the sol-gel process: *Hydrolysis*, *alcohol condensation* and *water condensation* as it can be observed in figure 2 for the specific case of a silicon alkoxide [1].

As a final step, a thermal treatment is necessary to densify the silica glass that can be transformed into thin film, monolith, fibers or particles.

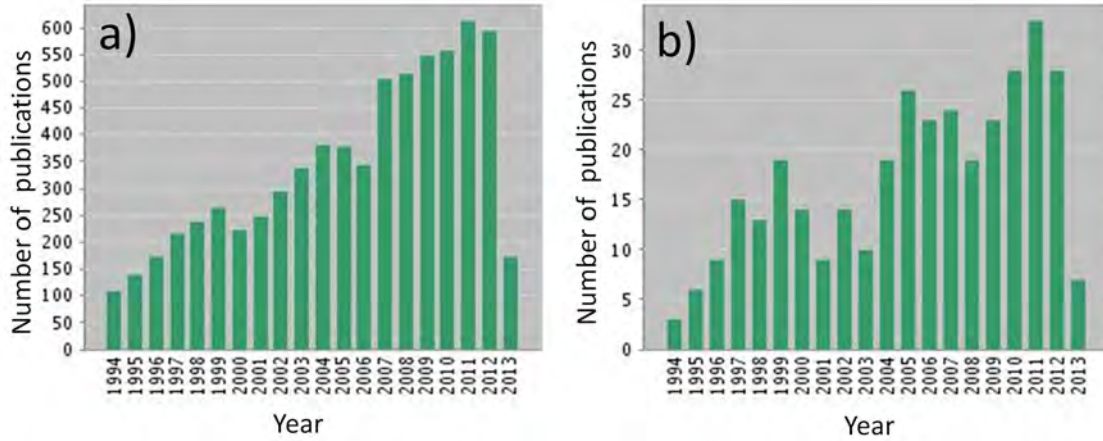


Figure 1: Histogram of published research works in the last 20 years a) globally and b) nationally, provided by the database ISI Web of Knowledge.

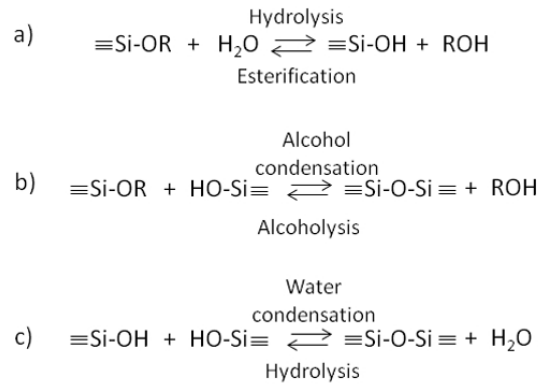


Figure 2: Reactions scheme of the sol-gel process: a) hydrolysis, b) alcohol condensation and c) water condensation.

Therefore, the objectives of this work, which take into account the state of the art, are to develop coatings sintered at low temperatures for enamel sanitarries to introduce unusual functionalities in response to external stimuli such as temperature, light, pH, chemical agents, etc. To obtain this goal, it is necessary to undertake the following disaggregated steps:

-
- *Develop a production technology of the sol-gel coatings for enamel sanitararies;*
 - *Develop the technology to conform the nanometric coatings by the sol-gel process in complex pieces;*
 - *Evaluation of the industrial conditions in the production of functional nanometric coatings for enamel sanitararies.*

Nowadays, electrically conductive coatings are of great interest in different fields, such as microelectronic devices, transparent electrodes (ITO, ATO) for photovoltaic, electrochromic and electroluminescent applications, or as electrodes in batteries or electroanalysis [12–14]. For this reason, achieving highly conductive thin coatings is a highly sought goal due to its difficulty and incompatibility with other technologies. Therefore, this work also seeks to overcome the existing limits of conductive thin coatings by means of characterizing different conductive fillers (carbon black and carbon nanofibers) and introducing them in the silica matrix. In addition, the conductive filler can be introduced separately or as a combination thereof so as to reduce the load.

The sols prepared by the sol-gel process were characterized rheologically to establish the aging time and the adequate molar proportions of the reagents present in the process (figure 3). In addition, the silica coatings obtained have been characterized by means of thermal gravimetry analysis (DTA-TG) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) to establish the densification temperature of silica and the bondings that take place in the densification process. Thin coatings were thermally treated in air at temperature of 300-500°C and microstructurally characterized by SEM and AFM.

The silica coatings were deposited by dip coating and by air-assisted spray. An effective deposition mechanism by spray method is proposed in this work, in order to enable the transfer of this technique to the manufacturing.

Once the silica coatings were characterized, low dimensional particles with different morphologies were incorporated into the silica matrix with the aim of providing it with a particular functionality. The low dimensional particles and the nanocomposites were characterized by SEM and AFM in order to understand the interaction and encapsulation of these particles into the silica matrix. A mechanism of this interaction is proposed below (figure 4).

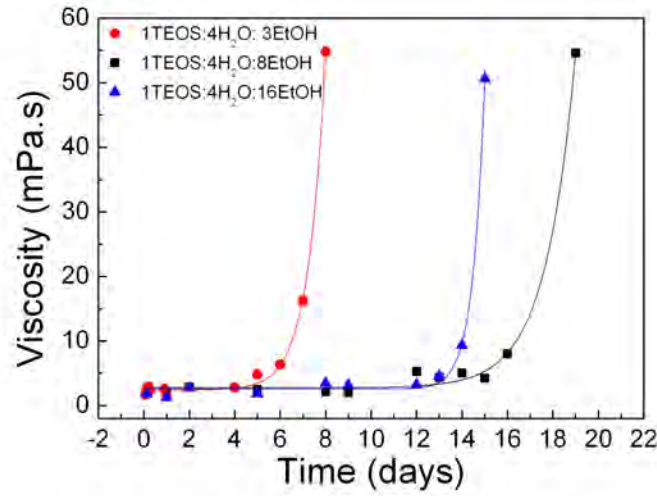


Figure 3: Viscosity values vs aging time of three different compositions of the sol prepared.

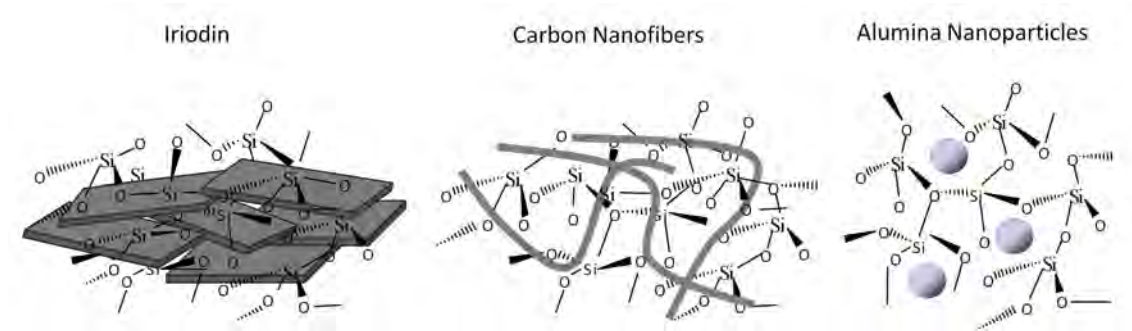


Figure 4: Proposed mechanism of the coupling of the low dimensional particles with the silica matrix.

Afterwards, resistance abrasion and chemical agents assays were performed to verify that these coatings satisfy the requirements of the company. The possible functionalities studied can be seen in table 1.

Conductive submicronic coatings of silica with carbon black (CB) composites have been prepared by the sol-gel process and deposited by spray-coating on the glazed ceramic substrates. Stable CB dispersions with surfactant were rheologically characterized to determine the optimum CB-surfactant ratio into the coating. The composite powders were analyzed by DTA-TG and Hg-porosimetry. Thin coatings were thermally treated in air at temperatures of 300-500°C and microstructurally characterized by SEM and Con-

Passive functionalities	Validation
Abrasion resistance	✓
Bright-colour	✓
Surface roughness	✓
Multi-layers	✓
Active functionalities	Validation
Fluorescence	✓
Thermochromism	✗
Bactericide	✓
pH indicator	✓
Electric-thermal conduction	✓

Tabla 1: Validation of the different functional coatings.

focal Raman spectroscopy. The electrical characterization of the samples with different CB concentrations was carried out using direct current in order to determine the appropriate coating composition to obtain a good electrical response. The films exhibit good adhesion, high density and homogeneous distribution of the conductive phase (CB) in the insulate matrix (silica) that protects against the degradation of the CB nanoparticles. As a consequence, the composite coatings show the lowest resistivity values for CB-based films reported in the literature, with values of $\sim 7 \cdot 10^{-5} \Omega \text{m}$ [15]. Figure 5 shows some results of the silica-CB coatings characterization.

The electrical heating properties of carbon black-silica coatings have also been studied. For this purpose, the electrical properties were analyzed by Impedance Spectroscopy and Conductive Atomic Force Microscopy and correlated with the coating micro-nanostructure carried out by Scanning Electron Microscopy. The submicronic coatings consisted of nanocomposites in which carbon black nanoparticles were percolated to achieve resistivity as low as $\sim 3 \cdot 10^{-4} \Omega \text{m}$. The thermal heating of the hybrid coatings is produced by the Joule effect and it is determined by using DC intensity-voltage curves and a thermal infrared camera. Higher resistivity coatings with reduced conduction pathways produce thermal heating increases of $> 70^\circ \text{C}$ and heating rates of $> 0.13^\circ \text{Cs}^{-1}$. The experimental results for these coatings allow for their use in a wide range of functional applications.

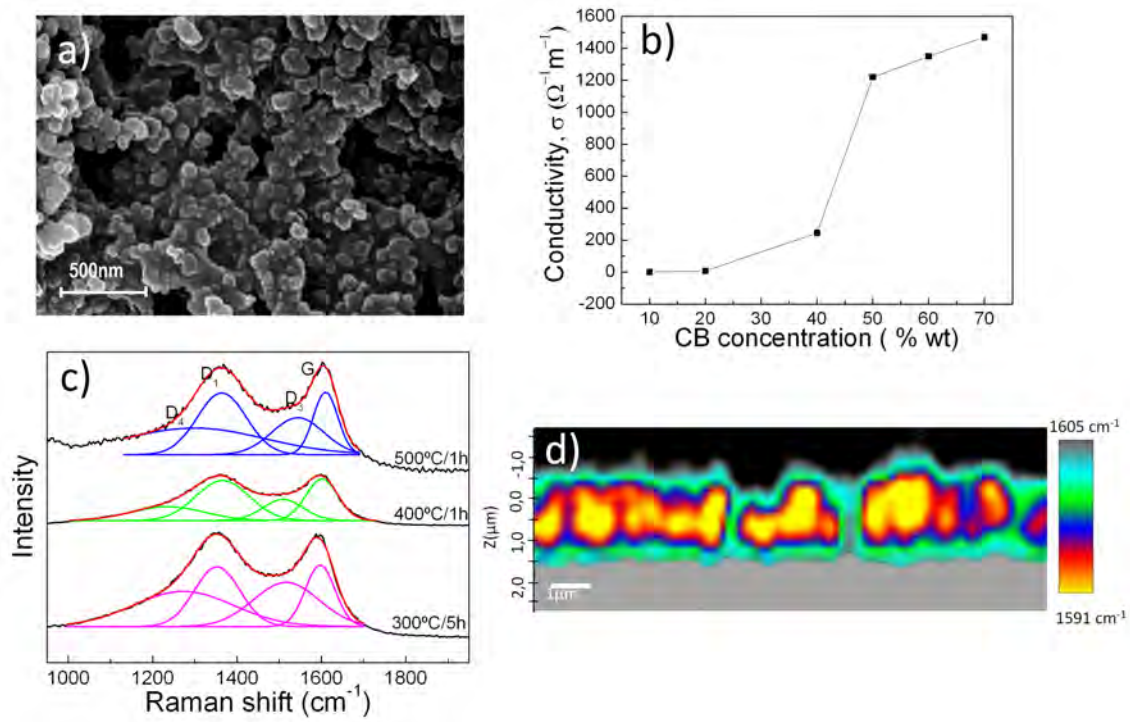


Figure 5: a) Conductivity values for different CB concentration of the silica-CB composites, and b) SEM image c) Raman spectra and d) Raman shift image of the silica-CB 50 %wt coating with 2.75 %wt of surfactant sintered at 300°C 5h.

In addition, a study of CNF incorporation into the silica-CB composites has been carried out. The incorporation of CNF allows reducing the carbon black contained in the silica matrix, obtaining good electrical properties. These hybrid coatings achieve good resistivities as low as $2 \cdot 10^{-3} \Omega \text{m}$ due to the percolation between the carbon black nanoparticles and carbon nanofibers which improve the conductive paths. The samples are characterized using the same techniques as for silica-CB composites. Introducing a low CNF concentration into the silica-CB composites allows reducing the CB contained to, at least, 30 %wt, obtaining highly conductive thin coatings, and also reducing 40 % of the economic costs.

The final conclusions of this thesis are:

- The sol-gel process has proved to be a suitable method for depositing silica coatings on sanitary substrates with high surface roughness, deposited by the airless assisted spray method. A mechanism of effective deposition has been proposed based on

hydrogen bonds and Van der Waals forces between the partially hydrolized sol and the -OH groups present on the substrate surface.

- The introduction of low dimensional particles with different morphologies in the silica matrix has been possible due to a correct dispersion and adequate concentration of the additive, allowing for the obtention of nanocomposites. In addition, by means of resistance testing it has been possible to determine the mechanical and thermal conditions of the functional coatings that meet the requirements of the company, providing high added value to traditional ceramics.
- Highly conductive coatings of carbon black-silica composites have been obtained by the sol-gel process using the airless assisted spray method on ceramic substrates at low temperatures. It is also possible to adjust the electrical response of the coating by varying the heat treatment, which provides great versatility in the application fields, and allows obtaining electrically or thermally conductive coatings based on the structure formed during the heat treatment.
- It has been possible to reduce the content of the conductive additive in silica coatings by combining two carbon polymorphs, CB and CNF. Hence, conductive coatings with similar electrical responses as coatings prepared with higher CB concentrations have been obtained. This allows, not only achieving a better incorporation of low dimensional particles into the silica matrix, but also a reduction of at least 40 % of the economic costs.

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se expondrán las motivaciones que han dado lugar al desarrollo de este trabajo y se introducirán algunos aspectos relevantes para la comprensión de los resultados que se irán desarrollando en los próximos capítulos. Asimismo, se hará un resumen del estado de la técnica.

1.1. Motivación

La desfavorable situación de la industria española en los últimos años basada principalmente en la recesión económica, genera serias dudas en torno a sus posibilidades de reactivación y crecimiento en un futuro inmediato [5]. Ésto, sumado a la irrupción constante en el mercado mundial de productos de calidad comparable a bajo coste procedente de países muy competitivos, pone en alerta a muchas de las industrias nacionales más importantes. La industria cerámica española es una de las más competitivas a nivel mundial gracias a que muestra un elevado dinamismo en la aparición de avances tecnológicos, incorporando mejoras en el proceso de producción y en la calidad de los productos. Hasta hace unos años la estrategia perseguía abaratar costes y reducir el impacto medioambiental y energético. Actualmente se busca dotar a la cerámica de un nuevo valor añadido, proporcionarle una funcionalidad y unas propiedades específicas que sean diferenciables con los materiales tradicionales, basándose en las nuevas tecnologías y adaptándose a los hitos de mercado.

El proceso sol-gel juega un papel importante en el estudio de nuevas tecnologías dentro del campo de la cerámica debido a su gran aplicabilidad y a su baja complejidad de síntesis. La baja temperatura de procesamiento que requiere este proceso, mucho menor que los vidrios convencionales, permite la incorporación en la matriz de moléculas y/o nanopartículas funcionales sensibles al medio que las rodea. En las últimas décadas se ha reflejado en la literatura un gran número de investigaciones basadas en el método sol-gel que proporcionan una enorme cantidad de aplicaciones, entre las que destacan: la preparación de biomateriales o materiales bio-compatibles [16]; sensores químicos en fibras ópticas [17]; recubrimientos protectores frente a la corrosión de metales [6]; y sensores de respuesta óptica (absorción, luminiscencia, reflexión, etc...) [7, 8, 18]. En algunos casos los cambios generados en los materiales pueden detectarse mediante cambios de color al entrar en contacto con un agente externo, ya sea por cambios de pH [19, 20] o gracias a moléculas termocrómicas o fotocromáticas [21, 22].

Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de investigaciones realizadas sobre la funcionalidad del proceso sol-gel en el campo de la cerámica, su transferencia tecnológica a la industria ha sido mucho menos significativa de lo esperado debido a la complejidad en el escalado y la falta de eficiencia de los productos generados. La diferencia entre el nú-

mero de publicaciones científicas y el número de patentes registradas a nivel mundial es de tres órdenes de magnitud, lo que indicaría las dificultades en la verdadera aplicabilidad del proceso sol-gel a procesos industriales. En la figura 1.1 se muestran los histogramas de los trabajos de investigación publicados en los últimos 20 años a nivel mundial (figura 1.1a) y a nivel nacional (figura 1.1b) proporcionados por la base de datos de *ISI Web of Knowledge*. A pesar de que el método sol-gel es una técnica que surgió a mediados del siglo XIX, las investigaciones realizadas en relación a dicho proceso aplicado al campo cerámico ha ido en aumento en las últimas décadas, siendo los últimos años los de mayor desarrollo científico. El número de trabajos científicos publicados en España durante estos 20 años siguen la misma tendencia, presentando un máximo de publicaciones en los dos últimos años. No obstante, las patentes publicadas a nivel mundial relacionadas con estos campos únicamente supondrían un 0.2 % en proporción al número de artículos publicados. Estos datos demuestran el gran interés que genera el uso de esta técnica en el campo de la cerámica y proporcionan una idea de la dificultad en su transferencia tecnológica a la industria y por tanto en su aplicación.

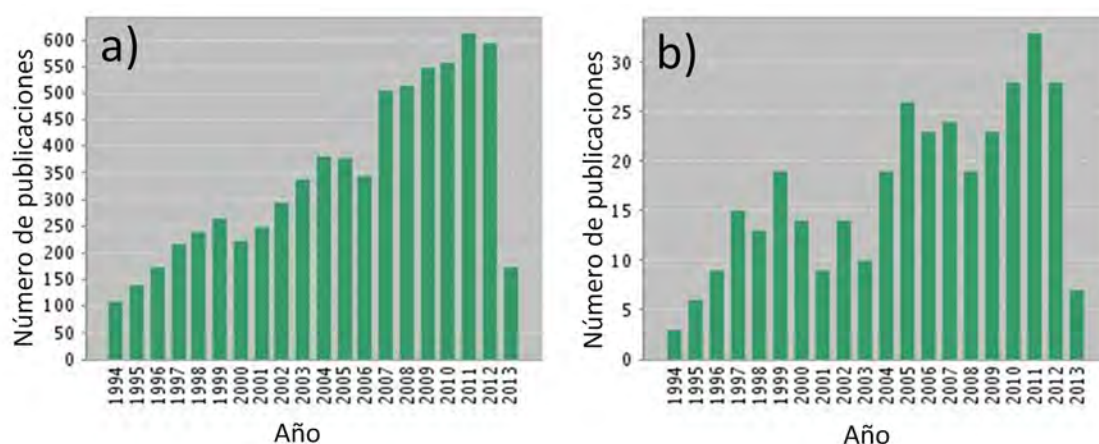


Figura 1.1: Histograma de los trabajos de investigación publicados en los últimos 20 años a) a nivel mundial y b) a nivel nacional, proporcionados por la base de datos ISI Web of Knowledge.

En la figura 1.2 se puede observar el gráfico de sectores de las patentes publicadas en procesos sol-gel aplicados a la cerámica, donde el 17.1 % (7 patentes) pertenece a patentes españolas, el 48.7 % (20 patentes) a patentes europeas y el 34.2 % (14 patentes) de

las patentes están extendidas al ámbito mundial. Estos datos corroboran una vez más la importancia de la industria cerámica en España y su interés por las nuevas tecnologías.

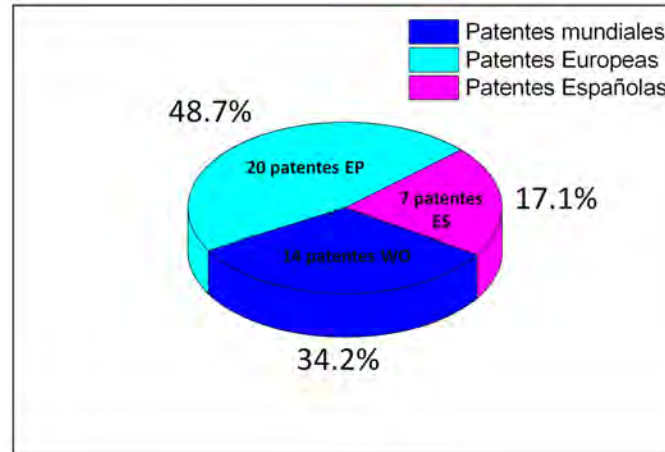


Figura 1.2: Gráfico de sectores de las patentes publicadas sobre el proceso sol-gel aplicado a la cerámica.

Las investigaciones trasladadas al campo industrial están enfocadas a mejorar las propiedades mecánicas, en especial la abrasión y el desgaste a la corrosión de las cerámicas o sustratos metálicos [9–11], a obtener materiales bioactivos [23], a crear nuevos compuestos cerámicos [24] o para desarrollar nuevos métodos de deposición [25–27]. Las patentes publicadas en el ámbito internacional están más dedicadas a desarrollar aplicaciones para pilas de combustible [28,29].

Por tanto, el proceso sol-gel proporciona potencialmente gran cantidad de aplicaciones gracias a su alta versatilidad y fácil desarrollo, sin embargo, su transferencia tecnológica presenta aún ciertas limitaciones debido a la dificultad de escalado industrial y de aplicación en grandes superficies con formas complejas.

1.2. Definiciones

Para una buena comprensión del trabajo que se ha llevado a cabo es importante conocer algunas definiciones que aparecerán a lo largo de la tesis:

- Un *sol* es la suspensión coloidal de partículas muy pequeñas ($1 - 100nm$) en un líquido de manera que las únicas fuerzas de interacción existentes son las de Van de Waals que son fuerzas de corto alcance.

- Un *gel* es un sistema coloidal con estructura bifásica donde la fase continua es sólida y la dispersa es líquida. Presentan una densidad similar a los líquidos, pero su estructura se asemeja más a la de un sólido.

- Un *aparato sanitario* es un dispositivo generalmente de tipo cerámico para uso sanitario, constituido por mezclas de sustancias minerales que, después de darles conformado, son recubiertas con esmaltes cerámicos adecuados a este fin y se someten a un proceso de cocción a alta temperatura. Estas temperaturas de cocción les confieren unas características físico-químicas determinadas, además de una superficie no porosa y generalmente brillante. Entre los aparatos sanitarios se destacará la porcelana sanitaria que es un producto de masa compacta vitrificada, con un coeficiente de absorción no superior al 0.75 %, cubierta de un esmalte opaco o traslucido, blanco o coloreado. La pasta de partida generalmente está compuesta por caolín, cuarzo, arcilla y feldespatos (sódico, potásico...). El esmalte está generalmente constituido por silico-aluminatos de sodio, potasio, calcio, etc.

- Una *partícula de baja dimensionalidad* es una partícula primaria donde al menos una de sus tres dimensiones se encuentra en la escala nanométrica ($\leq 100nm$). De esta manera, no sólo serán partículas de baja dimensionalidad las nanopartículas esféricas de diámetro $\leq 100nm$, sino también otro tipo de partículas como las nanofibras, las nanocapas, etc...donde una de sus dimensiones es nanométrica y las demás pueden tener dimensiones submicrónicas.

- En este trabajo se llamará *recubrimiento delgado* a un recubrimiento cuyo espesor se encuentre comprendido entre los $500nm-1\mu m$, es decir, que se encuentra en la escala submicrónica.

1.3. Proceso Sol-gel

El primer procedimiento sol-gel se dio a mediados del siglo XIX cuando los químicos Ebelman y Graham vieron que un preparado de un alcóxido metálico y agua gelificaba al exponerlo a la atmósfera creando una matriz de sílice, aunque estos materiales vítreos tenían muy poca estabilidad estructural [30].

Sin embargo, el desarrollo del proceso sol-gel como método para el estudio de materiales cerámicos se llevó a cabo a mediados del s. XX, entre finales de los años cuarenta y principio de los cincuenta, utilizándose en la síntesis de vidrios y materiales cerámicos debido a su gran versatilidad [31]. Pero ha sido a partir de los años 70, cuando esta técnica ha sufrido un gran desarrollo debido a su incorporación en el mundo de la nanotecnología, gracias a la alta porosidad e interconexión de sus matrices lo que permite albergar de forma ordenada nanopartículas e iones, conservando sus propiedades físicas y químicas. Además mediante este método se pretende mejorar las propiedades de los materiales cerámicos obteniendo fases y microestructuras controladas mediante el ajuste de las distintas etapas del proceso.

El proceso suele comenzar con la formación de agregados a partir de los soles. Estos agregados crecen, ya sea por condensación polimérica o agregación de partículas, hasta que se vuelven lo suficientemente grandes y colisionan con otros agregados, formando enlaces entre ellos. Este proceso iterativo hace que, en el punto de gelificación, se forme un agregado gigante que abarca todo el espacio en el que estaba la disolución inicial, lo que implica un cambio en el comportamiento reológico debido a la formación de una red sólida continua.

El proceso sol-gel puede emplear dos rutas de síntesis diferentes: a) *Síntesis a partir de soluciones coloidales*, donde la síntesis se basa en la dispersión de partículas coloidales, aisladas o mezcladas con iones alcalinos o alcalinotérreos en un medio líquido [32, 33]; y b) *Síntesis a partir de alcóxidos*, en el que a partir del ataque del alcóxido con agua se producen las reacciones de hidrólisis y condensación que darán lugar a un material cerámico o vítreo [1]. Esta última es la ruta más frecuentemente utilizada y, por tanto, la que se desarrollará más extensamente a continuación.

La mezcla que da lugar al sol se basa en un precursor que inicie la reacción de hidrólisis al entrar en contacto con el agua, un disolvente común, ya que el precursor no suele ser miscible con el agua y un catalizador que acelere el proceso.

A menudo, los geles de silicato se sintetizan mediante una hidrólisis monomérica empleando un precursor alcóxido tetrafuncional y un ácido mineral o una base como catalizador. De esta manera, hay tres reacciones fundamentales que describen de forma concisa el proceso sol-gel [1]: *la hidrólisis, la condensación del alcohol y la condensación del agua* como se observa en la figura 1.3 para el caso concreto de un alcóxido de Silicio.



Figura 1.3: Esquema de las reacciones que tienen lugar en el proceso Sol-gel: a) hidrólisis, b) condensación del alcohol y c) condensación del agua. Figura adaptada de [1].

En la reacción de hidrólisis se reemplazan los grupos alcóxido (OR^-) por los grupos hidroxilos (OH^-) produciendo silanoles ($\text{Si}(\text{OH})$) que participarán en la condensación creando enlaces siloxanos ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) y alcohol o agua. La condensación sucede cuando la hidrólisis se completa, aunque a veces ambas reacciones pueden coexistir, reaccionando dos moléculas parcialmente hidrolizadas. A continuación se explican estas tres reacciones en mayor profundidad.

1.3.1. Hidrólisis

La hidrólisis ocurre por el ataque nucleofílico del átomo de Silicio por parte del oxígeno que contiene el agua produciendo alcohol tanto en un entorno ácido como básico.



La hidrólisis se ve facilitada en presencia de agentes homogeneizantes como son los disolventes (alcoholes, acetona o dioxan), y es más rápida y completa cuando se hace uso de un catalizador. El factor más importante que influye en la velocidad de la hidrólisis es la concentración del catalizador, mientras que la temperatura y el disolvente son factores secundarios.

Otro de los factores más importantes en la reacción de hidrólisis es la proporción molar elegida entre el agua y el alcóxido, $r = \frac{H_2O}{Si}$. Teóricamente, para que se complete la reacción de hidrólisis sería necesario un coeficiente $r = 2$, ya que en el proceso sol-gel se va a generar agua como producto final, por lo que sólo será necesario añadir dos moléculas de agua por cada molécula del alcóxido metálico para iniciar la hidrólisis, que se completaría con las otras dos moléculas de agua generadas en la condensación (figura 1.4). Sin embargo, aún con exceso de agua, la reacción no llega a completarse, por ello es conveniente añadir mayor cantidad de agua [34–36].

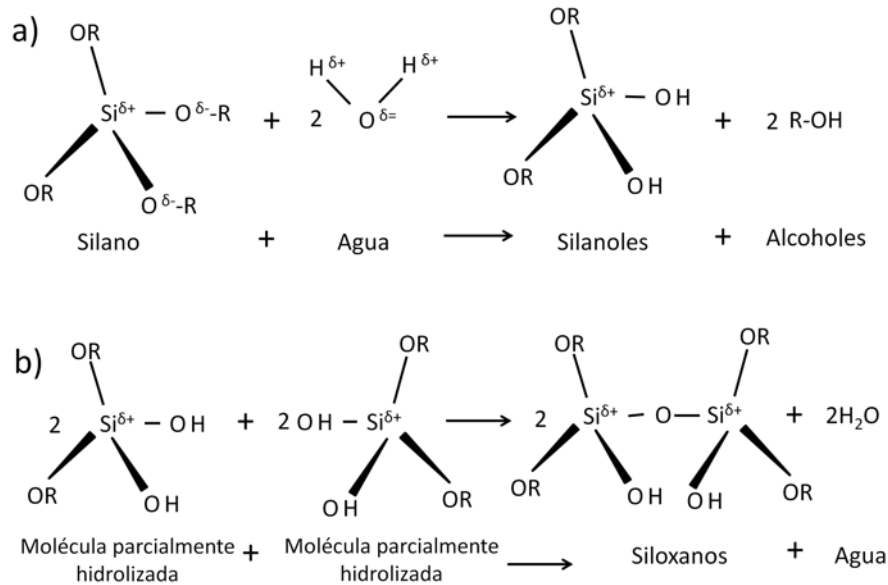


Figura 1.4: Esquema de las reacciones de a) hidrólisis y b) condensación cuando una molécula de alcóxido reacciona con dos moléculas de agua. Figura adaptada de [1].

Se ha comprobado que las condiciones de síntesis (temperatura, presión, catalizador, valor de r y disolvente) influyen notablemente en la estructura final del material. Así, en hidrólisis ácida, un valor de r bajo produce geles poliméricos con ramificaciones débiles. Y en hidrólisis básica, altos valores de r producen soles con alta condensación particulada. Para valores intermedios de pH y r se obtienen estructuras intermedias. En general, r proporciona la siguiente clasificación del contenido en agua:

$r \leq 2 \rightarrow$ bajo contenido en agua (altos tiempos de hidrólisis)

$r \sim 4 \rightarrow$ contenido medio de agua (~ 4 h de hidrólisis)

$r \geq 10 \rightarrow$ alto contenido en agua (~ 1 h para completar la hidrólisis)

Por tanto, mayores cantidades de agua dan lugar a una mayor velocidad de la reacción de hidrólisis. Además, variando el valor de r podemos obtener el producto con la estructura deseada: fibras, geles, coloides o materiales masivos [1, 34, 36].

1.3.2. Condensación

La condensación es la reacción en la que dos moléculas parcialmente hidrolizadas se unen para dar lugar a la polimeración formando enlaces siloxano ($Si - O - Si$) y liberando una molécula de agua o de alcohol, como se mostró en la figura 1.3.

La condensación puede tener lugar exclusivamente con el aumento de la temperatura, pero si se añade un catalizador, éste ayudará a la reacción e influirá en la estructura del material, de manera que la condensación en medio ácido dará lugar a una estructura tridimensional y compacta, mientras que en medio básico las partículas aumentan de tamaño formando geles coloidales. El proceso de policondensación influye en gran medida en el tiempo de gelificación, siendo éste el inverso de la velocidad de la reacción de condensación [1].

En este proceso también juega un papel importante la proporción molar entre el agua y el alcóxido, r , ya que para $r \leq 4$ la condensación comienza antes de que la hidrólisis se haya completado y se espera que se produzca por interacciones *cluster-cluster*. Para $r < 2$ se favorece la creación del alcohol en la reacción de condensación, y para $r > 2$ se favorece la del agua. Los grupos -OR no hidrolizados reducen la funcionalidad y promueven la formación de estructuras ramificadas débiles dando lugar a sistemas más viscosos.

1.3.3. Tipo de precursores

Hay dos tipos de precursores, orgánicos, e inorgánicos. Dentro de los inorgánicos cabe destacar las sales metálicas, los silicatos, aluminatos, etc... Sin embargo, los precursores más comúnmente utilizados son los orgánicos, dentro de los cuales se encuentran los alcóxidos metálicos ($M(OR)_z$, donde R es el grupo alquilo y M el metal), que pueden ser precursores de diferentes elementos como son Silicio, Titanio, Zinc... Estos alcóxidos son muy reactivos debido a la alta reactividad de sus grupos OR^- (donores fuertes de π^-) que estabilizan M en su estado de oxidación más elevado, haciéndolo muy susceptible a un ataque nucleofílico. Los alcóxidos más usados son los de Silicio ($Si(OR)_4$), que se diferencian de los demás alcóxidos metálicos en que estos tienen una baja electronegatividad lo que hace que sean más electrofílicos y por tanto menos estables durante la hidrólisis, condensación y otras reacciones nucleofílicas. Finalmente, la alta reactividad de los alcóxidos metálicos hace que haya que tener una estricta precisión de la humedad y de las condiciones de hidrólisis para poder formar geles y no precipitados. Los alcóxidos metálicos electropositivos (Zr, Ti) tienen una velocidad de hidrólisis y condensación muy rápida, por lo que es común que ocurra una condensación parcial que impide la estructuración de la red polimérica completa. Por estos motivos, y sus buenas propiedades, la utilización de $Si(OR)_4$ es la más común para el estudio del proceso sol-gel [1,37].

1.3.4. Función del disolvente

Las disoluciones pueden ser acuosas, pero en la mayoría de los casos el precursor es inmiscible con el agua, por lo que se hace necesario el uso de disolventes para homogeneizar la solución y que sea posible la reacción de hidrólisis. Sin embargo, la producción de alcohol en la reacción de hidrólisis podría ser suficiente para evitar la separación de la fase líquido-líquido [1]. Pero el disolvente no sólo se usa para homogeneizar la solución, sino que juega un papel importante en los procesos de esterificación y alcoholólisis, ya que promueve estas reacciones, y para controlar la proporción agua-silicio, r , que influye en la cinética de gelificación. Los disolventes más usados son los alcoholes tales como isopropanol, etanol o metanol. No obstante, es aconsejable emplear el mismo alcohol que el que se genera en la reacción de hidrólisis para evitar reacciones parásitas (fenómenos de reesterificación) que puedan modificar la velocidad de la reacción [38].

Actualmente se ha extendido el uso de disolventes en el control de secado mediante aditivos químicos, para facilitar el secado rápido de los geles monolíticos sin la aparición de grietas [39]. No obstante, se debe tener cuidado con la cantidad añadida de alcohol ya que si la viscosidad aumenta demasiado, se reduce el coeficiente de difusión de las especies reactivas en la disolución, reduciendo la velocidad de hidrólisis, e incluso llegando a inhibirla [34].

1.3.5. Función del catalizador

Un catalizador ácido o básico puede influir tanto en las velocidades de reacción de hidrólisis y condensación como en la estructura del producto condensado. Los efectos de un catalizador se medirán mediante el tiempo que tarda el sol en gelificar bajo las mismas condiciones. Para una misma cantidad del catalizador es más efectivo un catalizador ácido que básico [1, 40].

Bajo *condiciones ácidas* los grupos alcóxidos cargados son protonados en un solo paso rápido haciendo al alcóxido más electrofílico desplazando la densidad de electrones de su alrededor, siendo así más susceptible al ataque del agua. Por tanto, la hidrólisis y la condensación tienen lugar por ataque electrofílico bimolecular que aumenta la cinética de reacción mediante la producción de grupos donores y eliminando las condiciones para la transferencia de protones en el estado de transición [1]. La facilidad de protonación de los ligandos de diferentes alcóxidos influye en la forma de condensación, que en medios ácidos se da preferentemente hacia el final de las cadenas resultando en polímeros extensos y menos ramificados. Sin embargo, altas concentraciones de ácido pueden disminuir la cinética de la condensación [41]. En la figura 1.5 se puede ver la reacción de hidrólisis mediante ataque electrofílico, donde el H^+ del ácido se enlaza preferentemente en el oxígeno del grupo alcóxido, y el agua se une al átomo de Si cargado positivamente liberando otro ión H^+ .

La velocidad de la hidrólisis aumenta con los sustituyentes que reducen la aglomeración estérica alrededor del alcóxido y ayudan a estabilizar el desarrollo de la carga positiva que también acelera el proceso de hidrólisis. Bajo estas condiciones, la hidrólisis es más rápida que la condensación y para $r \geq 4$ se espera que la hidrólisis sea completa. Sin embargo, hay que tener cuidado con la cantidad de ácido que se añade, ya que en medios muy ácidos se favorecen las reacciones de reesterificación y transesterificación.

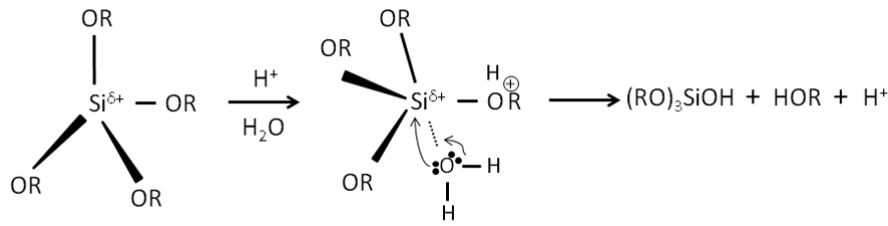


Figura 1.5: Reacción de hidrólisis del alcóxido de Silicio bajo condiciones ácidas (ataque electrofílico). Figura adaptada de [1].

En *condiciones alcalinas* se producen fuertes efectos nucleofílicos via desprotonación de los ligandos hidroxilo, que atacan el átomo del alcóxido y aumenta la cinética de condensación que se da preferentemente en la mitad de las cadenas formando especies más compactas y más ramificadas [36]. La hidrólisis ocurre únicamente por el desplazamiento del anión alcóxido que puede ser ayudado por el enlace de hidrógeno del anión alcóxido con el disolvente. La reacciones de hidrólisis por ataque nucleofílico pueden observarse en la figura 1.6. En medios básicos, la hidrólisis depende de la concentración de la base y de la naturaleza del disolvente y bajo estas condiciones el tiempo de gelificación aumenta tanto que aunque se da la condensación, a veces no llega a ocurrir la gelificación, ya que las partículas que se crean llegan a alcanzar el tamaño crítico volviéndose estables a la gelificación debido al efecto de repulsión mutua [1].

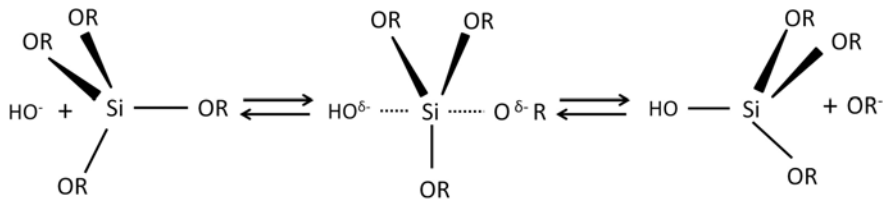


Figura 1.6: Reacción de hidrólisis del alcóxido de Silicio bajo condiciones básicas (ataque nucleofílico). Figura adaptada de [1].

1.3.6. Gelificación y envejecimiento del sol

Un gel se forma cuando en el sol coloidal empiezan a formarse agregados o clusters que se entrecruzan aumentando de tamaño y uniéndose unos a otros, hasta que se forma un sólo agregado gigante que ocupa todo el espacio, este será el *punto de gelificación*. El tiempo que tarda el sol en llegar a esta transformación se define como tiempo de gelificación (t_{gel}). Esta *transformación sol-gel* viene acompañado de un aumento brusco de la viscosidad por la formación de la red tridimensional continua [42]. Para el caso de un alcóxido de silicio, como es el TEOS, el fluido comienza con un comportamiento Newtoniano, y la viscosidad aumenta a medida que el polímero crece. Cuando empieza a formarse la red tridimensional, el fluido pasa a tener un comportamiento elástico. El tiempo de gelificación va a depender de varios factores, disminuyendo con el incremento de la proporción molar H_2O/Si , de la temperatura, de la concentración del alcóxido y del catalizador [1, 43]. Sin embargo, el tiempo de gelificación puede ser muy grande, donde el proceso sería fácilmente observable, o muy corto, donde no se llegaría a apreciar. Otra forma de medir el tiempo de gelificación fue llevada a cabo por Sack y Sheu [44] mediante la tangente de pérdidas, $tag(\delta) = G''/G'$, siendo G'' y G' el módulo de pérdida y el de almacenamiento respectivamente. La gelificación también se puede definir mediante la teoría de percolación donde el punto de gelificación se identifica con el umbral de percolación [45], momento en el que puede atravesarse la estructura desde un punto externo hasta otro que estén separados por la dimensión típica del recipiente pasando únicamente por el agregado principal como se observa en la figura 1.7.

Este agregado principal coexiste, en su fase inicial, con los numerosos agregados presentes en la fase sol, que aún no están enlazados al agregado principal. Con el tiempo, se siguen produciendo reacciones de condensación y los agregados menores se van conectando a la red aumentando la rigidez del gel. Este cambio en la estructura y propiedades del gel tras la gelificación se denomina *envejecimiento*, que consta de tres fases principales: la polimeración, la sinéresis y la maduración. En este proceso también pueden tener lugar otros fenómenos como transformaciones de fase.

La *polimeración* es el incremento de la conectividad de la red producido por las reacciones de condensación. En este proceso pueden volver a darse hidrólisis y reesterificación.

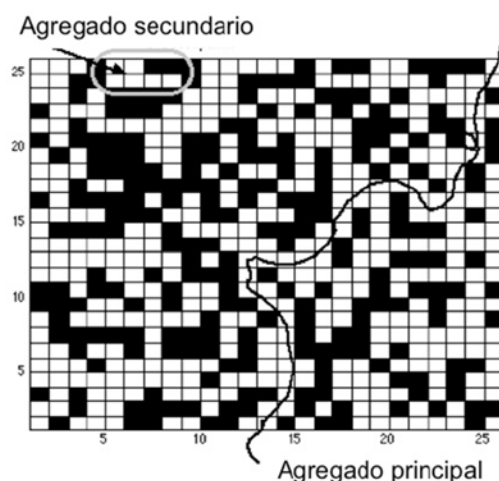


Figura 1.7: Proceso de gelificación explicado mediante la teoría de percolación. Modelo obtenido de la fuente <http://phycomp.technion.ac.il/comphy/nir/percolation.html>

Para soles de sílice se ha visto que el proceso de envejecimiento puede prolongarse durante meses [36].

La sinéresis es el encogimiento o contracción espontáneo de la red de gel inducida por la atracción entre partículas y la expulsión del líquido de los poros.

La maduración es el proceso de disolución y reprecipitación de monómeros conducido por las diferencias de solubilidad entre superficies con diferente radio de curvatura.

Pueden darse transformaciones de fase debido a la segregación del líquido en dos o más fases, como ocurre en la microsinéresis. Además también se pueden dar cristalizaciones por precipitación.

En el proceso de envejecimiento tiene lugar una disminución de la microporosidad, del área superficial además del aumento de la viscosidad y de la rigidez de la red. Todo esto influye fuertemente en el posterior secado y sinterización del material [35].

1.3.7. Secado y sinterización

El proceso de secado del gel conlleva una deformación de la red y transformaciones químicas. El paso del gel húmedo al gel seco se produce por la desorción del agua y de los disolventes de las paredes de los poros lo que produce una contracción y endurecimiento del

gel. El secado se basa en tres etapas fundamentales: evaporación, contracción y transporte de líquido a través de los poros [46–50]. Algunos autores han dividido el proceso de secado en dos periodos: *periodo de velocidad constante (CRP)* en el que se produce la evaporación y expulsión del líquido desde el interior hacia la superficie, provocando una contracción de la red, que se vuelve más rígida y disminuye su porosidad a una velocidad de evaporación constante; y el *periodo de velocidad de caída (FRP)* en el que se expulsa el líquido del gel por difusión en forma de vapor, aunque puede haber también una evaporación débil del líquido que queda en la superficie [1,51].

En el periodo CRP se puede dar agrietamiento por la tensión capilar creada en la evaporación del líquido que aumenta con la velocidad de evaporación y disminuyen con el tamaño de poro. Por tanto, controlando la velocidad de evaporación se puede evitar la aparición de grietas en este periodo. En el periodo FRP la aparición de grietas puede darse por una contracción poco uniforme debido a gradientes de temperatura y heterogeneidades en la composición.

Por tanto, el secado puede llevarse a cabo en condiciones normales (velocidades de evaporación muy lentas), generando una presión capilar en los canales de secado que provoca la contracción de la red dando lugar a lo que se denomina un *xerogel*. Durante este proceso el volumen del gel se reduce un factor de entre 5 y 10 respecto del volumen inicial. Si por el contrario el secado se lleva a cabo en condiciones supercríticas se obtiene un *aerogel*, material con una compresión y densidad muy bajas, donde la fracción de sólido es del orden de un 1 %. Son matrices muy porosas y quebradizas [1]. Las condiciones supercríticas se consiguen ajustando las condiciones experimentales para que el secado se realice por encima del punto crítico del diagrama termodinámico correspondiente, de forma que al coexistir las fases líquido y vapor no exista una interfase entre ambas. Por tanto, la contracción se produce como consecuencia de la baja presión capilar. Estas condiciones se pueden alcanzar mediante adición extra de líquido y un calentamiento posterior, o aplicando presión con un gas inerte previo al calentamiento. En la figura 1.8 se esquematizan los tipos de estructuras que se forman con los distintos tipos de secado.

Por último, para obtener el material densificado se debe elevar la temperatura del gel hasta que se produzca la sinterización, proceso en el que se eliminan los grupos orgánicos residuales y se da la consolidación y la eliminación de poros. En los materiales amorfos,

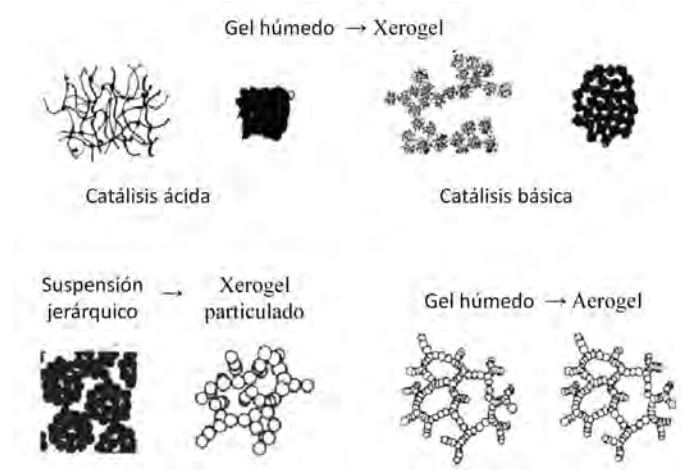


Figura 1.8: Tipos de estructuras que se producen al secar el gel siguiendo diferentes métodos. Figura adaptada de [1]

como los obtenidos mediante el proceso sol-gel, el transporte de átomos está gobernado por el flujo viscoso dándose lo que se denomina *sinterizado viscoso* [52–54]. Una de las mayores ventajas del proceso sol-gel es que permite la densificación completa del material (cerámica o vidrio) a temperaturas mucho menores que las utilizadas en métodos tradicionales.

1.4. Recubrimientos delgados

En la actualidad, la obtención de recubrimientos delgados, con espesores en la escala nanométrica, es un objetivo muy perseguido ya que presentan propiedades atípicas interesantes debido a efectos de tamaño que no se observan en los materiales masivos. Esto proporciona gran cantidad de aplicaciones nuevas utilizadas en diversos campos tecnológicos. De esta manera, en el ramo de la electrónica pueden aplicarse recubrimientos semiconductores para la fabricación de diodos o de células solares (películas de $In_2O_3 : Sn$ (ITO)) [14, 55, 56], como electrodos en baterías o en electroanálisis [57] y en ferroeléctricos [58]. También existen gran cantidad de aplicaciones de las películas delgadas en biomedicina y biosensores [59–61], en fotocatalisis [62], para recubrimientos magnéticos [63, 64] o superconductores [65]. No obstante, es en el campo de la protección contra la corrosión y en el de las propiedades ópticas donde se encuentran más cantidad de trabajos publicados [14, 66–73].

Existen gran cantidad de técnicas para obtener y depositar películas delgadas, entre las que destacan la evaporación térmica en vacío, pulverización catódica (sputtering) [74], epitaxia por haces moleculares (Molecular beam epitaxy, MBE) [75], mediante deposición química o física en fase vapor (Chemical vapour deposition, CVD, y Physical vapour deposition, PVD, respectivamente) [76, 77]. Sin embargo, estas técnicas son de alta complejidad, sensibilidad y elevado coste. El proceso sol-gel proporciona un método simple de obtención de películas delgadas, de un solo paso y de bajo coste por el que se pueden obtener recubrimientos delgados por vía química con alta pureza y buenas propiedades [40, 77–79], facilitando su transferencia tecnológica. Los métodos de deposición más utilizados para la aplicación de los recubrimientos obtenidos por el proceso sol-gel son deposición por inmersión-extracción (dip-coating) [40, 80, 81] y por centrifugación (spin-coating) [2, 69, 82].

La obtención de recubrimientos delgados por el método sol-gel proporciona películas con buenas propiedades químicas (inerte) y físicas y con alta pureza mediante técnicas de deposición simples y de bajo coste, lo que facilita su transferencia tecnológica favoreciendo aplicaciones industriales.

1.5. Introducción de nanopartículas en matrices de sílice

A menudo las nanopartículas son introducidas en matrices de diferente naturaleza con el objetivo de estabilizarlas, evitar su aglomeración o inmovilizarlas en una superficie. Sin embargo, cuanto menor es el tamaño de las partículas, éstas se vuelven más reactivas lo que puede dificultar su incorporación en la matriz. Por ello, se requiere el uso de matrices inertes capaces de albergar de forma estable nanopartículas en su interior ya que el entorno va a influir significativamente en las propiedades de las nanopartículas [83]. Algunas de las matrices más usadas para encapsular nanopartículas son las poliméricas, cerámicas, la zeolita, vidreos, etc [79, 84–87].

El proceso sol-gel proporciona matrices inorgánicas, químicamente muy estables, transparentes y homogénea capaces de albergar nanopartículas en su interior con el fin de estabilizarlas, protegerlas y proporcionarles un soporte para su aplicación. Así, se pueden obtener monolitos híbridos con nanopartículas de diferente naturaleza en su interior para

aplicaciones electrocatalíticas [88], ópticas [79, 89], contra la corrosión [66, 85, 90] y para aumentar la resistencia mecánica y química [77], etc.

Asimismo, el proceso sol-gel permite la obtención de materiales con diferente morfología: películas delgadas, monolitos fibras o nanopartículas [1]. Las nanopartículas obtenidas por este método presentan propiedades y características que pueden ser controladas durante el proceso de síntesis, como son el tamaño (se puede regular mediante el flujo turbulento [83]), la densidad, la porosidad, etc, mediante la elección de los reactivos, del tratamiento térmico, el pH... Además, el proceso sol-gel permite preparar nanopartículas de gran diversidad de materiales, por lo que se es un método muy versátil [89, 91].

Una de las mayores limitaciones de la introducción de partículas en los recubrimientos delgados es su tamaño, ya que debe ser suficientemente bajo para obtener una adecuada incorporación en la matriz, pero, a su vez, tamaños muy reducidos pueden dar lugar a la aparición de reacciones indeseadas de la partícula con la matriz.

1.6. Partículas a estudiar

1.6.1. Nanopartículas de alúmina

La alúmina (Al_2O_3) tiene gran importancia científica y tecnológica debido a sus excelentes propiedades entre las que destacan su alta dureza, elevada área superficial (BET), estabilidad química y térmica y compatibilidad con gran cantidad de materiales orgánicos e inorgánicos. Posee un elevado punto de fusión e inercia química, además de tener un bajo carácter volátil y ser un buen aislante eléctrico. El desarrollo de las nanopartículas de alúmina ha logrado que su incorporación en nanocomposites sea más fácil y efectivo. La fase de la alúmina más estable termodinámicamente es la $\alpha-Al_2O_3$. Hay diferentes métodos para obtener nanopartículas de alúmina, como son: por disolución; por precipitación homogénea; secado por congelamiento; y por sol-emulsion-gel, que permite bajas temperaturas de calcinación [92]. Las nanopartículas de alúmina son uno de los aditivos más comunes para mejorar las propiedades mecánicas de matrices poliméricas, cerámicas o metálicas debido a que son relativamente baratas, y pueden funcionalizarse en el proceso de fabricación permitiendo una mejor interacción con la matriz [85, 90, 93]. Es conocido que para obtener una buena respuesta y mejora de las propiedades es crucial que la interacción

de interfase entre las nanopartículas y la matriz sea óptima, ya que la resistencia de un material a un esfuerzo aplicado depende de la naturaleza de los enlaces, de manera que una interacción matriz-nanopartícula pobre puede dar lugar a la creación de defectos artificiales que conllevarían al deterioro del composite [94]. Sin embargo, una buena interacción entre ambos puede resultar en una mejora de las propiedades mecánicas y mayor resistencia frente a entornos adversos [85,95,96]. Asimismo, las nanopartículas de alúmina pueden usarse en muchos otros campos como en metalurgia, en industria de la construcción, en baterías, automóviles, cables de telecomunicación, etc [97].

1.6.2. Iriodines®

Los Iriodines son materiales inorgánicos compuestos por láminas de mica mineral natural recubiertas con una capa delgada de óxidos metálicos, como pueden ser los óxidos de titanio o de hierro [98–101]. El espesor de los recubrimientos confiere las diferentes tonalidades al iriodin, ya que la interacción entre transparencia, refracción y reflexión múltiple genera efectos de color inusuales así como el efecto de iridiscencia [102]. Así, se pueden encontrar iriodines nacarados, color oro, plateados, ocre, rojizos... Son materiales estables, ya que son resistentes químicamente y no se degradan hasta temperaturas superiores a 600°C [103]. Pueden incorporarse en bases acuosas y disolventes, así como en todo tipo de polímeros. El uso principal de los iriodines en el mercado se basa en la pintura para automóviles, en serigrafía y artes gráficas [101]. Sin embargo también se pueden encontrar en trabajos más tecnológicos, como su uso en células solares o catálisis [101,104] o para usos estéticos y comerciales como en jabones, cosméticos, productos textiles, adhesivos, velas, plastisoles, gel-coats, pieles, artículos de carnaval, barnices, y en brillos decorativos [105].

1.6.3. Nanofibras de Carbono (NFC)

El desarrollo de las nanofibras de carbono (NFC) se remonta a 1889 por Hugues y Chambers que patentaron la fabricación de filamentos de carbono en EE.UU [106]. Sin embargo no fue hasta los años 50 cuando las investigaciones sobre la síntesis de NFC empezaron a cobrar más importancia [107,108], y más especialmente en 1991, cuando Iijima consiguió obtener filamentos de carbono nanométrico [109]. Las NFC se caracterizan por tener excelentes propiedades mecánicas (gran flexibilidad, dureza, alto módulo elástico y

baja densidad), químicas, eléctricas, ópticas y térmicas. Esto abre la posibilidad de su uso en gran cantidad de aplicaciones [86, 110, 111]. Las NFC son capas de grafeno que constituyen una red hexagonal de átomos de carbono tipo grafito, y que se encuentran formando diferentes ángulos respecto al eje de crecimiento del filamento. Las NFC tienen una relación longitud(μm)/diámetro(nm) muy elevado, pudiéndoselas considerar unidimensionales. Esta estructura unidimensional conlleva una confinación y cuantización de sus estados de energía de vibración que le confiere unas excelentes propiedades eléctricas, transportando electrones sin calentamiento [112, 113]. Asimismo, este carácter unidimensional permite que los fonones puedan propagarse a lo largo del filamento conservando la alta conductividad térmica, que puede superar a la del diamante natural [114]. Por otra parte, las excelentes propiedades mecánicas se deben al carácter sp^2 de los enlaces C-C de su estructura que les proporciona rigidez, fortaleza axial y elasticidad [115–118]. Son muy estables químicamente hasta temperaturas de $\sim 500^\circ\text{C}$ en atmosfera de aire, y $\sim 800^\circ\text{C}$ en atmósfera reductora.

El uso de NFC se extiende a gran cantidad de aplicaciones: para mejorar las propiedades mecánicas de algunos compuestos (matrices orgánicas, vítreas, metálicas...) usándolas como elementos reforzantes, lo que además proporciona una mejora en las propiedades eléctricas, ignífugas, hidrófobas, etc; en electrónica, incorporándolas en nanocircuitos (diodos, transistores...) y emisores de campo (pantallas, lámparas...); en sensores químicos, biológicos, térmicos...; en biotecnología; y en energía como convertidor de almacenamiento (pilas de combustible y baterías); y también se utilizan para obtener recubrimientos térmicos que podrían tener cabida tanto en la industria aeroespacial como en la industria textil [119–121]. Sin embargo, no existen muchos trabajos en los que se incorporen NFC en películas delgadas proporcionando buenas propiedades eléctricas y mecánicas.

Las nanofibras de Carbono (NFC) constituyen un aditivo ideal en composites orgánicos para mejorar sus propiedades mecánicas gracias a sus múltiples ventajas. Sin embargo, las NFC presentan importantes limitaciones a la hora de su utilización, ya que tienen una elevada tendencia a aglomerarse, son químicamente inertes y altamente hidrófobas, lo que impide su uso en algunos tipos de matrices. Por ello, gran cantidad de investigaciones se han centrado en la funcionalización de estas nanofibras para obtener una buena dispersión que facilite su incorporación en la matriz orgánica. El procedimiento más común para funcionalizar las NFC es mediante su oxidación con ácidos, que da lugar a la formación

en la superficie de grupos que contienen oxígeno, incrementando así su reactividad a otros compuestos, y su solubilidad en disolventes orgánicos o agua [86, 110, 122, 123]. Sin embargo, estos tratamientos son muy agresivos para las nanofibras y comprometen su integridad física, además de requerir gran cantidad de ácido, y tratamientos térmicos en atmósferas reductoras o en vacío, y sucesivos lavados para eliminar el ácido, lo que encarece y hace más complejo el proceso. También son utilizados diferentes dispersantes, como el PEG (polietilenglicol) o el Triton X-100 [124], que es un surfactante no iónico, para disgregar las nanofibras antes de introducirlas en la matriz polimérica. Sin embargo, el problema de su baja solubilidad sigue siendo un impedimento para este método.

Otros métodos utilizados, aunque menos comunes, son la modificación de la superficie mediante plasma o depositando sobre la nanofibra una capa de sílice mediante PECVD (Plasma-enhanced chemical vapor deposition) [125, 126]. Estas técnicas proporcionan mejoras a las propiedades físicas y químicas de las nanofibras, ya que disminuyen su hidrofobicidad, las aíslan eléctricamente y aumentan su dureza. Sin embargo son técnicas complicadas y poco económicas. Por tanto, el desarrollo de nuevos métodos de funcionalización química de la superficie de las nanofibras es muy importante ya que puede dar lugar a avances en su integración de forma dispersa en diferentes matrices lo que amplía considerablemente el rango de aplicaciones.

1.6.4. Negro de humo (CB)

El Negro de humo (CB) es un material carbonoso cuya producción se basa en la combustión incompleta de hidrocarburos líquidos y gaseosos [127]. Se caracteriza por poseer una amplia distribución de tamaño de partículas que comprende desde 10nm a 100 μ m [128, 129].

El negro de humo es un aditivo común debido a facilidad de obtención, su bajo coste y sus buenas propiedades mecánicas y eléctricas con resistividades de $\rho=10^{-5}\Omega\text{m}$ [120]. Su principal uso es en cauchos y para reforzar materiales como pinturas, polímeros o gomas. Pero también se usa como pigmentos para materiales poliméricos y mejorar las propiedades físicas y mecánicas (dureza, resistencia a la cizalla, fatiga) de los composites y como materiales de protección ultravioleta [129, 130]. La incorporación del CB en composites basados en polímeros o polímeros termoestables permite la obtención de películas gruesas

con resistividades eléctricas en el rango de 10^{-1} - $10^{-3} \Omega\cdot\text{m}$ [128, 131]. Los composites conductores se usan en disipadores de electricidad estática, en dispositivos electrónicos, como apantallamiento de interferencias electromagnética y de radiofrecuencia o como electrodos de baja temperatura [12, 13].

La principal limitación que presentan las partículas de CB es su fuerte tendencia a la aglomeración, al igual que las NFC, debido a su hidrofobicidad. El estado de dispersión del CB en el interior de un composite afecta significativamente su respuesta eléctrica, que viene determinada por el límite de percolación, donde los caminos de conducción están interconectados, completándose y dando lugar a la conducción eléctrica del material [1, 12].

Existen diferentes procesos para mejorar la dispersión de las partículas de CB, como son la adición de surfactantes que producen repulsión estérica de los aglomerados [129, 132–134], la introducción las partículas de carbono homogéneamente en matrices inorgánicas de manera que queden encapsuladas separadamente sin posibilidad de aglomerarse [87, 128], o usando herramientas de dispersión de alta cizalla como *cowless* o molturación por atricción. La matriz de sílice obtenida por sol-gel puede resultar un entorno apropiado para llevar a cabo una dispersión homogénea de las partículas de CB debido a su alta estabilidad química. Sin embargo, éste no es un procedimiento obvio debido a la distinta naturaleza de los materiales orgánico-inorgánico.

Capítulo 2

Objetivos

2.1. Objetivos

Este trabajo se ha llevado a cabo en colaboración con la empresa Roca Sanitario S.A. con la que se establecieron una serie de objetivos a cumplir, en el marco de un proyecto industrial de la CDTI. Asimismo, en esta tesis se ha querido ir más lejos estableciendo nuevos objetivos que diesen lugar a novedosas aplicaciones y llevar a cabo una caracterización estructural, microestructural y funcional de forma exhaustiva, así como de las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos desarrollados.

De esta manera, y teniendo en cuenta los antecedentes y el estado de la técnica, el objetivo establecido para este trabajo de tesis consiste en el *desarrollo de recubrimientos conformados a baja temperatura sobre esmaltes de sanitarios para incorporación de partículas de baja dimensionalidad con funcionalidades inusuales en respuesta a estímulos externos* como pueden ser la temperatura, luz, pH, agentes químicos, corriente eléctrica, etc.

Este objetivo se alcanzará mediante el empleo del proceso sol-gel que permite la obtención de recubrimientos en forma de capas nanométricas de sílice con diferente grado de porosidad a la que incorporar las partículas funcionales de baja dimensionalidad. Esta red de nanoporos permite inmovilizar de forma efectiva moléculas y partículas de baja dimensionalidad capaces de responder a estímulos externos produciendo cambios visuales. Estos aditivos pueden ser orgánicos o inorgánicos y se incorporarán al sol en la etapa inicial de preparación. Por tanto, los recubrimientos constituirán una nanoestructura inorgánica que contenga un compuesto sensible a determinadas modificaciones externas. Las modificaciones que se produzcan por el efecto de estos aditivos constituirán los cambios funcionales que pueden ser analizados visualmente.

La incorporación de diferentes funcionalidades a los recubrimientos de sílice obtenidos por sol-gel permitirá dotar de un elevado valor añadido a los productos actuales de cerámicas sanitarias. Las funcionalidades que se pretenden incorporar en los recubrimientos se dividen en dos grandes grupos: funcionalidades pasivas y funcionalidades activas. Las *funcionalidades pasivas* inciden sobre cambios en las características superficiales de los esmaltes de sanitarios tales como nano-rugosidad superficial, conductividad térmica, índice de reflexión, brillo, color, etc, y se introducen mediante la creación de una nueva interfase

en el esmalte cerámico y permiten modificar las prestaciones del esmalte sanitario adaptándose a nuevos entornos. Las *funcionalidades activas*, también denominadas sensoriales, permitirán cambios en alguna de las propiedades citadas anteriormente ante un estímulo externo gracias al carácter intrínseco de los aditivos, como pueden ser indicadores de pH, termocrómicos o conductividad eléctrica.

Para desarrollar el objetivo general se deberá llevar a cabo un conjunto de objetivos específicos que permitan obtener recubrimientos sol-gel sobre elementos sanitarios. A continuación se describen estos objetivos:

- *Preparación y caracterización de recubrimientos por el proceso sol-gel sobre esmaltes de sanitarios*: se evaluarán las características superficiales de los sustratos sanitarios con el objetivo de analizar la eficacia de la adherencia y homogeneidad de los recubrimientos consolidados por el proceso sol-gel. Se estudiarán las temperaturas de consolidación de los recubrimientos de manera que se produzca una optimización de sus propiedades mecánicas y químicas.
- *Optimización de la composición del sol y contenido de las partículas de baja dimensionalidad a partir del cual se obtienen los recubrimientos submicrónicos por el proceso sol-gel en piezas complejas*: la aplicación de esta tecnología sobre piezas complejas de gran dimensión no es obvia y por tanto no ha sido desarrollada hasta la fecha, constituyendo uno de los aspectos más innovadores del presente trabajo. Para conseguir esta adaptación se requiere realizar un estudio sistemático de las propiedades reológicas de los diferentes soles preparados y su adaptación a las distintas tecnologías disponibles de deposición para conseguir el conformado de recubrimientos submicrónicos y estructuras multicapa. Otro de los aspectos importantes a desarrollar consiste en la elección de las partículas de baja dimensionalidad funcionales y el estudio de su incorporación en los recubrimientos obtenidos por el proceso sol-gel teniendo en cuenta las diferentes morfologías posibles de dichas partículas, así como posibles interacciones entre la matriz y los aditivos. Para ello se caracterizarán las partículas de baja dimensionalidad elegidas y se realizará un estudio de su incorporación en los recubrimientos de sílice, determinando la concentración óptima de las mismas y su capacidad de ser incorporadas.
- *Desarrollo de recubrimientos conductores para su aplicación en nanotecnología*. Este

es un objetivo muy perseguido en la actualidad por su dificultad e incompatibilidad con diferentes tecnologías. Se estudiará la incorporación de aditivos conductores, Negro de Humo (CB), caracterizando sus propiedades eléctricas y térmicas y logrando conformar recubrimientos delgados altamente conductores. Asimismo, se evaluará la posibilidad de incorporar una combinación de diferentes aditivos conductores (negro de humo y nanofibras de carbono) con el objetivo de reducir la carga funcional obteniendo propiedades eléctricas similares y mejorando el conformado y las propiedades mecánicas del recubrimiento híbrido.

Con este conjunto de objetivos se pretende elaborar un estudio sistemático mediante caracterización estructural, microestructural y funcional de los recubrimientos funcionales desarrollados por la técnica sol-gel que permita obtener la fabricación de elementos sanitarios con un alto valor añadido con nanotecnología. Asimismo, se pretende alcanzar el objetivo de obtener recubrimientos delgados que posean propiedades eléctricas y térmicas inusuales en estas dimensiones tanto sobre sustratos cerámicos como de otra naturaleza, superando los límites existentes hasta ahora.

Capítulo 3

Metodología experimental

La correcta caracterización de las muestras preparadas se basa en la adecuada comprensión de las técnicas experimentales utilizadas. Por ello, en este capítulo se hace un análisis detallado de cada técnica que se ha utilizado en el desarrollo de este trabajo y de los métodos que se han llevado a cabo para obtener resultados concluyentes, reproducibles y fiables.

3.1. Preparación de las muestras

3.1.1. Síntesis de la matriz de sílice mediante el proceso sol-gel

Los recubrimientos basados en sílice han sido obtenidos mediante el proceso sol-gel, que se basa en tres etapas fundamentales: la hidrólisis, la policondensación y la densificación mediante tratamiento térmico [1]. La mezcla que da lugar al sol se basa en un precursor de sílice, agua que al entrar en contacto con el precursor inicia la reacción de hidrólisis, un disolvente, el etanol, ya que el precursor de sílice no es miscible con el agua [135] y un catalizador que acelere el proceso.

Los reactivos químicos implicados en la formación del sol serán elegidos por tanto, teniendo en cuenta los requerimientos establecidos para los recubrimientos a realizar, esto es, obtener una matriz vítrea inorgánica con buenas propiedades químicas y físicas capaz de albergar partículas de baja dimensionalidad en su interior. En la elección del precursor se emplean los de tipo organometálicos, particularmente precursores de sílice, entre los que destacan el tetraetilortosilicato (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$) y el tetrametilortosilicato (TMOS, $C_4H_{12}O_4Si$), para formar el gel polimérico, ya que la sílice tiene una alta dureza (7 en la escala de Mohs) y una buena resistencia química (no se ataca por los ácidos comunes).

El disolvente cumple diversas funciones, ya que no sólo se usará para aumentar la miscibilidad del agua con el TEOS, homogeneizando la disolución, sino que ayudará a promover las reacciones de esterificación e hidrólisis, y controlar la proporción molar entre el agua y el alcóxido, r , factor muy importante en la cinética de gelificación. Por tanto, el disolvente que se utilizará es el etanol absoluto por ser el alcohol que se genera a partir de la reacción de condensación, lo que evitará las reacciones parásitas de reesterificación [34,38]. Además, el etanol es un alcohol habitual y que presenta baja toxicidad para su aplicación industrial.

Para la elección del catalizador se debe considerar que a pH ácidos se obtienen cadenas poliméricas menos ramificadas que se entrecruzan formando redes tridimensionales, mientras que a pH básicos, se forman especies más compactas y ramificadas que pueden llegar a dar lugar a materiales particulados. En este trabajo se busca formar una matriz vítrea, por lo que resulta más apropiado trabajar en condiciones ácidas y por tanto

se empleará como catalizador el ácido clorhídrico que es un ácido fuerte que se disocia completamente en solución acuosa [36].

Por tanto, el sol preparado se basa en los siguientes componentes que darán lugar a las reacciones sol-gel: *Alcóxido de sílice + alcohol + agua + catalizador ácido*, utilizando los productos que se observan en la tabla 3.1.

Reactivo	Producto	Proveedor
Alcóxido de silicio	Tetraetilortosilicato (TEOS), 99 %	Sigma Aldrich
Alcohol	Etanol absoluto (EtOH), 99.9 %	Merck
Agua	desionizada	-
Catalizador	Ácido clorhídrico (HCl), 37 %	Merck

Tabla 3.1: Productos utilizados para la obtención de recubrimientos mediante el proceso sol-gel.

Una vez establecidos los reactivos implicados en el proceso sol-gel, el siguiente factor importante a considerar es la relación molar entre ellos, ya que ésto determinará la estructura y las propiedades del producto final. La relación molar más importante en el proceso sol-gel es la que se establece entre el precursor y el agua, no sólo para que se produzca una hidrólisis completa, evitando así grupos orgánicos residuales, sino también para regular el tiempo de las reacciones (para r altos, menor tiempo de hidrólisis) y la estructura del material (para r altos en condiciones ácidas se obtienen geles poliméricos con ramificaciones débiles). Teóricamente, la cantidad de agua necesaria para una hidrólisis completa es $r = 2$, ya que el número de grupos alcóxidos procedentes del precursor debe ser al menos igual que el número de grupos hidroxilos procedentes de agua. Por tanto, una molécula del alcóxido metálico necesita reaccionar con 2 moléculas de agua que se unen a dos de sus cadenas $-OR$ iniciando la hidrólisis, que se completaría con las otras dos moléculas de agua generadas en la reacción de condensación, donde se forma la red de sílice ($O - Si - O$). Sin embargo, se ha estudiado que con mayores cantidades de agua se asegura la hidrólisis completa, además de acelerarse la cinética de las reacciones [1,34,36]. Por tanto, la proporción molar elegida será $r = 4$, que dará velocidades de reacción de aproximadamente 3h, y una estructura poco ramificada.

La proporción molar entre el alcohol y el precursor debe ser tal que permita una

buena miscibilidad del TEOS con el agua, favoreciendo las reacciones de esterificación y alcoholisis y que proporcione una viscosidad adecuada al sol para poder aplicarlo a un sustrato en forma de película delgada. Sin embargo, altas cantidades de alcohol pueden producir reacciones parásitas y aumentar la viscosidad de la disolución, evitando así la difusión de los reactivos e incluso la inhibición de la hidrólisis. Además, una cantidad adecuada de alcohol puede evitar la aparición de grietas en el recubrimiento durante un secado rápido.

En el proceso de recubrir el sustrato con el sol se produce una evaporación del disolvente debido a una elevada relación área/volumen, que genera un secado demasiado rápido originando grietas y defectos en la película. Por este motivo, se decide incrementar la concentración de alcohol en la disolución de manera que la reacción de condensación se haga más lenta y aumente el tiempo de gelificación del sol. Así se pretende mantener el sol en un estado de equilibrio, sin que apenas evolucione la condensación ni la gelificación del gel, que se rompería durante el proceso de deposición. La rápida evaporación del alcohol en exceso acelerará de nuevo la reacción de condensación favoreciendo así la gelificación del sol y la creación de enlaces silanoles que se adhieren a los grupos OH^- presentes en la superficie del sustrato, evitando los efectos de secado rápido.

Por último, la concentración del catalizador deberá dar lugar a un pH comprendido entre 2 – 3, lo cual acelera las reacciones de hidrólisis y condensación. Pero si se alcanzan valores de pH muy bajos ($pH < 2$) se pueden favorecer las reacciones de reesterificación y transesterificación que ralentizarían el proceso. En la literatura se encuentra que las concentraciones pueden variar desde 0,01 – 7M [1].

Por tanto, las proporciones molares elegidas para el proceso sol-gel y que se usarán en este trabajo se observan en la ecuación 3.1.

$$1TEOS : 8EtOH : 4H_2O : 0,02HCl \quad (3.1)$$

Para la preparación del sol, los diferentes reactivos deben incorporarse siguiendo un orden determinado para favorecer el proceso sol-gel. En primer lugar se añade el disolvente (etanol) y el precursor (TEOS) en agitación. A continuación se añade la cantidad elegida de agua gota a gota para permitir la homogenización de la mezcla y que el precursor y el agua puedan entrar en contacto para comenzar el proceso de hidrólisis. Finalmente se añade

el catalizador, HCl, también dosificando gota a gota para obtener una buena distribución del mismo, hasta obtener un $\text{pH} \sim 2$. Este proceso conlleva un aumento de la temperatura de $\sim 5^\circ\text{C}$. La disolución se deja en agitación durante 3 horas, comprobando que el sol ha vuelto a temperatura ambiente. En el caso de que se incorpore algún material funcional, éste se dispersará previamente a alta cizalla en etanol y se seguirá el procedimiento indicado anteriormente. La concentración de los aditivos incorporados en la matriz de sílice se elegirá en función del porcentaje en peso frente a la sílice que se formaría mediante el proceso sol-gel si se diese la hidrólisis completa del alcóxido metálico. Una vez preparado el sol se procede a la deposición sobre los sustratos en forma de película delgada, y finalmente se trata térmicamente.

3.1.2. Partículas de baja dimensionalidad

La incorporación de aditivos en la matriz de sílice se realizará con productos comerciales cuyas características se detallan a continuación:

- *Nanofibras de Carbono (NFC)*: Las NFC empleadas en este trabajo son las proporcionadas por el Grupo Antolín S.A. (GANF) y han sido sintetizadas por el método de deposición química en fase vapor con la técnica del catalizador flotante, usando gas natural y Níquel como catalizador, con un tratamiento térmico de 1100°C . Posteriormente se someten a un tratamiento de 350°C durante 2 horas en atmósfera de N_2 para una limpieza superficial. La estructura de estas NFC es de tipo *stacked up*, que es una capa de grafeno enrollada en espiral. Estas NFC tienen una longitud $\geq 30\mu\text{m}$ y un diámetro comprendido entre 30-300nm. Su densidad real es $\geq 1,97\text{g}/\text{cm}^3$, su área superficial BET es de $120\text{-}200\text{m}^2/\text{g}$, con una tensión de tracción de 2.7GPa y un módulo de Young de 230GPa. Su índice de grafitización es del 70 % y el contenido en catalizador es del 5 %. Su resistividad eléctrica es de $1 \cdot 10^{-3}\Omega\text{m}$.
- *Nanopartículas de alúmina*: Las nanopartículas de alúmina utilizadas en este trabajo son $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ TM-D proporcionadas por TAIMEI Chemicals CO. Se obtienen a partir de $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ por el método de descomposición térmica. Tienen una pureza del 99.99 % y una superficie específica BET de $13.3\text{m}^2/\text{g}$. Su tamaño de partícula primaria es de $0.16\mu\text{m}$, y tiene una densidad aparente de $0.8\text{m}^2/\text{g}$.

- *Iriodines*: En este trabajo se usarán los Iriodines de Oro Royal 303 proporcionados por Merck S.L. Estos iriodines están recubiertos de óxido de Titanio, óxido de estaño y óxido de hierro. Tienen una densidad de $2.7\text{-}3.1\text{ g/cm}^3$ (20°C), un pH de 4-8 (100g/l, H_2O , 20°C) y una densidad aparente de $240\text{-}270\text{ kg/m}^3$. Son materiales estables, ya que son resistentes químicamente y no se degradan hasta temperaturas superiores a los 600°C . Pueden incorporarse en bases acuosas y disolventes, así como en todo tipo de polímeros.
- *Nanopartículas de Negro de humo*: El negro de humo utilizado en este trabajo es el PUREX® HS 55 (polvo, Degussa) y se obtiene mediante la combustión incompleta de hidrocarburos líquidos y gaseosos. Tiene una densidad de 0.335 g/cm^3 y un tamaño de aglomerado de 1.4-1.7mm con una alta superficie específica de $40\text{m}^2/\text{g}$. Tiene una resistividad eléctrica de $10^5\Omega\text{m}$.

3.1.3. Tipos de sustratos utilizados

Para la obtención de los recubrimientos por el proceso sol-gel se utilizarán dos tipos de sustratos: vidrios comerciales y porcelana sanitaria proporcionada por la empresa Roca Sanitarios S.A.

3.1.3.1. Sustratos de vidrios

Se utilizaron sustratos de vidrio de dimensiones $7.5\text{cm}\times 2.5\text{cm}$ y 1mm de espesor, cuya composición en peso es 73 % SiO_2 , 14 % Na_2O , 8.85 % CaO , 4 % MgO , 0.15 % Al_2O_3 . El índice de refracción de los sustratos de vidrio es $n=1.520$.

3.1.3.2. Sustratos cerámicos sanitarios

Las sustratos sanitarios están compuestos por dos elementos diferentes. El primero consiste en una porcelana sanitaria de $\sim 1\text{cm}$ de espesor constituido por una base de porcelana con composición estándar (67,0 – 72,0 % SiO_2 , 23,0 – 25,0 % Al_2O_3 , 0,8 – 2,4 % Na_2O y 1,8 – 5,0 % K_2O y en menor proporción (0,1 – 1,0 %) CaO , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO), y un recubrimiento de un esmalte vítreo con un espesor de $\sim 400\mu\text{m}$.

La caracterización del esmalte se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) con EDS, y microscopía de fuerzas atómicas (AFM) en modo contacto.

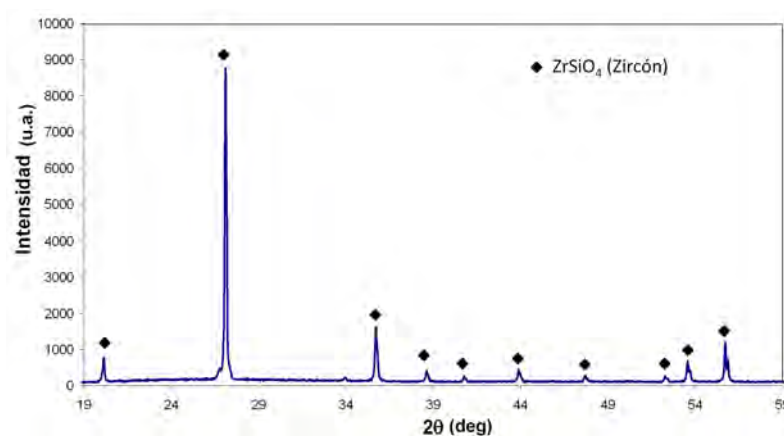


Figura 3.1: Diagrama de difracción de rayos X del esmalte de la porcelana sanitaria (Roca Sanitarios S.A.).

En la figura 3.1 se puede ver el diagrama de difracción de rayos X del esmalte de los sanitarios que, como se observa, posee una única fase cristalina correspondiente al zircón ($ZrSiO_4$). La composición de este esmalte se completó mediante el estudio de EDS a partir de las imágenes realizadas mediante MEB en la superficie de la baldosa como se puede observar en la figura 3.2, donde también se representan los espectros de EDS (figuras 3.2c y 3.2d).

En la figura 3.2a se observa por MEB que la superficie de la baldosa es bastante inhomogénea debido a las partículas de zircón que sobresalen del esmalte. En la figura 3.2b se observan dichas partículas y el esmalte vítreo que se han analizado separadamente mediante EDS. Las partículas que sobresalen del esmalte corresponden a la fase cristalina formada principalmente por SiO_2 y ZrO_2 , que, de acuerdo con DRX, forman la estructura cristalina del zircón, $ZrSiO_4$ (figura 3.2c). La segunda zona corresponde a la fase vítrea (figura 3.2d) que se compone principalmente de Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O y CaO en las proporciones que indica la tabla 3.2. Sin embargo, para conocer la rugosidad de la superficie será necesario analizar las imágenes de AFM.

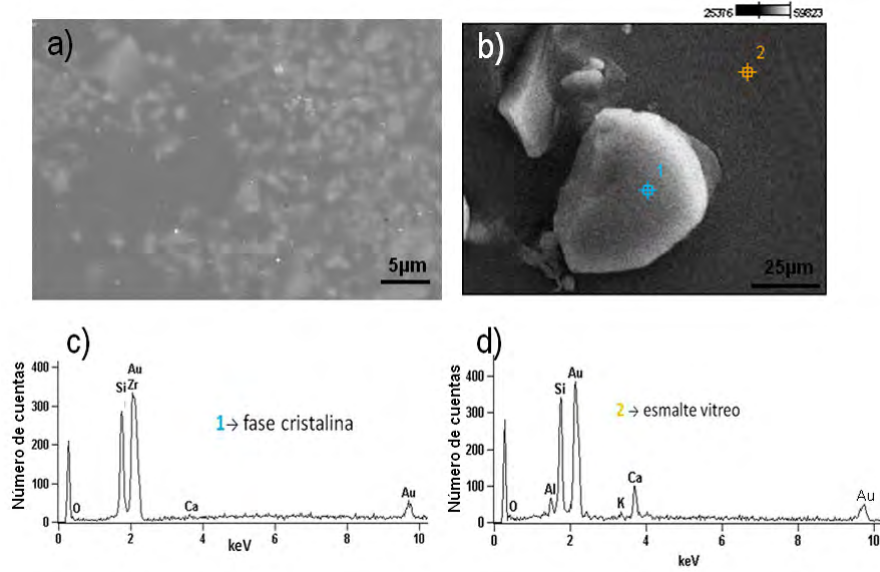


Figura 3.2: a) Micrografías MEB de la superficie vítrea de las cerámicas sanitarias (Roca Sanitarios S.A.); b) Micrografías MEB sobre la que se ha hecho EDS; espectros de EDS de c) la zona 1 y d) la zona 2, marcadas en la imagen b.

	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	ZrO_2
Zona 1	-	30.65 %	-	0.37 %	68.98 %
Zona 2	8.03 %	75.65 %	1.69 %	14.63 %	-

Tabla 3.2: Composición del esmalte de las porcelanas sanitarias proporcionadas por Roca Sanitarios S.A. obtenida por EDS.

Para la caracterización de la superficie de los sustratos cerámicos se realizaron micrografías MEB de cortes transversales de la baldosa, uno realizado mediante fractura, y otro mediante corte, pulido y ataque químico, como se muestra en la figura 3.3a y 3.3b respectivamente. En estas micrografías obtenidas mediante MEB, se observa que el esmalte es poroso en su interior, sin embargo, esta porosidad no llega a superficie. También se puede observar en la muestra pulida (figura 3.3b), la distribución homogénea de las partículas del zircón, y cómo se localizan preferentemente en las interfases líquido-gas de los poros y en la superficie del esmalte.

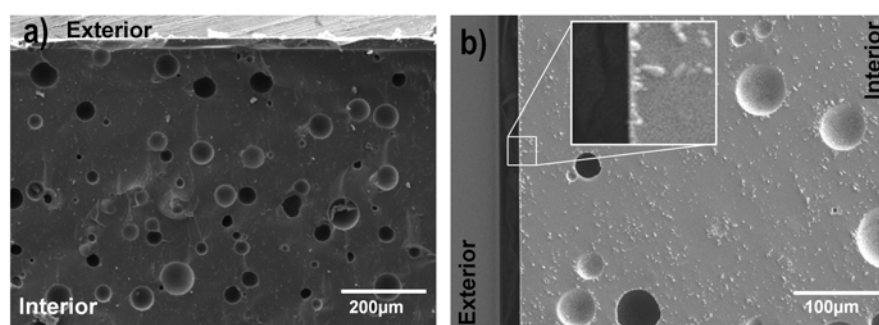


Figura 3.3: Micrografías mediante MEB de una sección transversal del esmalte: a) fractura y b) corte, pulido y ataque químico.

En la figura 3.4 se observan las micrografías mediante AFM (a y b) y el perfil de rugosidad (c) correspondiente a una línea vertical en la imagen de la figura 3.4b. Como se puede ver en las micrografías, la superficie del esmalte presenta la misma homogeneidad que la observada en las micrografías MEB. El perfil de rugosidad permite estimar el efecto de las partículas de Zircón que sobresalen del esmalte cuyo tamaño está comprendido entre $250 - 300nm$ y genera una rugosidad media del sustrato es de $\sim 150nm$.

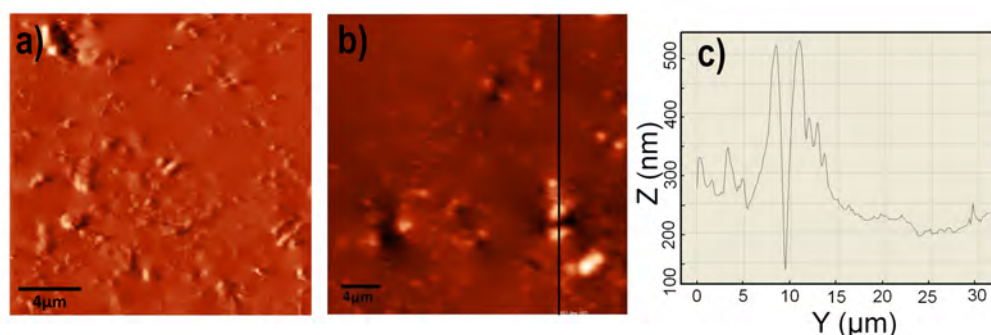


Figura 3.4: a) y b) Micrografías de AFM de la superficie de la baldosa y c) el perfil de rugosidad de la línea vertical dibujada en la imagen b.

Por tanto, la superficie de las cerámicas sanitarias está compuesta por un esmalte vítreo mayoritariamente basado en sílice y que contiene partículas de zircón. El esmalte posee una alta porosidad cerrada en su interior. La rugosidad media es del esmalte sanitario es de $\sim 150nm$, con partículas de zircón que sobresalen hasta $350nm$.

3.1.4. Métodos de deposición de los recubrimientos

En este trabajo se utilizan dos métodos de deposición dependiendo de la función y la aplicación a desarrollar por los recubrimientos. De esta manera, para algunos ensayos en el laboratorio se emplean los sustratos de vidrio sobre los que se depositan los recubrimientos mediante el método de inmersión-extracción, y para la transferencia industrial, se deposita el sol mediante spray asistido por aire sobre sustratos cerámicos sanitarios.

3.1.4.1. Método de inmersión-extracción

El método de inmersión-extracción es uno de los métodos más comúnmente utilizados para la deposición de películas delgadas en fase líquida, en especial para recubrimientos obtenidos por el proceso sol-gel. Este método consiste en introducir el sustrato de forma vertical en la disolución, mantenerlo durante un corto periodo de tiempo para asegurar el total mojado del sustrato, extraerlo con una velocidad controlada y la posterior evaporación del disolvente que fijará la capa al sustrato, tal y como indica la figura 3.5. El espesor del recubrimiento va a depender de varios factores: la velocidad de extracción, la viscosidad de la disolución, la superficie del sustrato, la humedad ambiente... [136,137].

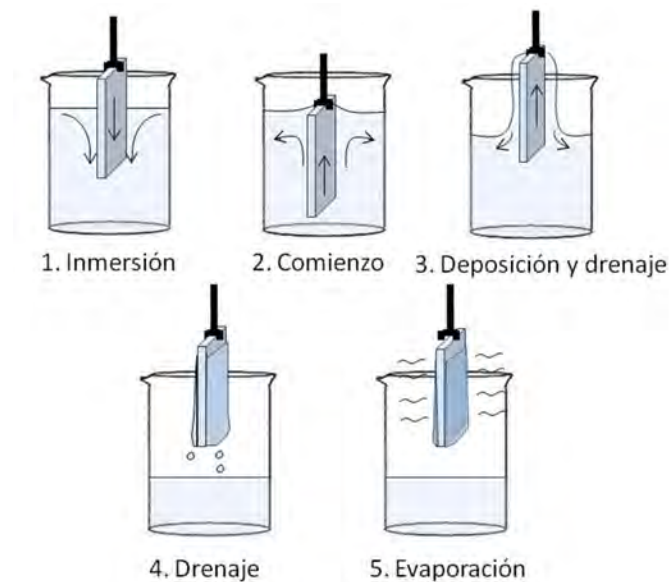


Figura 3.5: Esquema del método de deposición de inmersión-extracción. Figura adaptada de [1]

El proceso se divide en cinco etapas: inmersión, comienzo del proceso, deposición, drenaje y evaporación (figura 3.5).

De esta manera, el sustrato se extrae del sol a una velocidad constante y controlada (u) provocando el arrastre de la capa límite, que es el fluido localizado entre una superficie sólida y la solución en la que está inmersa, hasta que se llega a la zona de deposición, que es donde emerge el sustrato, en la cual la capa límite se divide en dos: la capa interna o ascendente que asciende junto con el sustrato y la capa exterior o descendente que vuelve a la solución. Así, el espesor de la película está relacionado con la posición en la que estas dos capas móviles se dividen de la disolución. Esta posición va a depender del equilibrio entre varias fuerzas:

- La fuerza viscosa de arrastre.
- La fuerza de la gravedad.
- La fuerza resultante de la tensión superficial en el menisco cóncavo.
- La fuerza de inercia de la capa límite de líquido al llegar a la región de deposición.
- La presión de unión/des-unión en el caso de películas con espesor menor a $1\mu\text{m}$.

El esquema del mecanismo que rige la deposición por inmersión-extracción puede observarse en la figura 3.6.

Cuando la velocidad de extracción (u) y la viscosidad de la disolución (η) son suficientemente altas para considerar despreciable el efecto de la tensión superficial, el espesor del recubrimiento (h_0) se obtiene del balance entre la fuerza viscosa de arrastre ($\eta u/h$) y la fuerza de gravedad (ρgh), lo que sucede básicamente en fluidos newtonianos [1,2], y responde a la siguiente fórmula (ecuación 3.2):

$$h_0 = c\left(\frac{\eta u}{\rho g}\right)^{1/2} \quad (3.2)$$

donde c es la constante proporcional (~ 0.8 para fluidos newtonianos, [138]), y ρ es la densidad del fluido. Sin embargo, cuando la velocidad de extracción y la viscosidad del líquido no son suficientemente altas, lo cual ocurre con los soles obtenidos por el método sol-gel, es necesario tener en cuenta el efecto de la tensión superficial, que disminuye el

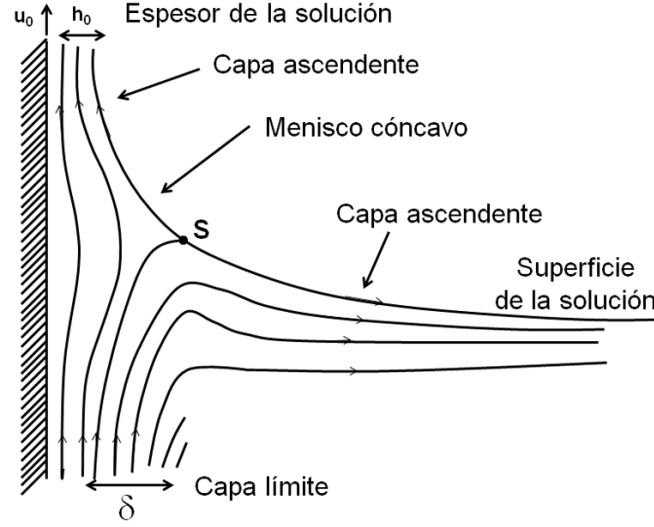


Figura 3.6: Esquema del mecanismo que ocurre en el proceso de deposición por inmersión-extracción donde S es el punto de estancamiento. Figura adaptada de [2].

grosor de la película. Ahora el balance de fuerzas será entre la viscosa de arrastre y la tensión superficial líquido-vapor (γ_{LV}), obteniendo la relación descrita por Landau et al. 1942 [139] (ecuación 3.3).

$$h_0 = 0,94(\eta u)^{1/2} \cdot (\gamma_{LV})^{1/6}(\rho g)^{1/2} \quad (3.3)$$

En el proceso de secado influirá el tratamiento térmico, las continuas condensaciones, y la evaporación del disolvente, que junto con las fuerzas de Van der Waals, son las que determinarán el espesor de la película.

3.1.4.2. Método de spray asistido por aire o pulverización

En la actualidad hay gran variedad de técnicas de deposición de películas delgadas, sin embargo, muchas de ellas requieren procedimientos muy especiales y costosos como son las condiciones de vacío o de altas temperaturas. Este es el caso de las técnicas de deposición química o física en fase de vapor (CVD o PVD respectivamente) y de crecimiento epitaxial (MBE). El método de deposición por spray ofrece una gran simplicidad, flexibilidad y bajo

coste. Por ello, este método es uno de los más utilizados en industria, especialmente para producir capas delgadas y multicapas para aplicaciones ópticas, semiconductoras, etc.

El método de deposición por spray consiste en deposición por pulverización, donde un chorro de fluido con movimiento lento está rodeado por una corriente de alta velocidad de aire comprimido. La fricción entre el aire y el fluido perturba la corriente del fluido fragmentándolo en pequeñas gotas. Por tanto, la energía de la fuente para la deposición por pulverización se debe a la presión del aire comprimido alrededor de la corriente del fluido.

En la técnica de deposición por spray hay varios factores que influyen en la formación del recubrimiento, siendo los más importantes la presión del aire comprimido, el tamaño y forma de la boquilla, la viscosidad del fluido, y la distancia de pintado. La boquilla controla el flujo del fluido a través de la pistola mediante una aguja y ajustándola se puede regular la posición y distribución del fluido. La forma de la boquilla se elegirá dependiendo de la consistencia del fluido que se quiera depositar. Las tres boquillas más comunes son la de cono sólido, cono hueco y corriente plana cuyos patrones de deposición pueden observarse en la figura 3.7.

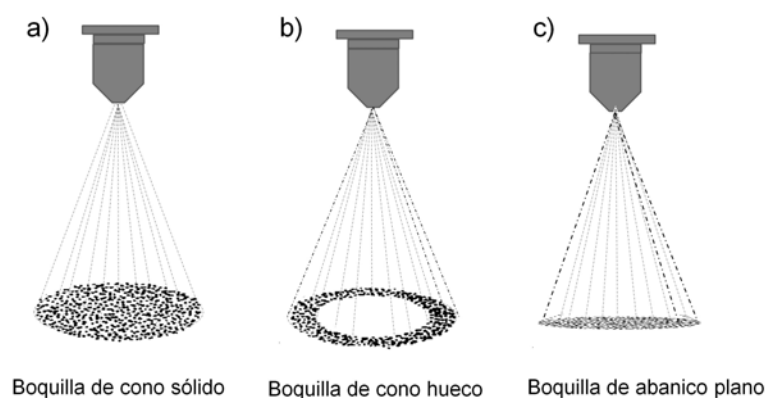


Figura 3.7: Tipos de boquillas: a) de cono sólido, b) de cono hueco y c) de abanico plano. Figura adaptada de [3].

Las distancias de pulverización desde el operador al blanco pueden variar entre 10 – 25cm, y las presiones entre 1,5 – 2,5bar dependiendo del tipo de pistola que se emplee. El tamaño y forma de las marcas de las gotas al chocar con el sustrato depende en gran

medida de la distancia de pulverización y de la presión del aire comprimido. Esto se debe también a que a lo largo del haz de fluido aparecen tres tipos de regímenes como se puede observar en la figura 3.8: fluido laminar, fluido parcialmente turbulento, y fluido turbulento; que dependiendo de la distancia de trabajo influye en las colisiones del fluido pulverizado con el sustrato dando lugar a diferentes tipos de marcas.

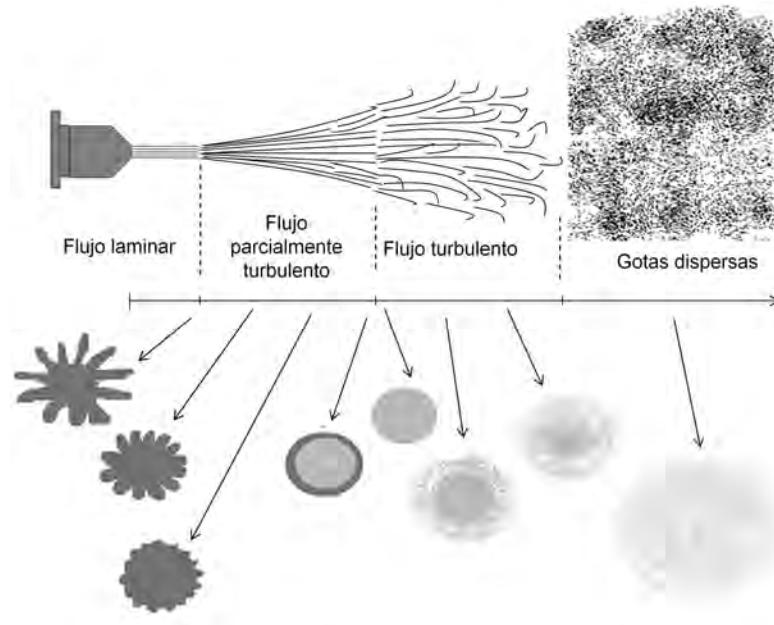


Figura 3.8: Tipos de regímenes a lo largo del haz de fluido. Figura adaptada de [3].

Además, la distribución del recubrimiento dependerá no sólo de la distancia de pulverización sino también de la presión del aire comprimido. Por tanto, a distancias cortas, tanto a bajas como a altas presiones se obtienen distribuciones inhomogéneas con acumulaciones en los extremos debido a que la presión del flujo supera la tensión superficial del fluido en el sustrato, desplazando el material hacia el exterior. En el caso de distancias más largas, a bajas presiones, si se iguala la presión del flujo con la tensión superficial del sustrato, se produce una distribución homogénea con una ligera acumulación de gotas en la parte central. Sin embargo, a altas presiones, pueden aparecer, en la parte interna, las acumulaciones debidas al desplazamiento de las gotas hacia el exterior, y en la parte externa se crea una distribución de pequeñas gotas. En la figura 3.9 se puede observar un esquema de la distribución del recubrimiento en función de la distancia de pulverización y la presión del aire comprimido.

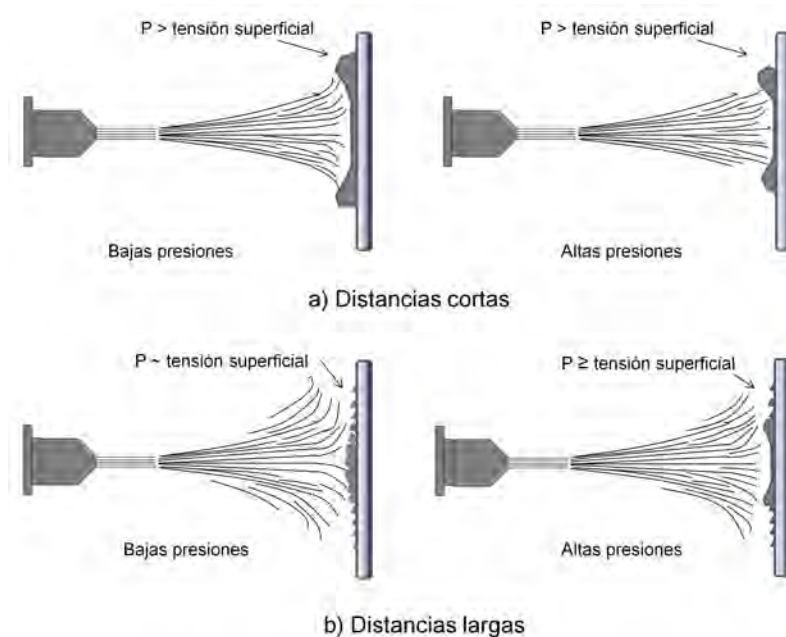


Figura 3.9: Distribución del recubrimiento a a) cortas y b) largas distancias de pulverización variando la presión. Figura adaptada de [3].

En este trabajo se utilizará un aerógrafo de acción simple modelo BD-105 de alimentación gravitacional, donde el fluido fluye desde un depósito en forma de copa situado en la parte superior de la pistola de forma que la gravedad favorece el flujo del fluido. Por tanto, en este tipo de pistola influirá, no sólo la presión y la distancia de pulverización, sino también el nivel de llenado de la copa y la viscosidad del fluido. El tamaño de la boquilla es de $0,3\text{mm}$, de tipo cono sólido y la capacidad del depósito es de 20cm^3 . La presión de aire suministrado puede variar entre $1,05 - 3,5\text{bar}$. En función de las condiciones experimentales, para el recubrimiento de las capas delgadas en este trabajo, se ha elegido una presión de aire comprimido de $2,5\text{bar}$ y una distancia de pulverización desde el operario al blanco de 20cm aproximadamente.

3.2. Ensayos de desgaste a la abrasión y resistencia a los agentes químicos

Los recubrimientos preparados en este trabajo deben cumplir las normativas exigidas por la empresa para las porcelanas sanitarias. Las normativas nacionales e internacionales

requeridas son: FECS (Kiwa) y UNE. Los requisitos exigidos por estas normativas se resumen a continuación:

- Resistencia a los agentes físico-químicos:
 - Resistencia a los ácidos: el recubrimiento debe resistir la acción de los ácidos fuertes diluidos sin sufrir reducción de su brillo. Para ello se sumerge el recubrimiento en una disolución acuosa y ácido clorhídrico (HCl) (1:1) durante 16 horas a temperatura ambiente.
 - Resistencia a los álcalis: el recubrimiento debe resistir la acción de los álcalis fuertes diluidos sin sufrir reducción de su brillo. Para ello se sumerge el recubrimiento en una disolución acuosa 5 % molar de NaOH durante 30 minutos a 60°C.
 - Resistencia a las manchas: el recubrimiento debe resistir la acción de soluciones de productos oxidantes o colorantes sin sufrir reducción de su brillo ni manchas permanentes. Para ello se vierten unas gotas de una disolución acuosa de azul de metileno (5gdm^{-3}) sobre el recubrimiento, se dejan secar y seguidamente se lavan.
 - Resistencia a los diferentes agentes químicos: el recubrimiento debe resistir la acción de los diferentes agentes químicos sin sufrir alteraciones apreciables en su aspecto. Para ello se sumerge el recubrimiento en los diferentes agentes químicos a temperatura ambiente durante 7 días: alcohol etílico al 95 % en volumen, alcohol etílico al 50 % en volumen, acetona, tetracloruro de carbono, tolueno, tricloroetileno, cloruro de sodio al 10 % en volumen, agua oxigenada al 3 % en volumen y ácido cítrico al 10 % en volumen.
 - Ensayo de la marca de lápiz: Después de los ensayos anteriores, los recubrimientos se examinan desde diferentes ángulos con respecto a una fuente luminosa para observar las diferencias del área tratada con el resto de la muestra. Si no se aprecia cambio la prueba ha sido superada. En caso de duda se trazan 5 líneas paralelas con un lápiz de dureza 3B que crucen el área del ensayo y se pasa un paño limpio y seco en dirección perpendicular a las líneas, primero suavemente y después con firmeza. Si las líneas se borran el ensayo ha sido satisfactorio. Si

no se borran, se pasa un paño húmedo, de manera que si se borran, el ensayo es satisfactorio, y sino se considera negativo.

- Resistencia a los choques térmicos: el recubrimiento debe resistir 5 ciclos de choques térmicos sin que aparezcan signos visibles de resquebrajamiento, desconchado o agrietamiento. Para ello las muestras se sumergen en aceite mineral con un punto de inflamación superior a 200°C en vaso abierto. Se calientan a 130°C y se mantienen a esa temperatura 20 minutos. Inmediatamente después son retiradas y sumergidas en agua fría a temperatura de $\sim 5^{\circ}\text{C}$. Después de cada ciclo se comprueba con una disolución de azul de metileno (5gdm^{-3}) si se han producido desquebrajamiento o desconchado en el recubrimiento.
- Absorción de agua por la porcelana sanitaria: se secan a 150°C 3h en una estufa y después de enfriarlas en un desecador con gel de sílice se pesan con precisión de 5mg. A continuación se sumergen en agua destilada sin que toquen el fondo y se mantienen en ebullición durante 2h y se deja permanecer en el recipiente 20h. Después se le retira el agua superficial con un paño apropiado ligeramente húmedo así como los poros, y se pesa. El porcentaje de absorción viene dado por su aumento de peso multiplicado por cien y dividido por su peso en estado seco.
- Resistencia a los ensayos de abrasión: Los ensayos de abrasión se realizan con una máquina de abrasión Huber-Abraber en una superficie de 9cm^2 , con un peso de 500g, y a una velocidad de 80 pasadas/min (40 ciclos/min). Los abrasivos utilizados son esponjas suaves y limpiador Tana que es un producto de limpieza que contiene partículas abrasivas de mármol molido y es alcalino (pH al 2 % de 9.5), y un estropajo de fibra verde. Se realizan diferentes ciclos de abrasión, comenzando por 100 pasadas, y aumentando el número hasta llegar a 2500 pasadas. Se analiza el efecto de abrasión mediante un rayado con una cuchilla y observado a través del microscopio óptico. En la figura 3.10 se observa una imagen del dispositivo empleado para realizar los ensayos de resistencia a la abrasión.



Figura 3.10: Imagen del dispositivo empleado para realizar los ensayos de resistencia a la abrasión.

3.3. Técnicas experimentales

3.3.1. Tamaño de partícula

La determinación de la distribución del tamaño de partícula se ha llevado a cabo mediante el analizador de pulso láser de Malvern, modelo Mastersizer S basado en la teoría de dispersión de luz láser de bajo ángulo (LALLS) con una fuente de He-Ne y una longitud de onda $\lambda=632.8\text{nm}$. Este tipo de analizador se utiliza para la detección de partículas de diámetro esférico comprendido entre $0.20\text{-}880\mu\text{m}$. La medida se realiza sobre una suspensión de partículas sólidas en agua o un disolvente orgánico, añadiendo usualmente un defloculante (Dolapix CE 64, Zschimmer and Schwarz) y empleando ultrasonidos durante 5 minutos para facilitar la dispersión de las partículas.

El análisis de los datos se lleva a cabo empleando la teoría de Fraunhofer en la cual se determina que las características de la dispersión de la luz no dependen de las propiedades ópticas de la muestra. El uso de esta teoría es apropiado para polvos cerámicos formados por varios compuestos y con tamaño de partícula micrométrico, ya que introduce serios errores de medida en partículas pequeñas.

Para tamaños inferiores se debe utilizar otro tipo de analizador basado en la dispersión dinámica de la luz. Para este tipo de partículas se emplea la teoría de Mie, que describe la dispersión de la luz para esferas ópticamente homogéneas, siendo necesario conocer el

índice de refracción de los materiales e incluyendo la fase sólida dispersa y el medio de dispersión.

3.3.2. Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)

El análisis térmico diferencial (ATD) mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia (térmicamente inerte), en función del tiempo a temperatura constante o en función de la temperatura a una velocidad constante. Las medidas pueden realizarse en atmósfera de aire o bajo una atmósfera controlada. Mediante esta técnica se pueden detectar los procesos endotérmicos o exotérmicos en las muestras indicando la temperatura en que se producen.

El análisis termogravimétrico (TG) es una técnica que determina las variaciones de peso en el material cuando se le somete a un tratamiento térmico. La variación del peso puede deberse a una pérdida o una ganancia de masa que indica si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes respectivamente. Se requiere una alta precisión en la determinación del peso y los cambios de temperatura, y debido a que, en ocasiones, la pérdida de peso es baja y gradual, se suele utilizar la derivada de la curva de pérdida de peso. Los cambios de masa pueden deberse a diferentes procesos como son la descomposición, fusión, sublimación, solidificación, cristalización, amorfización, transición, etc... [140–142].



Figura 3.11: Imagen del equipo Netzsch modelo STA-409 empleado para realizar las medidas de ATD-TG.

Las medidas fueron realizadas mediante el equipo Netzsch modelo STA-409 que obtiene simultáneamente las curvas ATD y TG. El equipo incorpora un controlador de tem-

peratura TASC 414/2 Netzsch para el horno (figura 3.11). Se utilizó un crisol de Platino como portamuestras, empleándose alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) calcinada como material de referencia. Los ensayos se realizaron en un intervalo de temperaturas entre 30-800°C bajo un flujo de aire de 0.04 l min^{-1} y una rampa de temperatura de 3°C min^{-1} para simular de forma aproximada los procesos reales de tratamiento térmico de las muestras. Se utilizaron entre 5 y 10 mg de masa de sólido para cada medida.

3.3.3. Determinación de las propiedades ópticas de las guías de luz

3.3.3.1. Fundamento físico de las guías de luz

La diferencia de índices de refracción entre el sustrato de vidrio y el recubrimiento de sílice da lugar al fenómeno de refracción total interna derivado de la ley de Snell, haciendo que la luz introducida en el vidrio quede confinada por el recubrimiento propagándose en la distancia a través del sistema sustrato-sílice, comportándose como una guía de luz. En la figura 3.12 se puede observar un esquema de la ley de Snell y el caso de reflexión total interna.

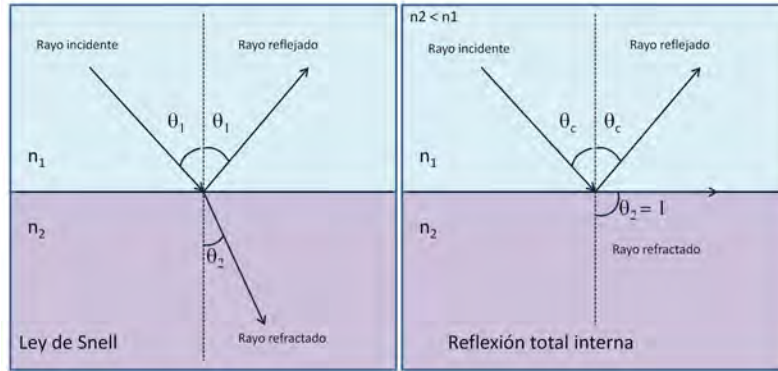


Figura 3.12: Esquema de la ley de Snell y del caso de reflexión total interna.

Si $n_2 < n_1$, se puede producir la reflexión total interna donde $\text{sen}\theta_2 = 1$, siendo:

$$n_1 \text{sen}\theta_1 = n_2 \text{sen}\theta_2 \quad (3.4)$$

$$n_1 \text{sen}\theta_c = n_2 \rightarrow \text{sen}\theta_c = \frac{n_2}{n_1} \quad (3.5)$$

donde θ_c el ángulo crítico o mínimo a partir del cual se da reflexión interna [143].

3.3.3.2. Medidas de las propiedades ópticas de las guías de luz

Para determinar las propiedades ópticas de las guías de luz formadas por el sistema vidrio-recubrimiento de sílice, se desarrolló un dispositivo donde la muestra se acopla en una cavidad con agujeros por donde se introduce la luz de forma controlada mediante diodos que emiten en una longitud de onda determinada. La luz guiada por dentro del material se escapa del sistema por los bordes del vidrio debido a que el cambio de geometría no conserva el fenómeno de reflexión interna en esas zonas. Midiendo la luz que escapa del vidrio en función de la distancia a la fuente de iluminación mediante un fotodiodo, se evalúa la eficiencia de la guía de luz. Para ello se emplean dos hipótesis: a) la luz que se escapa del material a una distancia determinada de la fuente de iluminación es proporcional a la intensidad de luz propagada hasta ese punto; b) el decaimiento de luz debido a la luz que se escapa por los bordes, es significativamente más pequeño que el producido en el resto del recubrimiento.

La configuración del dispositivo busca maximizar el número de fotones que se introducen en el vidrio con un ángulo mayor al ángulo crítico. Por tanto, se diseñó una configuración en la que los diodos introducen la luz en la dirección horizontal a la muestra (figura 3.13), de manera que los fotones penetran por el borde en paralelo a la superficie. Para la iluminación se utilizó un diodo de emisión a 370nm, con un ancho de banda de 10nm y una potencia de 110mW, y para recoger la luz que se escapa por los bordes del sustrato de vidrio se utilizó un fotodiodo de silicio con un rango de longitud de onda de (40-1100)nm, y un área activa de 9,7mmx9,7mm, tiempo de subida de 40ns y ancho de banda de 8MHz.

En la figura 3.13 se puede ver el esquema de la configuración del dispositivo utilizado para medir las propiedades ópticas de las guías de luz.

Para una guía de ondas el decaimiento de la intensidad de luz corresponde a la siguiente ecuación:

$$I = I_0 e^{\frac{-x}{l}} \quad (3.6)$$

donde x es la distancia desde el punto de iluminación, y l es la constante o longitud de decaimiento, propia de cada material.

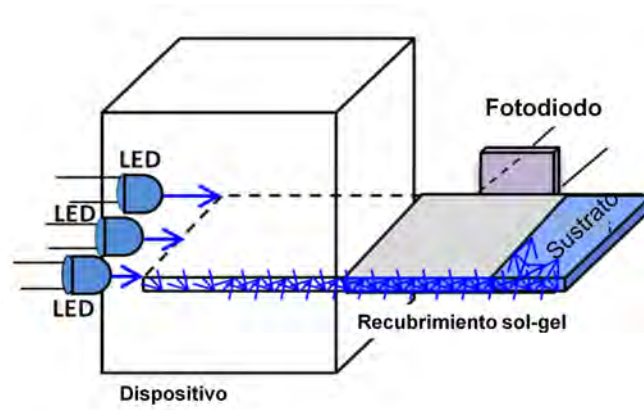


Figura 3.13: Esquema del dispositivo diseñado para medir las propiedades ópticas de las guías de luz.

3.3.4. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de Rayos X consiste en el estudio de la periodicidad atómica de los sólidos cristalinos. Debido a que el espaciado atómico es del orden de unos pocos angstroms, la radiación que incide sobre el material debe tener una longitud de onda del mismo orden que dicha distancia interatómica. Esta radiación del espectro electromagnético se denomina rayos X. Al incidir un haz de rayos X sobre un sólido cada átomo se comporta como si fuera un centro emisor (o dispersor) de radiación de la misma longitud de onda [9]. La radiación incide con un ángulo θ , de forma que parte de la radiación se refleja y parte sigue su camino. Esta situación se repetirá en las sucesivas capas y todas las ondas reflejadas en un mismo plano cristalino estarán en concordancia de fase, pero sólo bajo ciertas condiciones estarán también en concordancia con las ondas difractadas por dos planos sucesivos. Debe existir por tanto, una interferencia constructiva de los haces difractados que sólo se darán en determinadas direcciones. Para ello, es necesario que la diferencia de recorridos entre las ondas difractadas por dos planos sucesivos sea un número entero de longitudes de onda ($n\lambda$). Este fenómeno fundamental se conoce como difracción [144].

La difracción entre los planos cristalinos presenta máximos de intensidad para ciertos ángulos entre el haz incidente y la muestra, y la diferencia de caminos ópticos se describe mediante la ley de Bragg (ecuación 3.7):

$$2d(hkl)\sin(\theta) = n\lambda \quad (3.7)$$

donde θ es el ángulo que forma el haz incidente y la familia de planos (hkl) para el que se da una interferencia constructiva, $d(hkl)$ es la distancia interplanar, n es el orden de la difracción y λ la longitud de onda de la radiación incidente [145]. Los ángulos determinados por la distancia entre los planos que definen la red cristalina son característicos para cada sólido ordenado, de manera que un patrón de difracción proporciona información de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad, mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad [146].

El difractómetro consiste en un tubo de rayos X, un portamuestras plano con la muestra centrada en el centro óptico de un goniómetro y un detector colocado sobre el borde del sistema angular. El número de cuentas obtenidas por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de radiación incidente. Esta intensidad se representa gráficamente en función del ángulo θ , dando lugar al difractograma de rayos X.

El estudio por difracción de rayos X de las muestras se realizó con el equipo Difractómetro de polvo Bruker D8 Advance con radiación de Cu $K\alpha$ con detector rápido (lynxeye). El tubo emisor de rayos X permanece fijo y es el portamuestras el que gira un ángulo θ mientras que el detector lo hace un ángulo 2θ (figura 3.14). De esta manera, el detector y el tubo de radiación se mantienen siempre en posición especular con respecto al portamuestras. Las condiciones de trabajo de la fuente fueron 40 kV y 40 mA. Para la adquisición de los difractogramas se registraron en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulo de Bragg (θ), barriendo ángulos entre 10° y 70° , con paso de 0.02° y tiempo de acumulación de 4 segundos. El tratamiento de datos se realizó con el software Diffraction/AT, que controla el programa y la adquisición de datos. La identificación de las fases cristalinas se realizó mediante comparación con los patrones de la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

Cuando no se mide en condiciones ideales se produce un ensanchamiento de los picos de difracción de Bragg. Estos ensanchamientos pueden deberse a dos efectos:

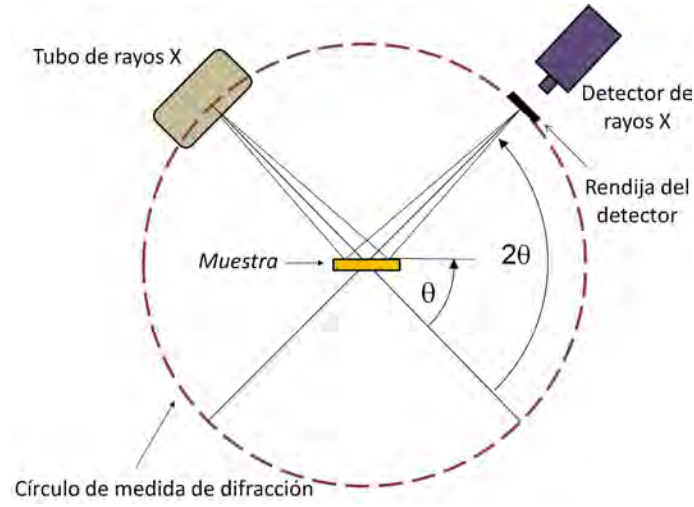


Figura 3.14: Modo de operación θ - 2θ del difractómetro.

- Ensanchamiento debido al instrumento de medida, en relación a la falta de monocromaticidad de la radiación y a la divergencia del haz incidente. Este ensanchamiento puede corregirse aplicando la ecuación 3.8, donde $2(\Delta\theta)$ es la anchura a mitad de altura del máximo de difracción de las muestras.

$$2(\Delta\theta)_{muestra} = \sqrt{2(\Delta\theta)_{exp} - 2(\Delta\theta)_{patron}} \quad (3.8)$$

- Ensanchamiento debido a la naturaleza del material, fundamentalmente debido al tamaño del dominio de coherencia por debajo de 1000 \AA . Cuando un haz incide sobre un cristal infinito con un ángulo muy próximo al correspondiente ángulo de Bragg, los haces difractados por los distintos planos sufren una interferencia destructiva. Esto quiere decir que para todo haz difractado existe siempre otro plano del cristal que difracta un haz opuesto en fase con aquel. Debido al tamaño finito del cristal, para un haz que incide sobre una familia de planos de un cristal con un ángulo muy próximo al correspondiente ángulo de Bragg, la radiación reflejada a posiciones angulares vecinas a la posición exacta no se anula obteniendo un máximo de difracción en lugar de una línea de difracción. La anchura a mitad de altura del máximo de difracción puede ser relacionada con el tamaño del dominio de coherencia o tamaño del cristal. Esta expresión viene dada por fórmula de Scherrer (ecuación 3.9) [147].

$$D = \frac{0,9\lambda}{2(\Delta\theta)\cos\theta} \quad (3.9)$$

3.3.5. Determinación de las propiedades reológicas

La reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir. Algunas de las propiedades reológicas más importantes son la viscosidad aparente (relación entre esfuerzo de cizalla y velocidad de cizalla), los coeficientes de esfuerzos normales y la viscosidad compleja (respuesta ante esfuerzos de cizalla oscilatorios).

Los fluidos pueden tener dos tipos de comportamientos básicos: newtoniano (fluido ideal) en el que la viscosidad es constante en el tiempo y no newtoniano en el que la viscosidad varía con las condiciones de flujo, no es constante y depende de los valores del gradiente de velocidad, del esfuerzo aplicado en cada instante durante la medida y de la historia de deformación precedente al momento de la medición. Dentro de los no newtonianos destacan el comportamiento plástico y pseudoplástico (fluidificante), en el que el fluido se comporta como un sólido hasta que sobrepasa un esfuerzo de cizalla mínimo (esfuerzo umbral) y a partir de dicho valor se comporta como un líquido; el dilatante o espesante, en el que la viscosidad aumenta con la velocidad de cizalla [148]. Los diferentes tipos de comportamientos pueden observarse en la figura 3.15.

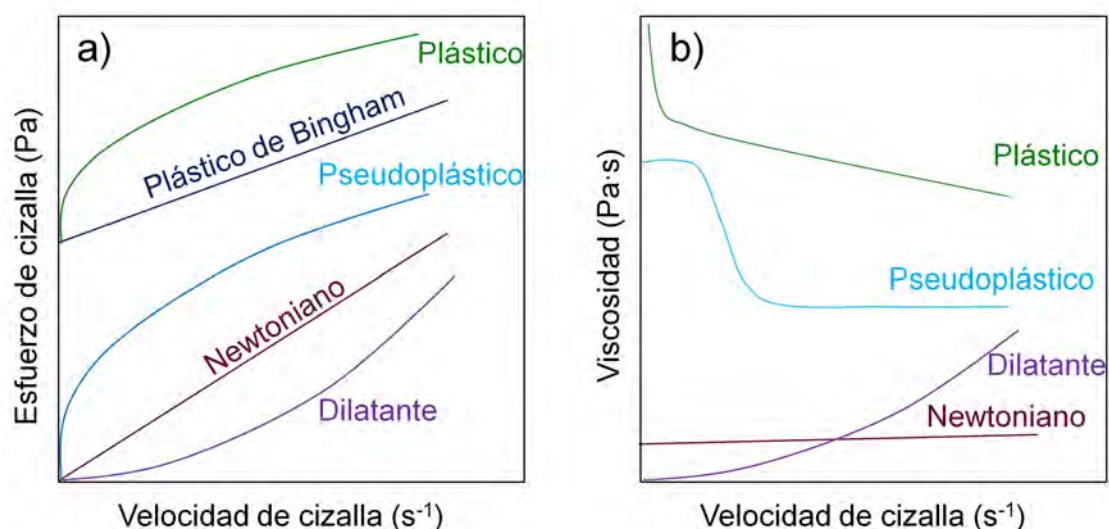


Figura 3.15: Representación de los tipos de comportamiento reológico de los fluidos: a) esfuerzo de cizalla y b) viscosidad frente a la velocidad de cizalla.

Las medidas reológicas fueron realizadas con el viscosímetro rotacional Rotovisco RV2076 de la marca Haake, con un sistema de medición Searle que emplea cilindros coaxiales ZA30, controlados por ordenador. Las mediciones se efectuaron a 25°C, estabilizando esta temperatura mediante un sistema de circulación de aceite de silicona en un baño termostático. En general, los valores obtenidos están sujetos a un error de medida inferior al 2 %.

Dependiendo del nivel de viscosidad de las suspensiones a estudiar se realizaron dos tipos de ciclos estándar basados en tres etapas para el estudio reológico, variando el cabezal y la velocidad de cizalla.

De esta manera, las suspensiones más viscosas se midieron con un cabezal MV2 y se siguió el siguiente ciclo: 1) rampa de 2min de duración hasta alcanzar la velocidad de cizalla de $300s^{-1}$, 2) las suspensiones permanecen durante 1min a $300s^{-1}$ y 3) la velocidad de cizalla vuelve a cero, en un intervalo de 2min.

Para las suspensiones menos viscosas se utilizó un cabezal MV3 apropiado para este tipo de medidas y se siguió el siguiente ciclo: 1) rampa de 2min de duración hasta alcanzar la velocidad de cizalla de $200s^{-1}$, 2) las suspensiones permanecen durante 1min a $200s^{-1}$ y 3) la velocidad de cizalla vuelve a cero, en un intervalo de 2min. En este caso, algunas de las medidas de viscosidad se encuentran en el límite de resolución del equipo, sin embargo, estas medidas han resultado igualmente útiles a la hora de establecer una comparación cualitativa de los comportamiento reológicos de las suspensiones a estudiar.

3.3.6. Ángulo de contacto

Esta técnica permite medir el ángulo de un líquido sobre una superficie de manera que cuando el líquido es fuertemente atraído por la superficie en la que se deposita forma ángulos muy pequeños, próximos a cero. Esto es lo que sucede en las superficies hidrofílicas. Si por el contrario, el ángulo que forma el líquido depositado con la superficie es muy grande, el líquido comienza a concentrarse formando una gota y disminuyendo la superficie de contacto al máximo. Esto ocurre en las superficies hidrófobas.

Normalmente esta técnica se realiza usando agua como líquido para evaluar el carácter hidrófobo o hidrofílico de las superficies a medir, sin embargo, en este trabajo se

cambiará el agua por los soles que han sido preparados mediante el proceso sol-gel y se usará como superficie un sustrato de sanitario porcelánico, con el objetivo de analizar cómo se deposita el líquido sobre el sustrato al transcurrir el tiempo de envejecimiento e ir aumentando su viscosidad.

Las medidas se han realizado en el equipo EasyDrop Standard de la casa comercial Krüss. La configuración del equipo consiste en una fuente de iluminación, un microscopio óptico y una aguja que suministra la cantidad de líquido elegida. Se toma una imagen de la gota del líquido depositada transcurrido un tiempo prefijado después de la deposición de la misma sobre la superficie, que en este caso ha sido de 3 segundos. Posteriormente mediante el programa para tratamiento de los datos Drop Shape Analysis V. 1.9, se calcula el ángulo de contacto utilizando el ajuste de Young-Laplace. Mediante este método se tiene en cuenta el contorno de la gota de líquido con algunas correcciones para que el ángulo no dependa del volumen de la gota [149].

3.3.7. Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja se basa en que los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales), es decir, que estos movimientos ocurren a unas frecuencias determinadas propias de cada material. Un modo vibracional de una molécula es activo al infrarrojo cuando está asociada con cambios en el dipolo permanente. Las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales y pueden estar relacionadas en una primera aproximación con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace. Por tanto, cuando la muestra es atravesada por la luz infrarroja, si la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo de enlaces) coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes del rayo, se produce absorción. El equipo registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Mediante la transformada de Fourier pueden determinarse las longitudes de onda permitiendo trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, que muestran las longitudes de onda para las cuales la muestra absorbe el infrarrojo determinando los enlaces que están presentes en el material [150–152].

Las medidas se realizaron con espectros en reflexión total atenuada (ATR) mediante

un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Spectrum 100 con Universal ATR y microscopio Spectrum Spot Light 200, con una resolución de 2cm^{-1} en el intervalo de frecuencias de $600\text{-}4000\text{cm}^{-1}$. Para la realización de las medidas se prepararon pastillas empleando $\sim 5\text{mg}$ de muestra en 250 mg de KBr.

3.3.8. Espectroscopía de Ultravioleta Visible

Este tipo de espectroscopía utiliza radiación electromagnética de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético ($\lambda=380\text{-}780\text{nm}$). La radiación absorbida por el material en esta región del espectro produce transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. El proceso consiste en la promoción de un electrón desde un estado fundamental a un estado de energía superior por la excitación con luz visible o UV, liberando energía en forma de luz o calor. Las posibles transiciones electrónicas pueden ser identificadas dependiendo de la longitud de onda a la que aparezcan en el espectro. Existen tres tipos de transiciones:

- Transiciones producidas por electrones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ($\lambda < 150\text{nm}$).
- Transiciones producidas por electrones $n \rightarrow \sigma^*$ ($150\text{nm} < \lambda < 200\text{nm}$)
- Transiciones producidas por electrones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ ($200\text{nm} < \lambda < 700\text{nm}$)
- Transiciones producidas por transferencia de carga ($\lambda > 700\text{nm}$).

Esta técnica se utilizó para determinar el espesor de los recubrimientos delgados obtenidos por sol-gel. El equipo utilizado es un Espectrofotómetro Ultravioleta-visible, Pelkin Elmer-Lambda 950, con una esfera integradora acoplada. El método se basa en que, para recubrimientos transparentes o traslucidos en la zona UV próximo-visible del espectro con espesores del mismo orden de magnitud que la longitud de onda en ese intervalo, se pueden producir interferencias entre la luz reflejada por la superficie plana del recubrimiento y la reflejada en la intercara recubrimiento-sustrato, tal y como muestra la figura 3.16, donde se observa el esquema de interferencia de la luz reflejada en la superficie del recubrimiento y en la intercara sustrato-recubrimiento (figura 3.16a) y un patrón de interferencias de una muestra medida con UV-Visible (figura 3.16b).

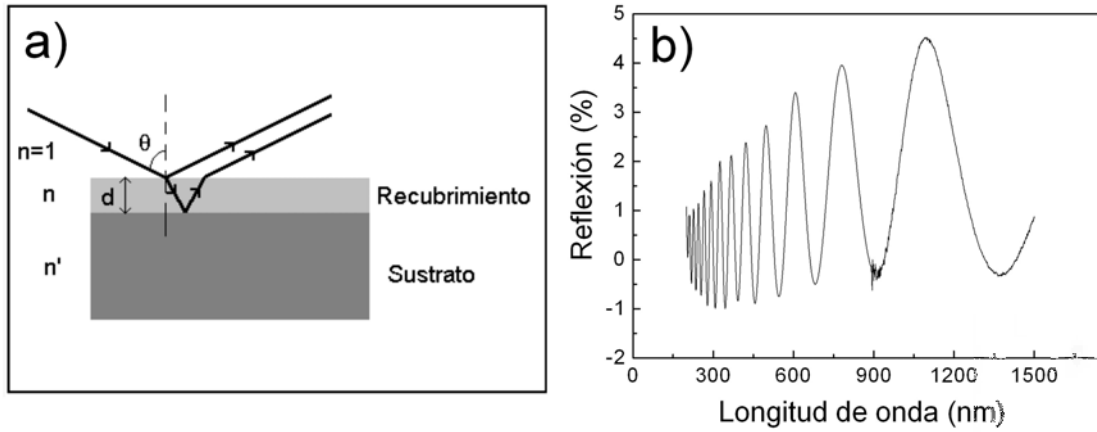


Figura 3.16: a) Esquema de interferencia de la luz reflejada en la superficie del recubrimiento y en la intercara sustrato-recubrimiento; b) Patrón de interferencias de una muestra medida con UV-Visible.

Entonces, el espectro de reflectancia aparece modulado con un patrón de máximos y mínimos. Para que exista una interferencia constructiva entre el haz reflejado en la superficie del recubrimiento y el reflejado en la intercara recubrimiento-sustrato se debe cumplir la condición de que la diferencia de caminos entre ambos haces sea un número entero de longitudes de onda (los haces saldrán en fase). Esto se puede expresar matemáticamente como indica la ecuación 3.10, donde m es un número entero, λ es la longitud de onda de la luz incidente, d es el espesor del recubrimiento, n el índice de refracción del mismo y θ el ángulo de incidencia del haz.

$$m\lambda = 2d\sqrt{n^2 - \sin^2(\theta)} \quad (3.10)$$

Cada valor entero de m produce una interferencia constructiva que se corresponde con un máximo en el espectro. Por el contrario, si la diferencia de camino recorrido es un número semientero de longitudes de onda, los haces saldrán en antifase y la interferencia será destructiva produciendo un mínimo en el espectro. Mediante la sucesión de máximos y mínimos se puede calcular el espesor de la muestra siguiendo la ecuación 3.10.

3.3.9. Termocámara de Infrarrojos

Las medidas térmicas de las superficies de los recubrimientos se realizaron mediante una termocámara de Infrarrojos modelo FLIR E30 con una resolución de imagen de 160x120 píxeles y un rango de temperatura de -20 a 350°C con 1°C de resolución térmica. Mediante el software FLIR QuickReport se pueden analizar las imágenes obtenidas con la termocámara, obteniendo una distribución de isotermas de la superficie medida mediante diferentes colores.

3.3.10. Colorimetría

De forma general, un colorímetro permite identificar el color y el matiz de muestras coloreadas, mientras que de manera más específica, se puede decir que mediante un colorímetro se puede determinar la absorbancia (reflectancia) en función de la longitud de onda de las muestras estudiadas. El color y el brillo de los recubrimientos se obtuvieron en el sistema CIEL*a*b*, que es el espacio uniforme de color más utilizado para determinar el color en superficie. Este sistema se compone de las coordenadas L*, que mide la luminosidad del color desde el blanco (L*=100) hasta el negro (L*=0), la coordenada a*, que se extiende desde el verde (-a*) hasta el rojo (+a*), y la coordenada b*, que va del azul (-b*) al amarillo (+b*). En la figura 3.17 se observa el espacio CIEL*a*b* con las diferentes coordenadas cromáticas.

Mediante este sistema, además de definir las coordenadas de color, se puede analizar la diferencia de color entre dos muestras mediante la tolerancia (ΔE^*), que viene definida por la ecuación 3.11 [153, 154].

$$\Delta E^* = \sqrt{(da^*)^2 + (db^*)^2 - (dL^*)^2} \quad (3.11)$$

Se han establecido los valores de tolerancia en función de la visibilidad del cambio de color por el ojo humano. De esta manera, la tolerancia se rige por los siguientes parámetros:

- $0 < \Delta E^* < 1 \rightarrow$ las diferencias de color no son apreciables por el ojo humano.
- $1 < \Delta E^* < 2 \rightarrow$ las pequeñas diferencias de color son sólo apreciables por un ojo entrenado.

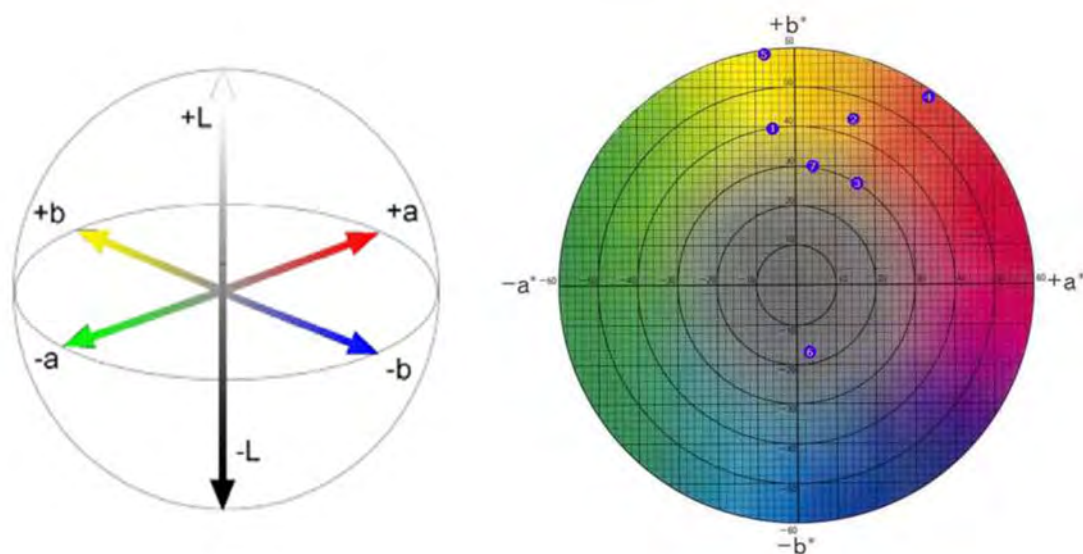


Figura 3.17: Espacio tridimensional de color CIEL*a*b*.

- $2 < \Delta E^* < 3.5 \rightarrow$ las diferencias de color son apreciables por ojos no entrenados.
- $3.5 < \Delta E^* < 5 \rightarrow$ las diferencias de color son visibles.
- $\Delta E^* > 5 \rightarrow$ las diferencias de color son perfectamente visibles.

El brillo está relacionado con la difusión y la reflexión de la luz, por lo que el brillo de las muestras se midió através de la reflexión de la luz a 8° .

3.3.11. Espectroscopía Raman Confocal

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución no destructiva que permite identificar materiales y compuestos orgánicos e inorgánicos sin modificar la superficie de la muestra. La técnica consiste en hacer incidir un haz de luz monocromático sobre una muestra, produciéndose una dispersión de la luz. Una pequeña parte de esta luz se dispersa inelásticamente sufriendo cambios en la frecuencia que son característicos de cada material e independientes de la luz incidente. La luz que se dispersa sin cambios en la frecuencia (dispersión elástica) se denomina dispersión Rayleigh y no aporta información sobre la muestra. La luz que se dispersa con cambios en la frecuencia se denomina dispersión

Raman, efecto que proporciona información estructural de la muestra. De esta manera, estudiando la luz dispersada se pueden indentificar los materiales a estudiar.

Los átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos rotacionales y vibracionales. Estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas por la masa de las partículas que intervienen y por el comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponde un valor determinado de la energía molecular. En la figura 3.18 se observa el diagrama energético general donde se representan los estados vibracionales y los diferentes tipos de transiciones entre estados dependiendo de la interacción con el enlace [155].

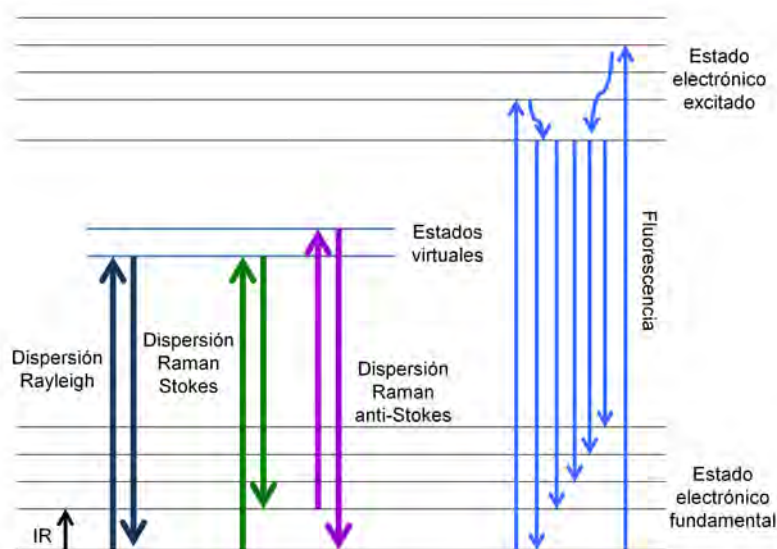


Figura 3.18: Diagrama energético de los diferentes tipos de transiciones entre estados dependiendo de la interacción con la molécula.

La dispersión inelástica Raman puede ser de dos tipos: a) *Dispersión Raman Stokes*, si se produce una transferencia de energía desde el fotón a la molécula de manera que el fotón dispersado posee menor número de onda que el incidente. En este caso, la molécula salta a un nivel de energía no permitido y se desexcita a un nivel de energía mayor al inicial; b) *Dispersión Raman Anti-Stokes*, en el que la molécula transfiere energía al fotón de manera que el fotón dispersado posee mayor número de onda que el incidente. Esto

se debe a que inicialmente la molécula se encontraba en un nivel energético mayor que el correspondiente al fundamental y tras el choque pasa al fundamental.

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado al que se produce, como se observa en la figura 3.19. Los procesos Stokes y Anti-Stokes son simétricos.

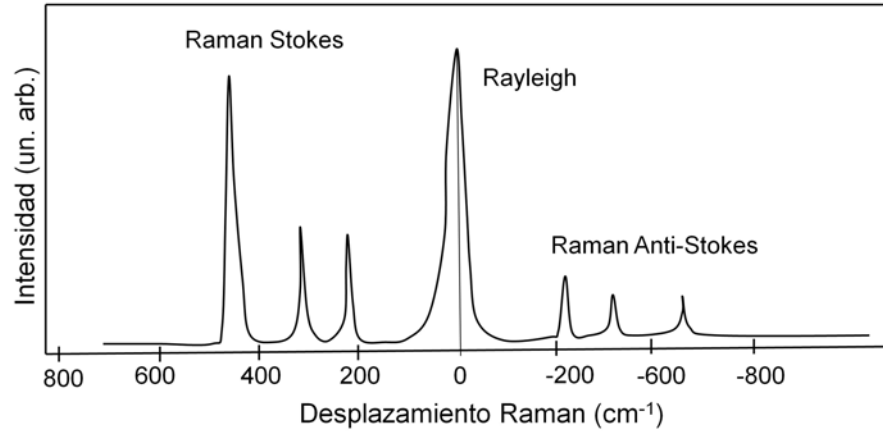


Figura 3.19: Espectro Raman de la banda principal (Rayleigh) y las secundarias (Stokes y anti-Stokes).

Para la caracterización mediante espectroscopía Raman se utilizó un microscopio Raman Confocal acoplado con AFM modelo Witec ALPHA 300RA con una fuente de excitación laser de Nd:YAG a 532nm. La potencia del laser es regulable de manera que se ajuste a las características de cada material y así poder minimizar los efectos de calentamiento sobre las muestras. En el caso del Negro de Humo (CB) y las nanofibras de carbono (NFC) se usó una potencia de laser de $\sim 0.7\text{mW}$ debido a su alta absorción [156, 157]. Mediante este equipo se pueden formar imágenes Raman por barrido de espectros Raman puntuales en un área definida.

En este trabajo se han realizado imágenes constituidas por ~ 2400 espectros puntuales medidos con un segundo de integración para cada uno, por lo que el tiempo de medida de dichas imágenes es de ~ 40 minutos. La resolución óptica del microscopio Confocal está limitada a $\sim 200\text{nm}$ en la dirección lateral y a $\sim 500\text{nm}$ en la dirección vertical. La resolución Raman espectral del sistema está en $\sim 0.02\text{cm}^{-1}$. Las muestras se montan sobre una plataforma piezoeléctrica que tiene una precisión de posición lateral de 4nm y 0.5mm en

vertical. La mesa de escáner piezoeléctrica permite desplazamientos en tres dimensiones con pasos de 3nm, permitiendo una resolución espacial muy elevada tanto para el AFM como para la microscopía Raman Confocal. Las medida de AFM se realizaron en el modo no contacto con puntas de silicio de 285kHz de frecuencia de resonancia y 42Nm^{-1} de constante de fuerza. La base del microscopio está equipada con un sistema aislante de vibraciones externas activo en el rango 0.7-1000Hz. Los espectros asdquiridos se procesan y analizan con el software WITec Project 2.02.

3.3.12. Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (MEB-EC)

Un microscopio electrónico se compone de un filamento, que emite el haz de electrones, un sistema acelerador de electrones (con energías del orden de 30-40 kV) y un sistema de lentes electrónicas que se utilizan para condensar y dirigir el haz. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, parte de los electrones son reflejados y otra parte ionizan átomos de la muestra produciendo electrones secundarios. Los diferentes procesos que tienen lugar al incidir los electrones acelerados sobre la muestra, proporcionan distinto tipo de información sobre la misma. Los electrones secundarios emitidos y los retrodispersados se recogen mediante distintos detectores y chocan contra una superficie metálica muy fina que recubre un cristal centelleador produciéndose fotoelectrones [158].

En la interacción del haz de electrones con la muestra también se produce emisión de rayos X, que nos permite conocer la composición del material con una precisión aproximada del 1 % en la composición atómica. El EDS (espectroscopía por dispersión de energías), consiste en el análisis de la energía del fotón de rayos X. La resolución del equipo viene determinada por la energía del haz y su grado de enfoque.

Las muestras fueron metalizadas mediante evaporación y deposición en vacío de una capa de oro de $\sim 10\text{nm}$ sobre la superficie para hacerla conductora. Estos recubrimientos de oro son suficientes para eliminar los efectos de carga y degradación térmica durante la observación con el microscopio. El microscopio electrónico utilizado en este trabajo ha sido un MEB con emisión de campo (MEB-EC) en el que la emisión se produce colocando el filamento en un gradiente de potencial eléctrico, de forma que se pueden conseguir imágenes más nítidas, menos distorsionadas eléctricamente y con una mejor resolución. El

MEB utilizado ha sido un Microscopio Electrónico de Emisión de Campo Hitachi, S-4700 FESEM con una resolución de 1.5 nm a 15 kV, que permite la variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 30 kV. El voltaje de trabajo empleado fue de 20 kV. Las medidas de EDS fueron corregidas por el programa ZAF que tiene en cuenta la influencia del número atómico, la absorción del material y la fluorescencia de rayos X inducida por la muestra.

3.3.13. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones de alta energía sobre la muestra de manera que algunos de estos electrones rebotan o son absorbidos por la muestra, y otra parte la atraviesa. Esta luz transmitida es la que se recoge dando información sobre el material. Ésta es una de las técnicas más poderosas para estudiar cristalografía, morfología, defectos, estados de aglomeración y en general, la estructura de prácticamente cualquier material, con resolución atómica. Para la preparación de las muestras se dispersó el polvo sobre una rejilla de Cobre cubierta con una película de carbono para mejorar el contraste y eliminar los efectos de carga eléctrica. Las medidas se realizaron con el microscopio JEOL modelo JEM-2100F a 300kV.

3.3.14. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

El microscopio de fuerzas atómicas (AFM, Atomic Force Microscope) se engloba dentro de la familia de los microscopios de barrido con punta (Scanning Probe Microscopes, SPMs), que superan la resolución de los microscopios ópticos y evitan los efectos destructivos de otros métodos de alta resolución basados en haces de electrones. El AFM es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de nanonewton y se utiliza para estudiar propiedades de la superficie de los materiales desde el nivel atómico hasta el rango de las micras. El microscopio AFM consiste en una sonda que es una punta afilada de sólo unas micras de largo y frecuentemente con un diámetro menor de 100Å. La punta se localiza en el extremo de un cantilever de entre 100 y 200µm de longitud. Las fuerzas entre la punta y la superficie causan la deformación elástica del cantilever, y esta deflexión es medida por un detector cuando la punta barre la muestra. La medida de las deflexiones del cantilever permite generar mediante un ordenador un mapa de la topografía de la superficie.

Existen diferentes tipos de fuerzas entre la punta y la muestra dependiendo de la distancia entre estas, sin embargo, las más comúnmente utilizadas son las fuerzas de Van der Waals. La dependencia de esta fuerza con la distancia se presenta en la figura 3.20, donde se observan tres modos de trabajo: a) modo contacto, donde la punta se mantiene a unos pocos Å de la superficie y la fuerza entre el cantilever y la muestra es repulsiva, b) el modo de no contacto, donde la punta se mantiene en el orden de decenas a centenas de Å de la superficie y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es atractiva y c) contacto intermitente o tapping, intermedio entre los dos anteriores.



Figura 3.20: Fuerzas de Van der Waals generadas por la aproximación de la punta de medida a la superficie del recubrimiento.

Si la punta que se utiliza para la medida es conductora, entonces, además de la topografía de la superficie de la muestra se puede obtener la distribución de corriente eléctrica en dicha superficie.

En este trabajo se ha utilizado un microscopio AFM modelo Hitachi S-4700 con la modalidad conductora (C-AFM, Conductive Atomic Force Microscopy) usando un equipo NT-MDT Solver SPM. Las puntas utilizadas para el modo DC contacto son de diamante dopadas con nitrógeno, con un recubrimiento de oro y una frecuencia de resonancia de 190-255kHz.

3.3.15. Espectroscopía de impedancia compleja

La conductividad de un material es función de una parte real y otra compleja. La conductividad real se determina mediante el movimiento de las cargas libres que pueden medirse en corriente continua (DC). Sin embargo, la parte compleja de la conductividad se determina por el desplazamiento de corriente bajo un campo alterno (AC). La impedancia es una magnitud compleja en la que la parte real corresponde a la respuesta puramente resistiva del material, y la parte compleja es la combinación de un elemento capacitivo y otro inductivo, tal y como se muestra en la ecuación 3.12, donde Z^* es la impedancia total, Z' la impedancia real, Z'' la impedancia compleja, R la resistencia, C la capacidad, L la inducción, y ω la frecuencia en rad/s, $\omega = 2\pi f$.

$$Z^* = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = R + i\left(\frac{1}{\omega C} + \omega L\right) \quad (3.12)$$

El procedimiento general consiste en aplicar un voltaje de frecuencia alterna de baja intensidad a una frecuencia variable y medir la amplitud y el desfase de la señal recogida en relación con la señal aplicada a dicha frecuencia. La respuesta dependerá de la estructura cristalina del material y de su microestructura (bordes de grano, defectos, segundas fases,...). El flujo de carga que atraviesa el sistema muestra-electrodos dependerá de la resistencia del material, de la resistencia de los electrodos y de las reacciones electroquímicas de su interfase. Por tanto, hay que minimizar en la medida de lo posible las contribuciones externas al material que se desea medir.

Cualquier propiedad intrínseca que influya en la conductividad del sistema puede estudiarse mediante esta técnica, y los parámetros derivados de esta medida pueden dividirse en dos categorías: a) intrínsecos al material; y b) extrínsecos al material y que pertenecen a la interfase como la formada entre el material y el electrodo. Estos dos tipos de parámetros pueden distinguirse atendiendo al intervalo de frecuencias en el que aparecen.

Mediante el valor de impedancia compleja se puede obtener el valor de la capacidad y la resistencia según la ecuación 3.13, donde R_p es la resistencia del material, R_s la resistencia de los electrodos, C_p la capacitancia que refleja la componente compleja del sistema, y Z la impedancia.

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{(R_p^{-1} + i\omega C_p)} \quad (3.13)$$

Las medidas de impedancia se realizaron mediante el impedancímetro Solartron 1296 de interfase dieléctrica, a temperatura ambiente, con un $V_{AC}=0.5V$ y en un rango de frecuencias de $(10^{-1}-10^6)Hz$. Las conexiones entre muestra e impedancímetro se realizaron con cables coaxiales, cortocircuitando sus conductores exteriores y conectándolos al terminal de tierra del impedancímetro. Los datos obtenidos se han analizado con los programas ZView y ZPlot.

Para la realización de estas medidas se prepararon pastillas de 6.7mm de diámetro y 1.6mm de espesor conformadas a 2kN y medidas con el método de las dos puntas, donde los electrodos de cobre están a una distancia de 0.5cm [159]. También se midieron recubrimientos delgados con los electrodos de 2.5cm de longitud colocados en la superficie de la muestra separados 0.5cm. Para estas medidas también se utilizó el método de las dos puntas. Los electrodos utilizados son adhesivos de cobre modelo AT526 35 Micron Copper Foil Shielding tape de Advance Tapes, con un adhesivo conductor acrílico. El esquema de las configuraciones utilizadas para las medidas de impedancia compleja se pueden observar en la figura 3.21.

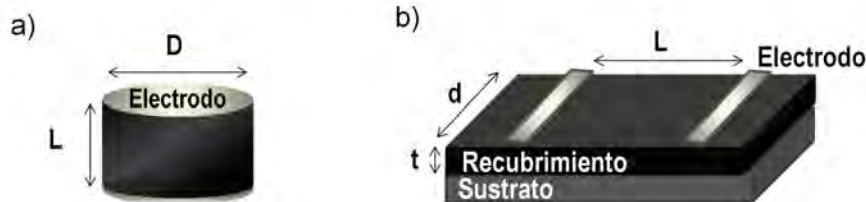


Figura 3.21: Esquema de las configuraciones utilizadas por el método de dos puntas para las medidas de impedancia compleja.

Los efectos térmicos derivados del efecto Joule se midieron con las curvas características I-V medidas con una fuente de corriente modelo Unilab DC HT power supply 022.108, AC 6.3V 1A, en rangos de voltaje y corriente de 0-150V y 0-60mA, respectivamente. De esta manera, mediante los pares de valores I-V se puede extraer la resistencia (R) del recubrimiento a partir de la ley de Ohm ($V=I \cdot R$) y, conociendo la distancia entre electrodos

(d), el espesor (t) y la longitud de la muestra (L), se obtiene la resistividad (ρ) de los recubrimientos, mediante la ecuación 3.14, donde A es el área de la muestra por la que circula la corriente, $A=t \cdot d$. Luego, conociendo la relación inversa de la resistividad con la conductividad ($\sigma=1/\rho$) se pudieron obtener los valores de σ para todas los recubrimientos.

$$R = \rho L / A \quad (3.14)$$

Capítulo 4

Caracterización de recubrimientos de sílice obtenidos por el proceso sol-gel

En este capítulo se pretende establecer los parámetros adecuados para la obtención de recubrimientos delgados de sílice mediante el proceso sol-gel. Se estudiarán las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos mediante diferentes técnicas que nos permitirán ajustar las variables en función de los requerimientos buscados en esta tesis. También se evaluará la adhesión de los recubrimientos sobre diferentes sustratos mediante diferentes técnicas de deposición, permitiendo así la aplicabilidad a escala industrial y por tanto la transferencia tecnológica.

4.1. Caracterización térmica y estructural de la sílice obtenida por el proceso sol-gel

El tratamiento térmico al que es sometido el recubrimiento obtenido por el proceso sol-gel es determinante en la configuración de su estructura, ya que en la densificación tiene lugar la policondensación completa de la sílice y la contracción de la red. Por tanto, es necesario determinar la temperatura del tratamiento térmico en la que se obtiene una red de sílice densa y sin restos orgánicos. Para estudiar el comportamiento térmico se realiza un análisis termogravimétrico (ATD-TG) y espectroscopía de Infrarrojo mediante la transformada de Fourier (FTIR). Las medidas de ATD-TG se hicieron sobre polvo de sílice obtenido al secar el sol a temperatura ambiente en aire, y las medidas de FTIR se realizaron sobre polvo de sílice obtenido por el proceso sol-gel tratado térmicamente a las temperaturas seleccionadas.

4.1.1. Caracterización termogravimétrica (ATD-TG)

El ATD-TG del polvo de sílice obtenido por el proceso sol-gel (figura 4.1) muestra una pérdida gradual de masa a partir de 50°C asociada a la evaporación de los disolventes residuales, principalmente debido a la deshidratación y evaporación del alcohol.

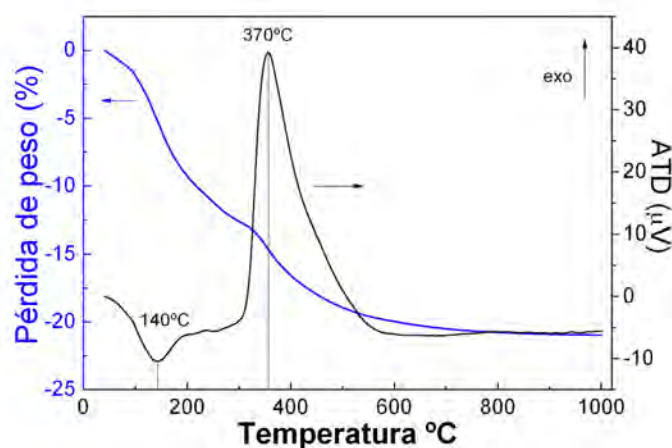


Figura 4.1: Análisis termogravimétrico del polvo de sílice obtenido mediante el secado del sol a temperatura ambiente en aire.

A $\sim 140^\circ\text{C}$ se observa un pico endotérmico que tiene asociada una pérdida de peso del 10 %. Esta absorción energética tiene lugar por la eliminación del agua fisisorbida en la superficie. A $\sim 300^\circ\text{C}$, mediante un proceso exotérmico, comienza la policondensación de la sílice que tiene su máximo a $\sim 370^\circ\text{C}$, es decir, se forman los enlaces Si-O-Si. Este proceso finaliza a $\sim 550^\circ\text{C}$ y lleva asociado una pérdida de peso del 7.3 % en el que se pierden componentes orgánicos procedentes del TEOS. A partir de esta temperatura y hasta $\sim 800^\circ\text{C}$ la pérdida de peso es muy baja y está asociada con residuos derivados de la pirólisis orgánica.

4.1.2. Caracterización de Infrarrojo mediante la transformada de Fourier (FTIR-ATR)

En la figura 4.2a se observa la caracterización por espectroscopía de Infrarrojo mediante la transformada de Fourier de la sílice obtenida por el método sol-gel en polvo secada a temperatura ambiente y tratada térmicamente a 300°C 5h y 500°C 1h en aire en un amplio rango de números de onda. La figura 4.2b presenta una ampliación de los picos principales en el rango $(650-1400)\text{cm}^{-1}$. Para ello se utiliza el método de reflectancia total atenuada (attenuated total reflectance, ATR).

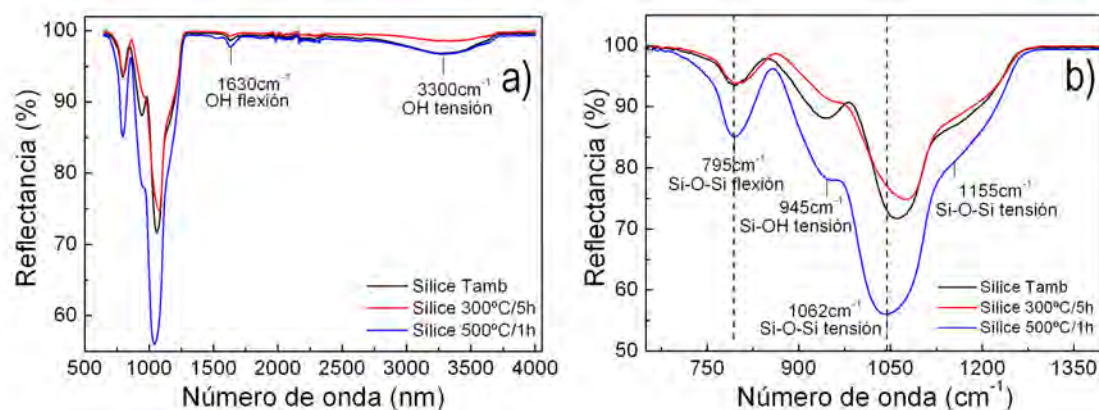


Figura 4.2: a) Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier de la sílice en polvo obtenida por el proceso sol-gel, secada a temperatura ambiente y tratada térmicamente a 300°C 5h y 500°C 1h, y b) ampliación de los picos principales en el rango de 650-1400 cm^{-1} .

Los principales picos de absorción que se observan en la figura 4.2b están asociados con los modos de vibración de los enlaces Si-O-Si: modo de tensión óptico longitudinal (OL) a 1045cm^{-1} y óptico transversal (OT) a 1155cm^{-1} y modo de flexión a 795cm^{-1} de acuerdo con la literatura [160–162]. En el espectro también se pueden observar otros picos asociados a la vibración de los enlaces Si-OH en modo de tensión alrededor de 945cm^{-1} (4.2b), y una banda ancha en torno a 3300cm^{-1} (4.2a) que se puede atribuir a grupos OH^- residuales. Alrededor de 1630cm^{-1} aparece un modo de flexión asociado con el agua molecular. Sin embargo, se puede observar que los picos correspondientes a la sílice sufren una distorsión en función del tratamiento térmico, que sugiere la aparición de una contribución. Para poder resolver este pico se realiza una deconvolución de las bandas comprendidas entre 850cm^{-1} y 1275cm^{-1} (figura 4.3).

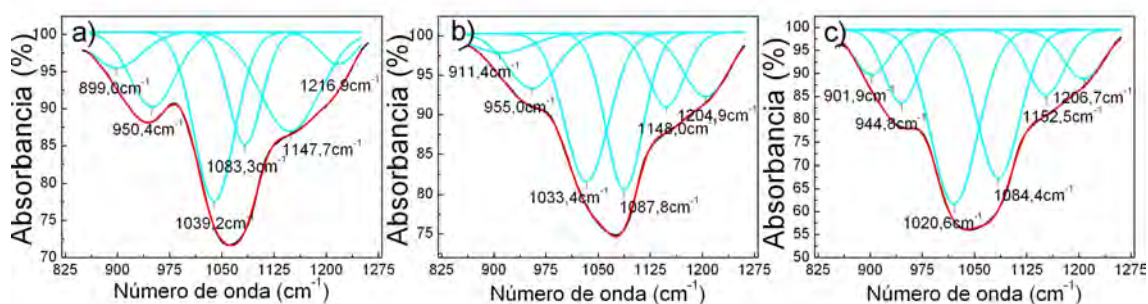


Figura 4.3: Deconvolución de las bandas FTIR comprendidos entre 850cm^{-1} y 1275cm^{-1} de la sílice en polvo a) secado a temperatura ambiente, y tratado térmicamente a b) 300°C 5h y c) 500°C 1h.

Se puede observar que junto al modo de vibración OL de los enlaces de Si-O-Si de la sílice aparecen otros modos de vibración asociados que desplazan y ensanchan la banda principal. Estos modos de vibración asociados pueden corresponder a las impurezas que quedan adsorbidas a la superficie de la muestra, constriñendo los enlaces de Si-O-Si de la superficie y provocando que aparezcan dos bandas asociadas al mismo modo pero que vibran con diferente frecuencia [163, 164]. Esto también ocurre con el pico de Si-OH.

La deferencia de intensidad de los picos de cada muestra en relación al fondo permite establecer cualitativamente el avance del proceso de densificación ya que a una mayor densificación se produce menor vibración de los enlaces. Esta variación de intensidad es más

apreciable en el recubrimiento tratado térmicamente a 500°C 1h para el pico de 1045cm^{-1} , ya que tratamientos a temperaturas más altas generan estructuras más compactas, y por tanto enlaces más fuertes [68].

Asimismo, se puede hablar de una hidrólisis completa del TEOS en los recubrimientos de sílice a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico. En el espectro de Infrarrojo (figura 4.2), las bandas de los residuos orgánicos procedentes del TEOS, como son los picos correspondientes a las vibraciones de C-H en los grupos -OEt, que estarían localizados a 3000cm^{-1} y alrededor de $1300 - 1500\text{cm}^{-1}$, son despreciables en relación al resto de las bandas que aparecen en el espectro de infrarrojo [165].

Por tanto, mediante estas dos técnicas experimentales se puede definir el rango de temperaturas en el que se deben tratar térmicamente los recubrimientos para obtener un recubrimiento con una densificación adecuada y sin residuos de los componentes de partida. Consecuentemente, para el estudio de los recubrimientos de sílice, éstos han sido tratados térmicamente en el rango de temperaturas comprendido entre $(300-500)^{\circ}\text{C}$. Para el caso en el que las temperaturas estén por debajo de 370°C , se aumenta el tiempo de tratamiento térmico, parámetro igualmente importante en el proceso de densificación, con el objetivo de favorecer el proceso cinéticamente en lugar de termodinámicamente. Por ello, los recubrimientos tratados térmicamente a temperaturas menores de 370°C se someterán a un tratamiento de 5 horas, mientras que los recubrimientos tratados a temperaturas mayores, se mantendrán 1 hora a la temperatura seleccionada.

4.2. Envejecimiento del gel

A partir del punto de gelificación, donde las cadenas poliméricas formadas en el sol se han entrecruzado hasta formar un único agregado que ocupa todo el volumen, y que viene asociado con un cambio brusco de la viscosidad, comienza el envejecimiento del gel. En este proceso se produce una contracción del material debido a la expulsión del fluido (disolvente y exceso de agua) haciéndolo más rígido y compacto. Bajo estas condiciones resulta inviable la deposición de las películas delgadas sobre los sustratos, ya que el cambio de las propiedades físicas (viscosidad, densidad) produce una variación en las variables de deposición (velocidad de extracción, espesor, adherencia) que no permiten su aplicación.

Por tanto, es importante establecer el punto de gelificación del sol preparado, para poder determinar el tiempo máximo que se puede usar el sol para su aplicación sobre sustratos. Dado que la viscosidad es un parámetro físico muy sensible que sufre un cambio brusco en el momento de la gelificación [1], el estudio de envejecimiento del sol se hará en función de la variación de su viscosidad. En este caso, los soles preparados tienen viscosidades muy bajas debido a su alto contenido en disolvente, por lo que el tiempo de gelificación será mucho mayor que el reflejado en la bibliografía [1,34,36].

Para comprobar el efecto que tiene la concentración de etanol sobre el tiempo de envejecimiento se han preparado tres soles con diferentes cantidades de etanol. Las proporciones TEOS: H_2O :EtOH utilizadas son 1:4:3, 1:4:8 y 1:4:16.

En la figura 4.4 se observa la variación de la viscosidad con respecto al tiempo para los soles preparados con las proporciones molares 1:4:3 (figura 4.4a), 1:4:8 (figura 4.4b) y 1:4:16 (figura 4.4c). Estas curvas se ajustan a una curva exponencial simple, lo que corresponde con reacciones químicas con cinéticas de primer orden [1, 166]. Estos valores de viscosidad se obtuvieron a una velocidad de cizalla de $200s^{-1}$. En la figura 4.4 también se pueden observar los ángulos de contacto a diferentes tiempos de gelificación para cada proporción molar. En el sol preparado con las proporciones molares 1:4:3, se observa que, en las primeras horas de envejecimiento, el sol comienza a adquirir cierta viscosidad formando un ángulo de contacto $>15^\circ$, y sigue aumentando gradualmente a medida que transcurre el tiempo, hasta que se alcanza el punto de gelificación, que se establece como el punto donde la curva de viscosidad sufre un cambio brusco aumentando rápidamente con el tiempo. Por otro lado, en los soles con las proporciones molares de 1:4:8 y 1:4:16 se aprecia que, durante las primeras horas, los soles tienen una viscosidad tan baja que la gota se expande sobre el sustrato formando un ángulo de contacto $<5^\circ$. Sin embargo, transcurridos tiempos de envejecimiento superiores a 9 días el ángulo de contacto comienza a aumentar con valores $>15^\circ$ a medida que aumenta ligeramente la viscosidad de los soles. En función del punto de inflexión donde la viscosidad aumenta bruscamente con el tiempo se determina que los tiempos de gelificación son $t_{gelificacion} \geq 5$ días, $t_{gelificacion} \geq 15$ días y $t_{gelificacion} \geq 12$ días para los soles con proporciones molares de 1:4:3, 1:4:8 y 1:4:16, respectivamente.

En la figura 4.4 se puede observar que los valores de viscosidad correspondientes a los primeros estadios del envejecimiento presentan valores muy bajos que se encuentran en

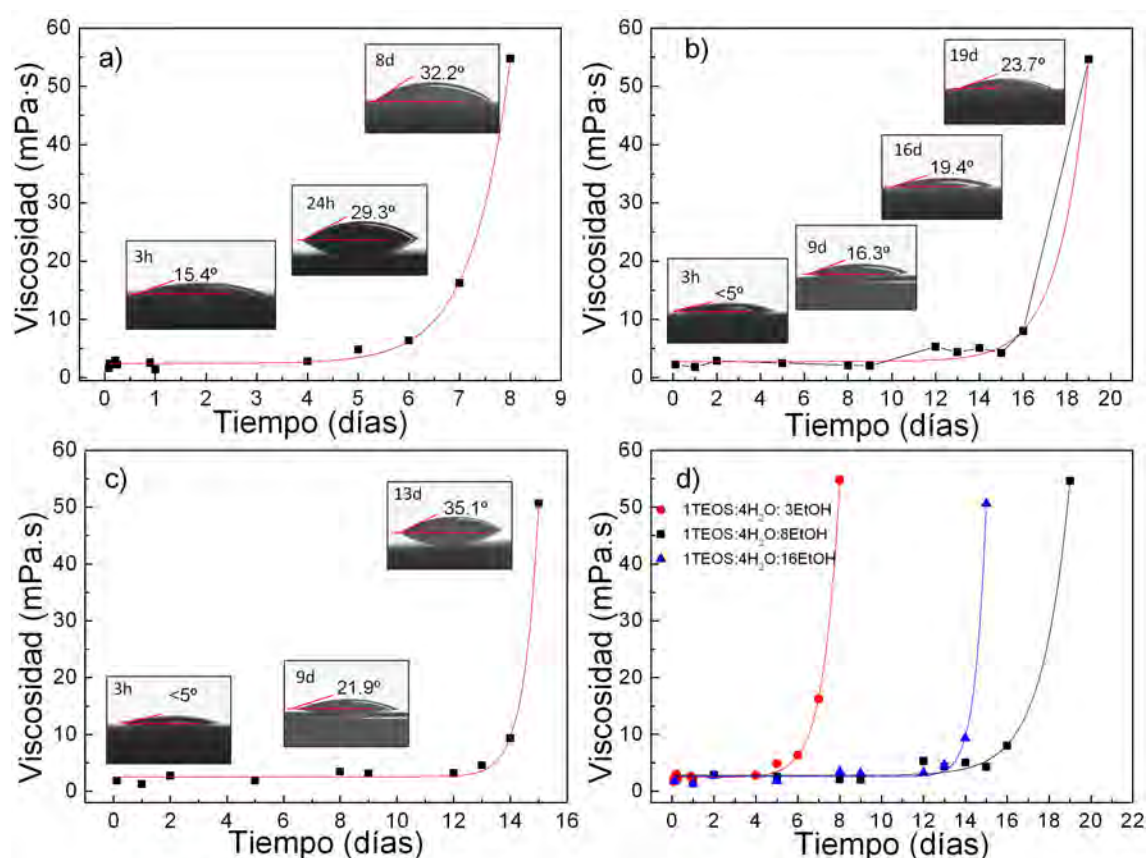


Figura 4.4: Variación de la viscosidad del sol de sílice frente al tiempo de envejecimiento para las proporciones molares a) 1:4:3, b) 1:4:8 y c) 1:4:16 de TEOS: H_2O :EtOH, obtenidas a una velocidad de cizalla de $200s^{-1}$. d) Gráfica comparativa de la variación de la viscosidad de las tres proporciones molares con el tiempo.

el límite de resolución del equipo. Sin embargo, el objetivo de la realización de este estudio reológico es obtener el punto de inflexión donde la viscosidad aumenta bruscamente debido al envejecimiento del sol. Por esta razón, estas medidas, a pesar de encontrarse en el límite de resolución resultan útiles para la finalidad de este estudio.

Al aumentar la cantidad de disolvente en el sol se esperaría que se produjese un aumento en el tiempo de gelificación [36], llegando incluso a inhibirla ya que una elevada concentración de disolvente podría favorecer las reacciones parásitas como ya se explicó anteriormente. Sin embargo, como muestra la figura 4.4c, el tiempo de envejecimiento crece al ir aumentando la cantidad de disolvente, pero a partir de una cierta concentración de disolvente, el tiempo de envejecimiento vuelve a disminuir. Esto podría deberse a que el

etanol y el agua forman disoluciones azeotrópicas con diferentes relaciones molares entre el etanol y el agua ($H_2O:EtOH$), siendo en este caso de 4:16 mientras que en el caso anterior era 4:8. Esta diferencia dará lugar a diferentes ritmos de evaporación para las dos disoluciones, siendo la de mayor proporción de etanol la de evaporación más rápida. Esto explica que el sol preparado con 1TEOS:4 H_2O :16EtOH tenga un tiempo de gelificación menor que el preparado con 1TEOS:4 H_2O :8EtOH.

La curva de viscosidad frente al tiempo, como se ha comentado anteriormente, responde a un ajuste exponencial de primer orden representado por la ecuación 4.1:

$$y = a + b \cdot e^{\frac{x}{t}} \quad (4.1)$$

Donde y e x son la viscosidad del sol y el tiempo transcurrido desde su preparación respectivamente, a y b son parámetros del ajuste y t es la constante de decaimiento de la exponencial.

En la tabla 4.1 se muestran los valores de los parámetros b , a y la constante de decaimiento, t . Estos dos últimos valores son similares para las tres relaciones molares. Sin embargo, el valor del parámetro b disminuye bruscamente cuando aumenta la cantidad de etanol en la composición. De aquí se puede extraer que el decaimiento de la exponencial de viscosidad con el tiempo es independiente de la cantidad de etanol, y será el parámetro b que acompaña a la exponencial, el que determine el punto del cambio brusco de la viscosidad.

TEOS: H_2O :EtOH	1:4:3	1:4:8	1:4:16
a (mPa·s)	2.4 ± 0.2	2.8 ± 0.4	2.6 ± 0.3
b (mPa·s)	$(1.5 \pm 0.6)10^{-3}$	$(3.2 \pm 0.4)10^{-5}$	$(1.6 \pm 0.6)10^{-11}$
t (días)	0.8 ± 0.1	1.3 ± 0.1	0.5 ± 0.1
$t_{gelificacion}$ (días)	5	15	12

Tabla 4.1: Valores de las constantes del ajuste exponencial de la viscosidad del sol frente al tiempo cuando varía la concentración de etanol.

Mediante la figura 4.4 se determina que el tiempo de gelificación de los soles preparados se extiende al rango de semanas, hasta el momento en el que el etanol en exceso se ha evaporado permitiendo reactivar las reacciones de condensación que aceleran la gelificación

y aumentan la viscosidad y densidad del fluido. Este aumento en el tiempo de gelificación, además de mejorar las condiciones del proceso de deposición, permite dilatar el tiempo de aplicabilidad del sol, ya que sus propiedades físicas y químicas se mantienen estables durante mayor tiempo, con lo que se consigue un aprovechamiento más eficiente de los soles, favoreciendo así su aplicación en procesos industriales.

4.3. Deposición del recubrimiento por el método de inmersión-extracción

El método de inmersión-extracción es uno de los métodos más comúnmente utilizados para depositar películas delgadas en fase líquida, en especial para recubrimientos obtenidos por el proceso sol-gel [2, 69, 81, 167]. En este trabajo se ha realizado un estudio del espesor de los recubrimientos depositados variando la velocidad de extracción y manteniendo constantes los demás parámetros (temperatura de tratamiento térmico (500°C 1h), y viscosidad), y por otro lado, variando la temperatura de tratamiento térmico y manteniendo constantes la viscosidad y la velocidad de extracción a $u = 2,92\text{mm/s}$. De esta manera es posible determinar el espesor adecuado que cumpla las necesidades requeridas, tanto de adhesión como de su capacidad para albergar partículas de baja dimensionalidad, ya que el espesor depende de estos factores. Para esta parte del trabajo se han utilizado sustratos de vidrio.

El espesor de los recubrimientos se ha determinado mediante el método de interferencias del espectro de reflectancia óptica a partir de las medidas realizadas con espectroscopía de UV-visible. Los valores obtenidos se representan en las tablas 4.2 y 4.3.

Al aumentar la velocidad de extracción aumenta el espesor del recubrimiento de acuerdo con los resultados reflejados en la literatura [1, 2]. Un incremento de la fuerza de arrastre al aumentar la velocidad de extracción, tal y como indica la relación de Landau (Capítulo 3, sección 3.1.4.1), resulta en una menor cantidad del líquido que vuelve a la disolución y por tanto se queda adherida al sustrato. Por otra parte, la temperatura del tratamiento de densificación también afecta al espesor del recubrimiento haciéndolo más delgado al aumentar la temperatura, ya que se produce la contracción de la matriz de sílice.

Velocidad de extracción (mm/s)	Espesor (nm) (500°C/1h)
0.9	234 ± 5
2.9	403 ± 19
4.7	420 ± 9
6.9	552 ± 16

Tabla 4.2: Espesores de los recubrimientos en función de la velocidad de extracción del sustrato manteniendo constante la temperatura de tratamiento térmico (500°C/1h).

Tratamiento térmico	Espesor (nm) ($u = 2,92mm/s$)
60°C 48h	496 ± 23
150°C 24h	516 ± 17
500°C 1h	401 ± 25

Tabla 4.3: Espesores de los recubrimientos en función de la temperatura del tratamiento térmico a velocidad de extracción constante ($u = 2,92mm/s$).

4.4. Adhesión del recubrimiento sol-gel en sustratos rugosos

Con el objetivo de estudiar la adhesión de los recubrimientos sol-gel a sustratos con diferente rugosidad, se llevó a cabo un estudio experimental basado en las propiedades ópticas de las guías de luz formadas por el sistema sustrato-recubrimiento de sílice. Para ello se usaron soportes de vidrio como sustratos y se atacaron con ácido fluorhídrico para modificar su rugosidad superficial. Posteriormente, ambos tipos de sustratos se recubrieron con sílice mediante el proceso sol-gel por el método de inmersión-extracción con una velocidad de $2,92mm/s$.

4.4.1. Caracterización superficial de los recubrimientos

Para comprobar el efecto que tienen la rugosidad del sustrato sobre la propagación de la luz dentro de una guía de luz, se analizan los sustratos de vidrio recubiertos con sílice

por el método de inmersión-extracción y se atacan este mismo tipo de sustratos con ácido fluorhídrico para aumentar la rugosidad de su superficie y se recubren seguidamente con la sílice. Los ataques químicos se hicieron con HF al 10 % y 40 % en volumen durante 20 segundos y 2 minutos cada uno.

El índice de refracción se midió mediante elipsometría en los recubrimientos de sílice tratados térmicamente a diferentes temperaturas, y se obtuvo que, en todos los casos, el índice de refracción es $n = 1,442 \pm 0,003$. Se comprueba, de esta manera, que el índice de los recubrimientos de sílice es inferior al de los sustratos de vidrio, por lo que estos recubrimientos son adecuados para producir la reflexión total interna.

Una vez determinado el índice de refracción de los recubrimientos se pueden calcular sus espesores a través del método de interferencias del espectro de reflectancia óptica. Como se observa en la tabla 4.4, se obtienen espesores en el rango de $400 - 500nm$. Se observa que el espesor disminuye linealmente con la temperatura de tratamiento, ya que al aumentar la temperatura se produce una disminución de la porosidad, lo que favorece la densificación y la formación de enlaces creándose una red más compacta y por tanto dando lugar a una contracción de la estructura. Esto se traduce en una disminución en el espesor de los recubrimientos delgados.

Tratamiento térmico	Espesor (nm) ($u = 2,92mm/s$)
300°C 5h	498 ± 15
400°C 1h	449 ± 19
500°C 1h	412 ± 23

Tabla 4.4: Espesor de los recubrimientos obtenidos por inmersión-extracción en función la temperatura del tratamiento térmico.

En la figura 4.5 se muestran las micrografías MEB de los recubrimientos de sílice cuando se depositan sobre sustratos de vidrio sin atacar (figura 4.5a) y atacados 20 segundos con HF al 40 % en volumen (figura 4.5b). Se observa que en el recubrimiento depositado sobre el sustrato sin atacar la superficie es muy homogénea y no presenta discontinuidades. Sin embargo, en el caso del sustrato atacado, el recubrimiento de sílice reproduce

la rugosidad del sustrato, presentando mayor inhomogeneidad y discontinuidades en su superficie.

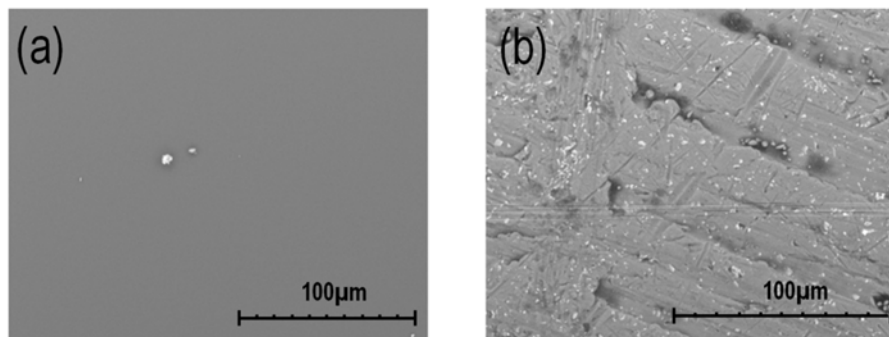


Figura 4.5: Micrografías MEB de los recubrimientos de sílice sobre sustratos de vidrio a) sin atacar y b) atacados durante 20 segundos con HF al 40 %.

En la figura 4.6 se muestran las imágenes obtenidas mediante AFM y su perfil de rugosidad realizados a los sustratos atacados con HF al 40 % en volumen durante 20 segundos (figura 4.6a) y 2 minutos (figura 4.6b) y recubiertos con sílice densificada a 500° 1h (figura 4.6c y 4.6d, respectivamente).

Se observa que cuando el sustrato de vidrio es atacado durante 20 segundos aparecen poros de $\sim 1\mu\text{m}$ de diámetro ocupando un $\sim 35\%$ de la superficie. Sin embargo, cuando el ataque se realiza durante 2 minutos, el diámetro de los poros aumenta a $2\text{-}4\mu\text{m}$ ocupando un $\sim 60\%$ de la superficie. Cuando los sustratos son recubiertos con la sílice se observa que, en ambos casos, los poros aumentan de diámetro y disminuyen su proporción en superficie, siendo de $\sim 2\mu\text{m}$ de diámetro y ocupando un $\sim 2\%$ de la superficie para el sustrato atacado durante 20s y de $\sim 6\text{-}8\mu\text{m}$ y 40% de ocupación para el sustrato atacado durante 2min. Este aumento del diámetro del poro se debe a que el recubrimiento de sílice, al suavizar la rugosidad de la superficie, unifica los poros que están próximos entre sí presentando un poro de mayor tamaño pero disminuyendo su profundidad y la cantidad total de poros. Se puede concluir que al aumentar el tiempo del ataque se produce un aumento del número de poros y de su tamaño promedio. Los defectos del sustrato van a ser puntos preferentes para el ataque, formando los poros en su primera etapa. En los sustratos con mayor densidad de poros, el recubrimiento de sílice produce su unificación aumentando su tamaño efectivo y disminuyendo su cantidad. Sin embargo, cuando la superficie tiene menor

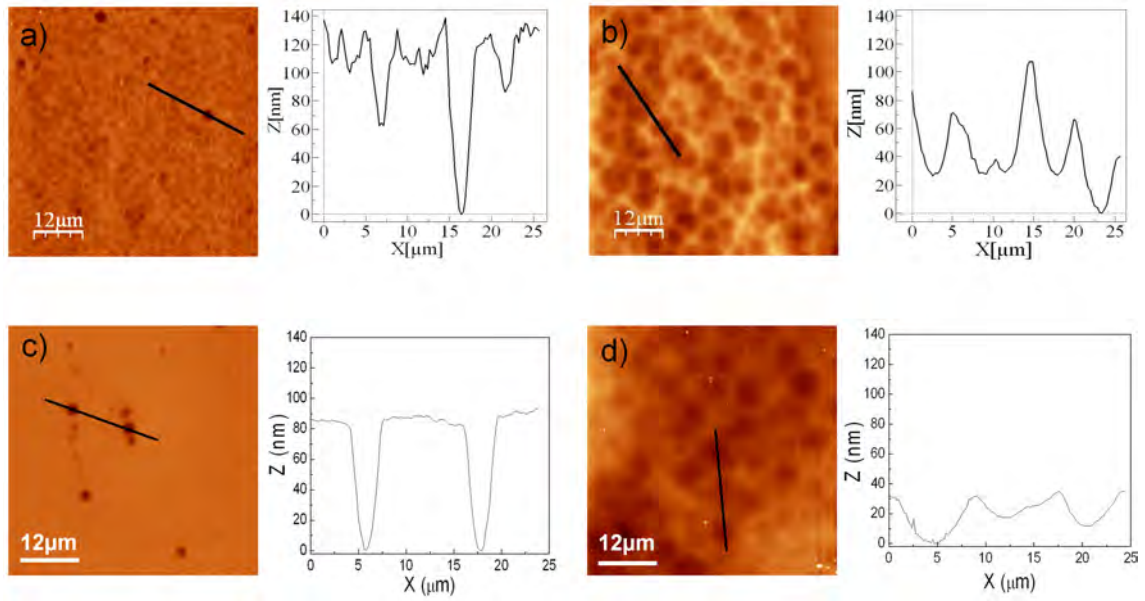


Figura 4.6: Imágenes de AFM y su perfil de rugosidad de los sustratos atacados con HF al 40 % durante a) 20 segundos y b) 2 minutos; y de los recubrimientos de sílice tratados térmicamente a 500°C 1h depositados sobre los sustratos atacados durante c) 20 segundos y d) 2 minutos.

densidad de poros, éstos son recubiertos por la sílice que proporciona mayor homogeneidad a la superficie. La profundidad de los poros disminuye hasta un 40 % con el recubrimiento de sílice suavizando la discontinuidad de la superficie.

4.4.2. Medidas de las propiedades ópticas de las guías de luz

Para medir las propiedades ópticas de las guías de luz formadas por el sistema vidrio-recubrimiento de sílice se utilizó el dispositivo diseñado en esta tesis, a partir del cual se puede obtener la eficiencia de la guía de luz. En la figura 4.7 se puede observar la configuración del dispositivo utilizado para medir las propiedades ópticas de las guías de luz mediante una fotografía del dispositivo realizada durante la medida (figura 4.7a), y una imagen donde se muestra el sustrato parcialmente recubierto de sílice introducido en la cavidad del dispositivo e iluminado horizontalmente (figura 4.7b). En esta fotografía se puede ver cómo la luz es guiada por el interior gracias al recubrimiento y se escapa por los bordes y la parte del vidrio sin recubrir.

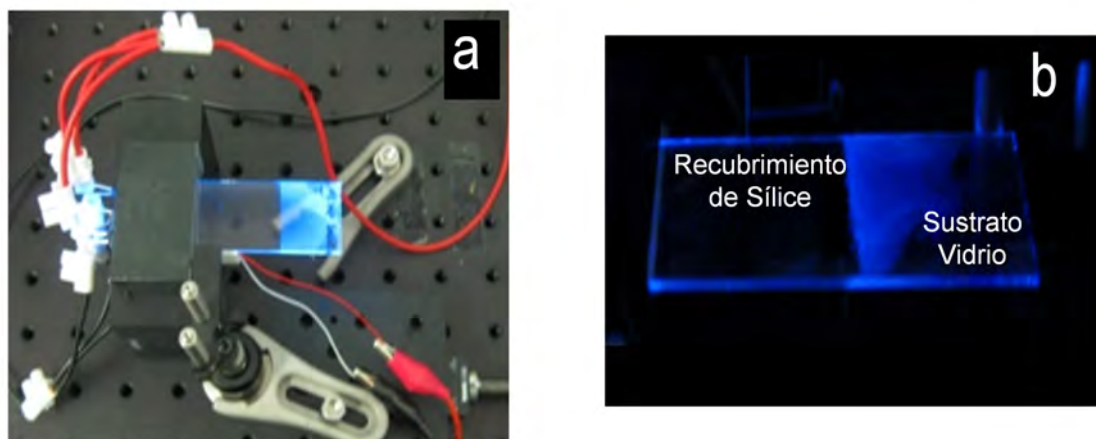


Figura 4.7: a) Fotografía del dispositivo experimental y b) del vidrio recubierto donde se observa el funcionamiento de la guía de luz.

En la figura 4.8 se observan las curvas de decaimiento de la intensidad de luz para el recubrimiento de sílice cuando se ilumina con una longitud de onda de $370nm$ en función de la temperatura de densificación (figura 4.8a) y del ataque químico (figura 4.8b). Las condiciones estándar son recubrimientos tratados térmicamente a $500^{\circ}C$ 1h con sustratos sin atacar. Ninguna de las gráficas presenta decaimiento exponencial, indicando un régimen de pérdidas muy pequeño en el rango medido ($40mm$). El error de medida estimado es $< 10\%$, lo que implica que el decaimiento en el rango de medida debe ser también menor que el 10% . Esto corresponde a $x/l = 0,105$ (Capítulo 3, sección 3.3.3.2), y como para $40mm$ no se ha observado dicho decaimiento, se concluye que la longitud de decaimiento, l , en la guía de luz deber ser mayor que $400mm$. Por tanto, la presencia del recubrimiento de sílice mejora el guiado de la luz dentro del sustrato. Además, no se observa una dependencia clara con la temperatura del tratamiento térmico (figura 4.8a), por lo que la diferencia de espesor y densificación de las muestras, en este rango, no va a influir en las propiedades de reflexión.

En el caso de los sustratos atacados con HF al 10% y al 40% en volumen durante diferentes tiempos, tampoco se observa una influencia clara con el ataque, es decir, la rugosidad producida por el ataque no afecta significativamente la propagación de la luz. Esto resulta razonable teniendo que en cuenta que la profundidad de los poros es mucho menor que la longitud de onda de la fuente de iluminación.

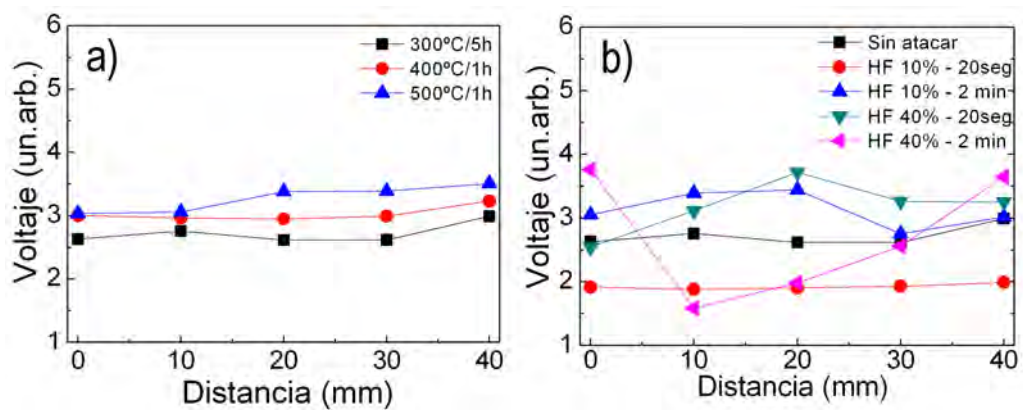


Figura 4.8: Variación en la propagación de la luz para recubrimientos de sílice cuando se ilumina con una longitud de onda de 370nm en función de a) la temperatura de del tratamiento térmico y b) del ataque químico.

Por tanto, se obtiene que la rugosidad del sustrato no degrada en gran medida la propagación de la luz a través del recubrimiento. Además, se espera que se produzca una mejora de la adhesión mecánica del recubrimiento al sustrato al aumentar la rugosidad del mismo, lo que proporciona un mayor número de puntos de anclaje favoreciendo la unión. Se ha observado que el recubrimiento de sílice suaviza la rugosidad de la superficie del sustrato, sellando los poros más pequeños, e igualando los de mayor tamaño.

Se concluye que al recubrir un sustrato de vidrio con sílice mediante el proceso sol-gel por el método de inmersión-extracción, obtenemos guías de luz con una alta longitud de decaimiento, es decir con una alta eficiencia. Además, cuando se recubren sustratos atacados químicamente alterando y aumentando su rugosidad la superficie queda suavizada y homogeneizada por el recubrimiento, sin presentar problemas de adhesión al sustrato. Esto abre la vía de aplicación de recubrimientos delgados por sol-gel sobre sustratos que presentan mayor rugosidad.

4.5. Paso de deposición por inmersión-extracción a deposición por spray asistido por aire (pulverización)

El método de deposición por pulverización es el más utilizado en industria debido a la facilidad de aplicación, a que se utilizan menores cantidades de reactivos y que tiene

una mayor aplicabilidad a formas versátiles y complejas. Dado que el comienzo de este trabajo se realizó con vistas a un proyecto industrial se decidió cambiar el método de deposición de inmersión-extracción a *deposición por pulverización o por spray asistido por aire* sobre sanitarios cerámicos. Para ello, a continuación se hace un estudio de los factores que influyen en la deposición por spray y los espesores que se obtienen mediante esta técnica.

4.5.1. Factores que influyen en la deposición por spray

La deposición por spray asistido por aire depende de varios factores, como son la presión del aire comprimido suministrado, la viscosidad del fluido, el tamaño y forma de la boquilla y la distancia de aplicación desde el usuario al blanco. La presión del aire y el tamaño de la boquilla se fijaron en $2,5bar$ y $0,3mm$ respectivamente, debido a las especificaciones de la pistola utilizada. La distancia de pulverización es de $20cm$ aproximadamente, por lo que el único parámetro sujeto a modificación, en este caso, fue la viscosidad del fluido.

Para variar la viscosidad se modifica la concentración del disolvente (etanol) en la disolución, que, como ya se ha demostrado en diversos estudios, es un elemento clave para evitar la aparición de grietas en el secado rápido del gel [1, 34]. A pesar de que la viscosidad del sol es suficientemente baja para poder depositar por pulverización, se tiene que tener en cuenta que el etanol es un alcohol de rápida evaporación, por lo que para que la disolución fluya correctamente sin secarse por los conductos y la boquilla de la pistola y evitar obstrucciones, se debe ajustar la cantidad de etanol en la disolución. Este efecto también influye en el mecanismo de deposición ya que al salir la disolución por la boquilla en forma de gotas micrométricas, la superficie específica aumenta en gran medida, haciéndolas aún más susceptibles a la evaporación del etanol, pudiendo producirse la proyección de partículas sobre el sustrato, lo que dificultaría la deposición del sol y un secado acelerado del gel. Por lo tanto, se aumenta la cantidad de alcohol en la disolución para minimizar los efectos de evaporación durante la deposición, permitiendo así depositar mayor cantidad de sol, que más adelante se traducirá en un recubrimiento más homogéneo y sin defectos de secado.

Tras varios ensayos (sección 4.2) se determinó que la cantidad adecuada de etanol

en la disolución para deposición por pulverización es el doble que para deposición por inmersión-extracción que, como se explicó en el Capítulo 3, es 1TEOS:4 H_2O :16EtOH. Por tanto, a partir de ahora, las proporciones molares utilizadas serán 1TEOS:4 H_2O :16EtOH, de manera que la viscosidad disminuye casi un 80 % y permite depositar recubrimientos sin grietas y precipitaciones aceleradas.

4.5.2. Propuesta de mecanismo para la deposición efectiva de recubrimientos por spray a partir de soles de sílice

En el proceso de deposición por spray el mecanismo de formación de las películas no es el mismo que el de deposición por inmersión-extracción. En este último caso, las capas se forman mediante un mecanismo de arrastre que permite la formación de una película continua y homogénea sobre el sustrato gracias al equilibrio entre las fuerzas que tienen lugar en el proceso, obteniendo un espesor determinado y una alta homogeneidad. En el caso de deposición por spray, la formación de las capas se produce por un mecanismo de superposición de gotas que llegan al sustrato con una cierta velocidad. La adhesión al sustrato se produce mediante enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van de Waals con los grupos OH^- existentes en su superficie. Las imágenes del ángulo de mojado presentadas en la figura 4.4 dan una idea de cómo las gotas, al llegar al sustrato, se expanden rápidamente debido a su baja viscosidad minimizando el ángulo de contacto y formando pequeñas láminas. Sin embargo, este efecto es más acusado en la deposición por spray ya que las gotas llegan con mayor velocidad al sustrato, expandiéndose más rápidamente. A medida que se repite el proceso de pintado por spray, estas láminas se van superponiendo a las ya adheridas acomodándose sobre ellas, lo que se traduce en un recubrimiento de mayor espesor. Una vez completado el proceso de deposición, los recubrimientos son tratados térmicamente, finalizando el proceso de condensación y densificando el recubrimiento, por lo que se obtiene la red tridimensional de sílice adherida al sustrato.

El esquema del mecanismo de deposición por pulverización se presenta en la figura 4.9 donde puede observarse el proceso de pulverización sobre el sustrato cerámico y cómo las gotas de sol comienzan a formar enlaces con los grupos OH^- de la superficie, y se van superponiendo unas gotas sobre otras conformando el recubrimiento. Posteriormente, se observa cómo al ser tratado el recubrimiento térmicamente se eliminan los residuos de

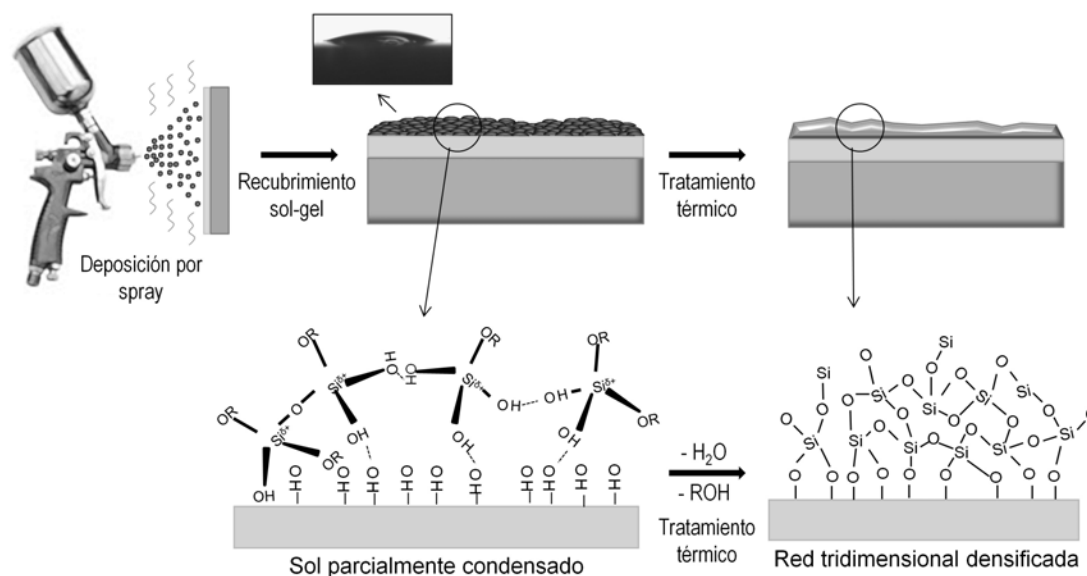


Figura 4.9: Propuesta del mecanismo de deposición del sol sobre el sustrato mediante el método de pulverización (spray).

grupos alcóxidos y agua, densificando la red tridimensional formada por los enlaces O-Si-O de sílice. Sin embargo estos recubrimientos tienen una superficie más inhomogénea y rugosa debido a que la superposición de las láminas crea una superficie con irregularidades que se minimizan durante la compactación y densificación del recubrimiento en el proceso de tratamiento térmico.

4.5.3. Espesor de los recubrimientos obtenidos por deposición por spray

Mediante este método el espesor de los recubrimientos es más difícil de controlar, ya que no sólo depende de la cantidad de sol usado para la deposición, sino también, aunque en menor medida, de otros aspectos propios de la técnica de aplicación, como son la homogeneidad de pintado por parte del usuario y la evaporación del etanol, lo que puede provocar ligeras diferencias de espesor a lo largo del recubrimiento. Por tanto, para obtener el espesor requerido para las diferentes aplicaciones se debe establecer la cantidad de sol que se deposita en el sustrato en función de su adherencia y de una adecuada sinterización sin la aparición de grietas ni defectos macroscópicos. Para ello se recubren por spray sustratos sanitarios de 15cmx5cm de superficie con 3 cantidades diferentes de sol: 4ml, 8ml y 12ml.

Estos recubrimientos se analizan mediante AFM y se mide el espesor por el método de interferencias del espectro de reflectancia óptica.

En las figuras 4.10a, b y c se muestran las imágenes de topografía obtenida mediante AFM de los recubrimientos depositados con diferentes cantidades de sol: 4ml (figura 5.9a), 8ml (figura 4.10b) y 12ml (figura 4.10c). Se observa que los recubrimientos depositados con 4 y 8ml presentan superficies uniformes con bajas rugosidades promedio a pesar de la posible inhomogeneidad de la técnica de deposición. El recubrimiento depositado con 8ml de sol posee valores de rugosidad ligeramente menores que el recubrimiento depositado con 4ml. Sin embargo, el recubrimiento depositado con 12ml de sol, presenta gran cantidad de grietas que se encuentran por toda la superficie produciendo el desprendimiento del recubrimiento y consecuentemente aumentando la rugosidad de la superficie. En la tabla 4.5 se muestran los valores de espesor y rugosidad para las diferentes cantidades de sol usado en la aplicación por spray. Se obtiene que el espesor aumenta con la cantidad de sol depositado como era de esperar.

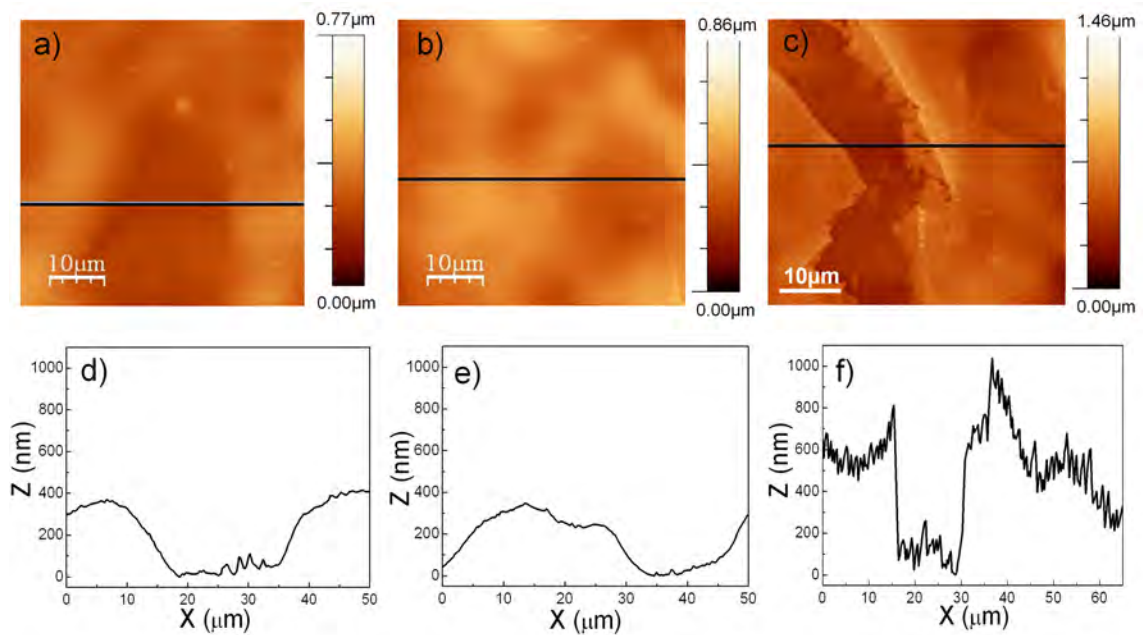


Figura 4.10: Topografía obtenida por AFM de los recubrimientos obtenidos con a) 4ml, b) 8ml y c) 12ml de sol por pulverización. Perfiles de rugosidad a lo largo de las líneas representadas en las topografías de AFM de los recubrimientos obtenidos con d) 4ml, e) 8ml y f) 12ml.

Cantidad de sol (ml)	Espesor (nm)	Rugosidad promedio Ra (nm)	Rugosidad cuadrática media RMS (nm)
4	550 \pm 50	93.3	113.7
8	675 \pm 22	83.9	101.9
12	1102 \pm 75	199.0	238.6

Tabla 4.5: Valores de espesor y rugosidad promedio y rugosidad cuadrática media (*root mean square*, RMS) de los recubrimientos en función del volumen aplicado por pulverización.

En las figuras 4.10d, e y f se muestran los perfiles de rugosidad, rugosidad media (average roughness, Ra) y rugosidad cuadrática media (root mean square roughness, RMS), a lo largo de las líneas representadas en las imágenes de AFM, y se puede observar que los recubrimientos depositados con menores cantidades de sol, 4ml (figura 4.10d), y 8ml (figura 4.10e), presentan discontinuidades inferiores a 400nm, mientras que el recubrimiento depositado con 12ml (figura 4.10f) alcanza alturas de hasta $\sim 1\mu m$.

De acuerdo con los datos de rugosidad y espesor obtenidos por AFM y reflectancia óptica, se concluye que la cantidad adecuada que se debe emplear para la deposición de los recubrimientos por spray es de 8ml para sustratos sanitarios de 15cmx5cm de superficie, debido a que presenta los valores de rugosidad más bajos y se obtiene un espesor apropiado.

Mediante este método se pueden alcanzar mayores espesores de los recubrimientos que por el de inmersión-extracción sin la aparición de grietas, gracias al mecanismo seguido por este tipo de deposición.

4.6. Conclusiones parciales

Se han desarrollado recubrimientos de sílice obtenidos por el proceso sol-gel. Mediante caracterización termogravimétrica y espectroscopía de infrarrojo se ha determinado que la temperatura de policondensación es $\sim 370^\circ C$ y que la densificación de la sílice aumenta con la temperatura del tratamiento térmico. Asimismo, se ha obtenido que el tiempo de envejecimiento aumenta con la concentración del disolvente pudiendo incluso llegar a inhibirla. Sin embargo, la disolución azeotrópica formada por el agua y el disolvente puede

provocar una evaporación de los disolventes más rápida que disminuye de nuevo el tiempo de gelificación.

Se han determinado los espesores obtenidos para los recubrimientos depositados por el método de inmersión-extracción en función de la velocidad de extracción, y se ha estudiado la manera de pasar a depositar los recubrimientos por el método de spray asistido por aire, proponiendo un mecanismo de deposición eficiente que se basa en las interacciones del sol preparado con los grupos OH^- presentes en la superficie del sustrato mediante enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. Por último, se ha determinado mediante AFM y espectroscopía de UV-Visible la cantidad de sol que es necesaria emplear en el proceso de deposición para obtener el espesor requerido para la aplicación industrial.

Capítulo 5

Recubrimientos funcionales para esmaltes sanitarios

El uso de nanopartículas en matrices poliméricas para mejorar las propiedades mecánicas del composite es una práctica muy utilizada y estudiada en el campo de los materiales nanocompuestos [85,90,93]. Además se han desarrollado técnicas para funcionalizar dichas nanopartículas con el objetivo de mejorar su interacción con la matriz, ya que a menudo la naturaleza inorgánica de las nanopartículas no es del todo compatible con la matriz en la que se incorporan. En este capítulo vamos a estudiar la forma de integrar nanopartículas con diferentes morfologías en la matriz de sílice con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de los recubrimientos, proporcionándoles así una mayor funcionalidad.

5.1. Mejora de las propiedades mecánicas de los recubrimientos de sílice mediante la incorporación de partículas de baja dimensionalidad

Las matrices vítreas obtenidas por sol-gel a bajas temperaturas tienen una baja densificación y una estructura porosa, por lo que las moléculas funcionales quedan ocluidas en los poros abiertos de la red pudiendo interaccionar con el entorno en el que se encuentran, ya sea medio líquido o gaseoso, y desarrollar su funcionalidad, como son los indicadores de pH o acidez, sensores de temperatura o fenómenos ópticos [7,8,18–20].

Un efecto similar ocurre cuando en lugar de moléculas funcionales se introducen partículas de baja dimensionalidad. Éstas quedan protegidas dentro de la matriz interaccionando física y/o químicamente con ella, proporcionando un acoplamiento sílice-partícula adecuado para lograr una mejora en la estructura. Esto puede ocurrir siempre que las dimensiones de la partícula sean menores o similares a la dimensión del recubrimiento de manera que queden ancladas en su interior. Sin embargo, la carga o molécula sensible debe preservar sus propiedades una vez se ha encapsulado en la matriz sol-gel, por lo que su elección debe ser caracterizada rigurosamente para asegurar su correcto acoplamiento.

Normalmente el aditivo se añade durante la preparación del sol, en fase líquida, de este modo queda más fácilmente incorporado y protegido una vez éste gelifica. Sin embargo, esta etapa no se encuentra predefinida por lo que no se trata de un proceso obvio. La naturaleza del entorno inmediato a la partícula introducida es un parámetro crítico a tener en cuenta. Además, la red vítrea evita la extracción o lixiviación de la partícula, y permite, debido en gran parte a la porosidad de su estructura, el contacto de la misma con el medioambiente produciendo su sensibilización. Por tanto, el empleo de una determinada partícula funcional lleva consigo asociado un estudio detallado que contemple las distintas variables del proceso, la estructura y nanoestructura del gel resultante, así como las propiedades finales, estableciendo el máximo grado de correlación entre estas variables.

En esta sección se estudiarán partículas de baja dimensionalidad con tres morfologías: nanopartículas esféricas, nanofibras y partículas laminares donde al menos una de sus dimensiones es nanométrica. Para ello se usarán nanopartículas de alúmina, nanofi-

bras de carbono (NFC) e Iriodines respectivamente. Se estudiarán sus funcionalidades, sus características estructurales y su incorporación en la matriz de sílice.

5.1.1. Caracterización de las partículas de baja dimensionalidad con diferentes morfologías

Para caracterizar estos tres tipos de partículas de baja dimensionalidad se realizará un análisis estructural y microestructural mediante MEB, DRX, tamaño de partícula y ATD-TG.

5.1.1.1. Análisis microestructural

En la figura 5.1 se muestran las micrografías MEB de las diferentes partículas de baja dimensionalidad de partida: Iriodines (figuras 5.1a y d), NFC (figuras 5.1b y e) y nanopartículas de alúmina (figuras 5.1c y f) con distintos aumentos.

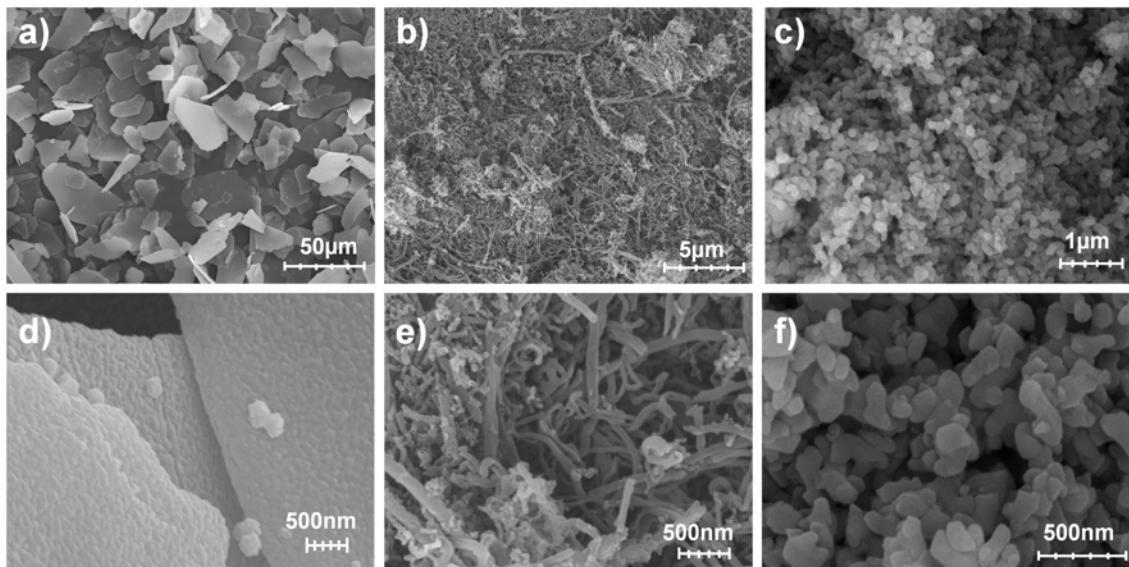


Figura 5.1: Micrografías MEB de las partículas de baja dimensionalidad de partida: a) y d) Iriodines (partículas laminares), b) y e) nanofibras de Carbono y c) y f) nanopartículas de Alúmina.

Se observa que los Iriodines tienen forma laminar con longitudes mayores $30\mu\text{m}$, pero cuyo espesor está en el rango nanométrico. Asimismo, se puede observar que tiene una

superficie nanoparticulada correspondiente a las capas de los óxidos metálicos que recubren los soportes de mica. En las figuras 5.1b y e se observan las NFC aglomeradas formando un gran entramado, con dimensiones de $2-4\mu\text{m}$ de longitud y $\sim 100\text{nm}$ de diámetro. Y las figuras 5.1c y f corresponden a aglomerados de las nanopartículas de alúmina de tamaño medio 80nm . Como se puede observar las nanopartículas de alúmina tienen forma poligonal debido a su cristalización.

Con el objetivo de romper los aglomerados en el caso de las nanofibras y las nanopartículas, y delaminar los Iriodines para disminuir su tamaño, los materiales de partida fueron previamente dispersados mediante alta cizalla durante 10 minutos. La dispersión se realizó en el disolvente polar, etanol, facilitando así su posterior incorporación en el sol. La suspensión dispersada (etanol-partículas) es utilizada directamente en la preparación del sol, eliminando el paso de secado para evitar la reaglomeración de las partículas. De esta manera, se consigue desaglomerar las partículas y también reducir el tamaño de las láminas de Iriodines a $5-10\mu\text{m}$ y de las nanofibras al orden de $1-2\mu\text{m}$ de longitud. Esta disminución de tamaño de las partículas facilitará su posterior incorporación en los recubrimientos.

5.1.1.2. Análisis mediante difracción de rayos X (DRX)

En la figura 5.2 se muestran los difractogramas de rayos X de las tres partículas de baja dimensionalidad de partida. En el caso de los Iriodines (figura 5.2a) se observa que el soporte está compuesto de mica que es un mineral natural, la Moscovita ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$). Pueden aparecer también algunos picos más débiles asociados a otros tipos de mica como puede ser la Lepidolita o la Biotita. Asimismo se observan picos correspondientes al óxido de hierro con estructura maghemita correspondiente al recubrimiento metálico de los Iriodines. También podrían aparecer picos asociados al óxido de titanio con estructura anatasa y al óxido de estaño tipo $\beta\text{-SnO}_2$, sin embargo, estos compuestos se encuentran en tan baja proporción que son difíciles de distinguir mediante difracción de rayos X.

En la figura 5.2b se observa el difractograma característico de las nanofibras de carbono formado por grafito hexagonal, donde se presentan también sus planos cristalográficos. A 26.2° y 54.1° aparecen los picos correspondientes a la estructura pseudo-grafítica, (002) y (004) respectivamente. La alta intensidad del pico (002) indica un bajo grado de alineación

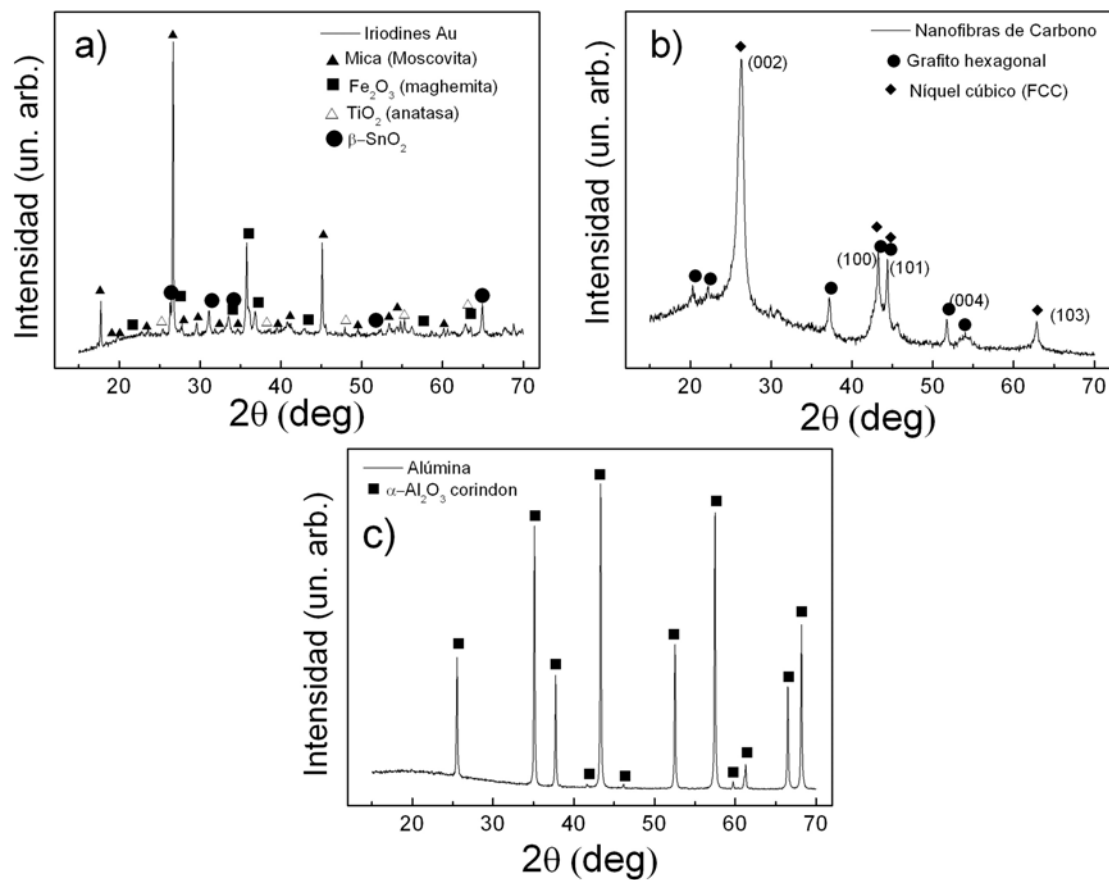


Figura 5.2: Difracción de rayos X de las partículas de baja dimensionalidad de partida: a) Iridines, b) Nanofibras de Carbono y c) nanopartículas de Alúmina.

de las nanofibras [168, 169], y la aparición de los planos (004) y (103) evidencian su alta grafitización. Sin embargo, la anchura relativa de los picos muestra el carácter amorfo del carbono y el desorden de las láminas de grafito [170]. A 43° y 44,5° aparecen dos picos que se pueden asignar a las reflexiones de (100) y (101) respectivamente. Los picos de menor intensidad que aparecen entre los planos cristalográficos (002) y (100) corresponden a otros planos cristalinos del grafito de menor importancia. En el espectro de DRX también se observan los picos procedentes del catalizador de Ni, a 44,2°, 51,8° y 63°, con estructura cúbica centrada en las caras.

En la figura 5.2c se muestra el difractograma de rayos X de las nanopartículas de alúmina, donde se observa que tienen una estructura tipo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corindon) y los picos estrechos muestran una estructura muy cristalina. Esto significa el colapso de la estructura

porosa, característica de fases a baja temperatura y que conlleva una disminución de la superficie específica [171].

5.1.1.3. Análisis termogravimétrico diferencial (ATD-TG)

Se han realizado medidas de ATD-TG de los Iriodines, las NFC y las nanopartículas de alúmina realizados entre (25-800)°C en aire, siendo éste el rango de temperaturas en el que se trabaja para densificar los recubrimientos obtenidos por el método sol-gel.

En el caso de los Iriodines, en este rango de temperaturas, no se observan cambios significativos de energía ni de peso. Se puede apreciar una pequeña ganancia de peso del 0.3 % que podría deberse a la reoxidación de algunos de los óxidos presentes en el recubrimiento de los Iriodines, como vimos en el difractograma de rayos X, y que coincidiría con un débil pico endotérmico que aparece alrededor de ~200°C [172,173]. Un pico ancho exotérmico entorno a ~658°C puede deberse a un cambio de estructura de anatasa a rutilo del óxido de Titanio que se puede ocurrir entre 400-1000°C [174,175]. La descomposición de la mica presente en los Iriodines ocurre a temperaturas mayores de 750°C por lo que no se observará ningún efecto asociado a ella en el rango de temperaturas estudiado, motivo por el cual no se presentan sus curvas de ATD-TG en esta memoria.

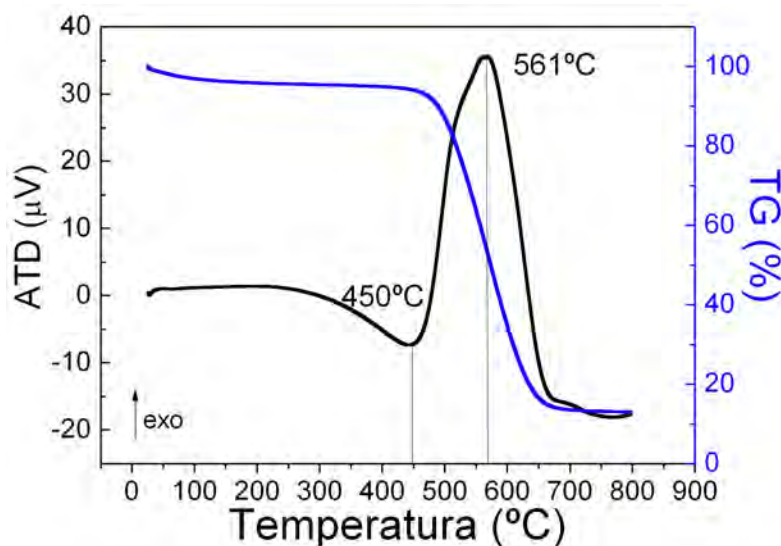


Figura 5.3: Análisis termogravimétrico de Nanofibras de Carbono.

En lo que se refiere a las NFC, en la figura 5.3 se observa una pérdida de peso del

$\sim 4.7\%$ entre la temperatura de inicio y $\sim 350^\circ\text{C}$ asociada a una banda ancha exotérmica que corresponde a la pérdida de la humedad adsorbida por la muestra a las temperaturas más bajas, y a la degradación de la estructura gráfica del material a partir de los 100°C [111, 176, 177]. Alrededor de 450°C las NFC comienzan a degradarse mediante una combustión exotérmica del carbono gráfico que alcanza su máximo a $\sim 561^\circ\text{C}$. En este proceso se pierde un 82.1% del peso de las nanofibras de carbono. La pérdida de peso que se produce a partir 680°C se debe a los restos de catalizador presentes en las nanofibras (Níquel y compuestos sulfurados que han sido añadidos para una mejor eficacia del catalizador).

Mediante el ATD-TG realizado a las nanopartículas de alúmina se observó que, en el rango de temperaturas estudiado, no se produce la degradación de las mismas ya que la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene el punto de fusión a temperaturas mucho más elevadas. Por lo tanto sólo se produce una pequeña pérdida de peso de 0.32% hasta los 300°C debido a la pérdida de agua adsorbida y a impurezas, y de 0.35% desde 300°C hasta 795°C , asociado con la deshidratación de la α -alúmina mediante un proceso endotérmico [178]. Por este motivo, el análisis de ATD-TG de las nanopartículas de alúmina tampoco se presenta en esta memoria.

5.1.1.4. Tamaño de partícula

Se ha medido el tamaño de partícula de los tres tipos de materiales, sin embargo, en este caso, esta técnica no proporciona medidas muy fiables puesto que las NFC y los Iriodines tienen una dimensión en la escala micrométrica, lo que va a aumentar el tamaño promedio de partícula, aunque la dimensión nanométrica sea adecuada para su posterior incorporación en la matriz de sílice. En el caso de las nanopartículas de alúmina el tamaño de partícula nos dará en realidad el tamaño del aglomerado. No obstante, se realizará esta medida con los materiales de partida antes y después de dispersarlos a alta cizalla en etanol, secarlos y tamizarlos, pudiendo así comprobar de manera cualitativa el efecto que se obtiene con la dispersión de las partículas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en el proceso de secado del polvo dispersado se volverá a producir una aglomeración significativa de las partículas, aumentando de nuevo su tamaño aparente. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 5.1.

Los valores de tamaño de partícula muestran que los Iriodines no varían mucho su

	Tamaño de partícula sin dispersar (μm)	Tamaño de partícula tras dispersar (μm)
Iriodines	21.6	20.7
Nanofibras de Carbono	179.9	19.8
Nanopartículas de Alúmina	0.75	0.35

Tabla 5.1: Valores d_{50} de tamaño de partícula para los tres tipos de partículas de baja dimensionalidad antes y después de dispersarlos a alta cizalla obtenidos mediante el método de Fraunhofer.

tamaño después de ser dispersados, por lo que, aunque algunas láminas se rompan, el tamaño medio no disminuye en gran medida. En el caso de las NFC sí se produce una gran diferencia del tamaño de partícula, reduciéndose un orden de magnitud tras la dispersión. Esta disminución se debe a dos efectos: la desaglomeración de las nanofibras y la rotura de la dimensión longitudinal de las mismas. Aún así, las nanofibras siguen formando aglomerados pero de tamaño más reducido. En el caso de las nanopartículas de alúmina se observa que el tamaño inicial de los aglomerados es $0.75\mu\text{m}$ y que estos se reducen a la mitad cuando se dispersan en etanol. Además, al dispersar las nanopartículas se observa que el tamaño de partícula pasa de ser bimodal a tener un sólo modo, es decir, se obtienen aglomerados de menor tamaño y más homogéneos.

5.1.2. Introducción y caracterización de partículas de baja dimensionalidad con diferentes morfologías en la matriz de sílice

Una vez dispersadas las partículas con su correspondiente disminución de tamaño, se procedió a incorporarlas en la matriz de sílice. Las partículas se añadieron al sol en la primera etapa con el etanol donde han sido dispersadas en un único paso. Posteriormente, se añadió el precursor de sílice, el agua y el catalizador (HCl). El sol se deja agitar durante tres horas y se deposita por el método de spray asistido por aire sobre los sustratos sanitarios. Finalmente los recubrimientos fueron tratados térmicamente a diferentes temperaturas y tiempos. Dependiendo de la morfología de la partícula y su estado de aglomeración, su incorporación al recubrimiento será más o menos compleja debido a que aglomerados de mayor tamaño generarán mayores tensiones y además pueden llegar a superar el espesor

del recubrimiento. En la figura 5.4 se presenta una propuesta del esquema de acoplamiento de las partículas en la matriz de sílice.

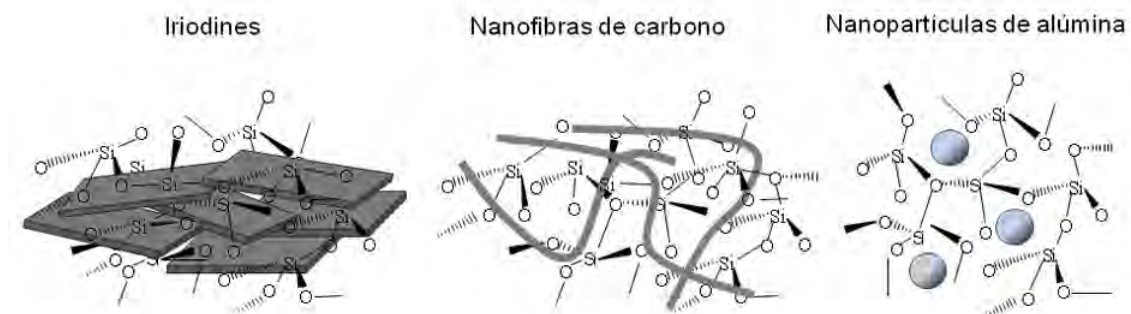


Figura 5.4: Propuesta del esquema de acoplamiento de las partículas de baja dimensionalidad con diferentes morfologías en la matriz de sílice.

Se espera que las nanopartículas de alúmina queden embebidas en la matriz de manera que toda su superficie esté en contacto con la sílice debido a su morfología esférica, comprimiéndola en todas direcciones, y por tanto, favoreciendo su buen anclaje. Asimismo, su naturaleza inorgánica favorece su buena interacción con la matriz de sílice que también tiene carácter inorgánico [85,90]. Sin embargo, los Iriodines, al tener una morfología laminar, se espera que queden apilados unos sobre otros formando diferentes ángulos, con la sílice actuando como agente de unión entre ellos, de manera que alcancen un equilibrio con mínima energía. Debido a la anisotropía de los Iriodines, será su dimensión más grande la que establezca un mayor contacto con la sílice de manera que, la matriz al densificar, tenderá a comprimir los Iriodines en esta dirección preferente, confiriéndole mayor estabilidad y mayor anclaje. Por último, las nanofibras de carbono formarán un enrejado en la matriz de sílice pudiendo, en ocasiones, formar aglomerados. Las NFC quedarán ancladas, aunque su morfología provocará una menor compresión por parte de la matriz, resultando en una unión más débil. Además, su naturaleza orgánica no favorece la interacción con la matriz inorgánica [86,122].

Dados los requerimientos técnicos y de calidad exigidos para la aplicación sobre una porcelana sanitaria se tiene que alcanzar un compromiso entre la mejora de las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos con los parámetros técnicos de la empresa. Por tanto, para el desarrollo de los recubrimientos y la elección de las concentraciones de cada

material se hizo un estudio de brillo y color de los recubrimientos preparados con diferentes concentraciones de las partículas de baja dimensionalidad. De esta manera, teniendo en cuenta los requerimientos de producto, se eligieron las concentraciones para las que se obtuvieron los mejores resultados.

Se prepararon recubrimientos con un 10 %, 20 %, 30 % y 50 % en peso de Iriodines frente a la sílice, y un 0.5 %, 1 %, 2 % y 5 % en peso de NFC y de nanopartículas de alúmina. La diferencia de un orden de magnitud entre las concentraciones de los iriodines y las NFC y nanopartículas de alúmina, se debe a la funcionalidad requerida, ya que los iriodines se añaden para producir un efecto estético en el recubrimiento, por lo que su concentración debe ser elevada, y sin embargo, las NFC y las nanopartículas de alúmina se añaden para mejorar las propiedades mecánicas del recubrimiento, por lo que su contenido será mucho menor y deberán cumplir los requisitos de brillo y blancura exigidos. Se utilizó una porcelana sanitaria sin recubrir como patrón de caracterización.

En la figura 5.5 se ven las curvas de brillo y tolerancia de los diferentes recubrimientos en función de la concentración de Iriodines (figura 5.5a), de las NFC (figura 5.5b) y de las nanopartículas de alúmina (figura 5.5c).

En la figura 5.5a se observa que al añadir Iriodines en el recubrimiento de sílice el brillo de la superficie aumenta hasta alcanzar un máximo para una concentración del 20 % en peso de Iriodines. Este incremento de brillo se debe al carácter iridiscente de los Iriodines correspondiente a los recubrimientos de óxidos metálicos, que crean reflexiones difusas en el material a diferentes longitudes de onda, produciendo el efecto visual. Sin embargo, cuando la concentración de Iriodines aumenta por encima de un máximo la rugosidad del recubrimiento aumenta produciéndose la inhibición de la luz reflejada, lo que provoca una nueva reducción del brillo. Hay que destacar que, en el caso de los Iriodines, interesa obtener un cambio de color muy apreciable en la porcelana sanitaria ya que tiene una funcionalidad estética. En la curva se observa que la tolerancia aumenta con la concentración de Iriodines, siendo para el 10 % en peso de $\Delta E \sim 15$, y llegando a valores de $\Delta E \sim 40$ para una concentración del 20 % en peso. Sin embargo, a partir de esta concentración la curva de tolerancia comienza a saturarse haciéndose casi constante para concentraciones mayores. Por tanto, mediante estas dos curvas, se puede determinar que la concentración óptima de Iriodines en el recubrimiento es de un 20 % en peso.

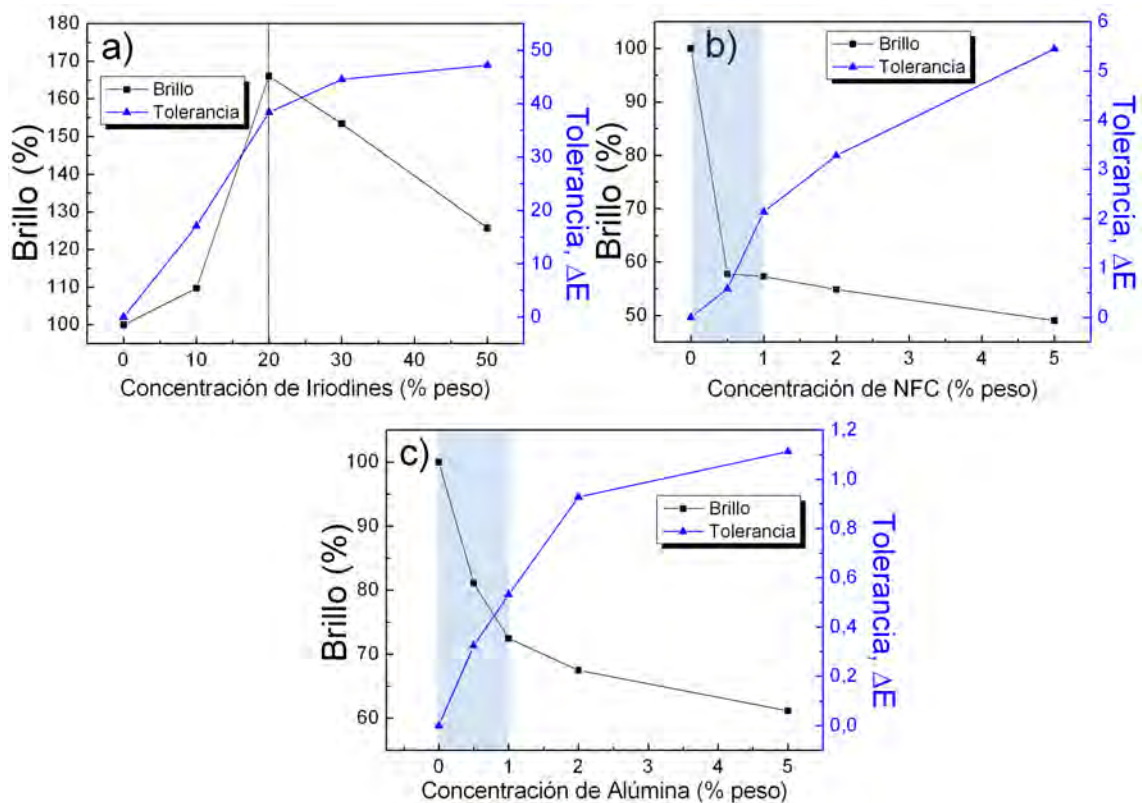


Figura 5.5: Valores de brillo y la tolerancia de color en función de las diferentes concentraciones de a) Iridines, b) NFC y c) nanopartículas de alúmina en la matriz de sílice.

Se ha estimado que la pérdida de brillo de los esmaltes sanitarios recubiertos con sílice no deben superar 30 % para que no sea apreciable por el ojo humano. En el caso de las nanofibras de carbono (figura 5.5b), se observa que se produce una disminución brusca del brillo al introducir las NFC en el recubrimiento, superando el 30 % y se vuelve más gradual al aumentar su concentración. Este efecto se produce por la absorción de luz de las NFC debido a su característico color negro, que ya para bajas concentraciones producen un efecto notable. Por tanto, las NFC no cumplen los requisitos de brillo exigidos en la normativa. La tolerancia de color es $\Delta E \geq 2$ para concentraciones por encima del 1 % en peso, por lo que ya no serán aptas para su uso en recubrimientos de sanitarios, ya que su funcionalidad es mejorar la resistencia a la abrasión del mismo sin producir efectos visuales negativos. Por tanto, la concentración de NFC en el recubrimiento de sílice debe estar comprendida entre 0.5-1 % en peso, a pesar de que no se cumplan los requerimientos

de brillo. Como se verá más adelante, los ensayos de resistencia de los recubrimientos serán los que determinen la concentración óptima de las NFC.

En la figura 5.5c se observa que el brillo de los recubrimientos disminuye un 20 % al introducir una concentración del 0.5 % en peso de nanopartículas de alúmina, y un 27 % cuando la concentración aumenta al 1 % en peso, encontrándose en el límite de los requerimientos. Esta disminución de brillo está asociada a una mayor dispersión de la luz debido al aumento de rugosidad superficial provocado por las nanopartículas de alúmina. La tolerancia de color para todo el rango estudiado de concentraciones de nanopartículas de alúmina es $\Delta E \leq 1$, por lo que la diferencia de color no es apreciable por el ojo humano, cumpliendo la normativa establecida. Por tanto, en este caso será el brillo el que determine el rango de concentraciones admitido en el recubrimiento, que se encontrará entre el 0.5-1 % en peso de nanopartículas de alúmina. Sin embargo, y al igual que en el caso de las NFC, serán los ensayos de resistencia de los recubrimientos los que determinen la concentración óptima de las nanopartículas.

En la figura 5.6 se muestran las micrografías MEB de las partículas con diferentes morfologías introducidas en la matriz de sílice y tratadas térmicamente a 500°C 1hora. En la figura 5.6a se observa el recubrimiento de sílice con un 20 % en peso de Iriodines, donde es posible comprobar cómo algunos de ellos han reducido su tamaño durante la dispersión y que los Iriodines quedan recubiertos por la sílice gracias a su dimensión en la escala nanométrica produciendo la buena adhesión y anclaje al sustrato. En la figura 5.6b se presenta la micrografía del recubrimiento de sílice con una concentración del 1 % en peso de NFC, donde se observa que éstas se encuentran bien dispersas en la matriz de sílice presentándose de forma aislada sin formar grandes aglomerados, lo que favorece su buena incorporación al recubrimiento. También se observa una reducción de la longitud de las NFC, que no superan las 5 μm de largo. En la figura 5.6c se observa la micrografía MEB del 1 % en peso de nanopartículas de alúmina en la matriz de sílice donde también se observa una buena dispersión de las mismas y su correcta incorporación dentro de la matriz. En todas las micrografías se pueden observar las partículas de zircón pertenecientes al esmalte sanitario.

Sin embargo, la introducción de estas partículas de baja dimensionalidad puede provocar defectos locales en el recubrimiento, que serán puntos favorables para la degradación

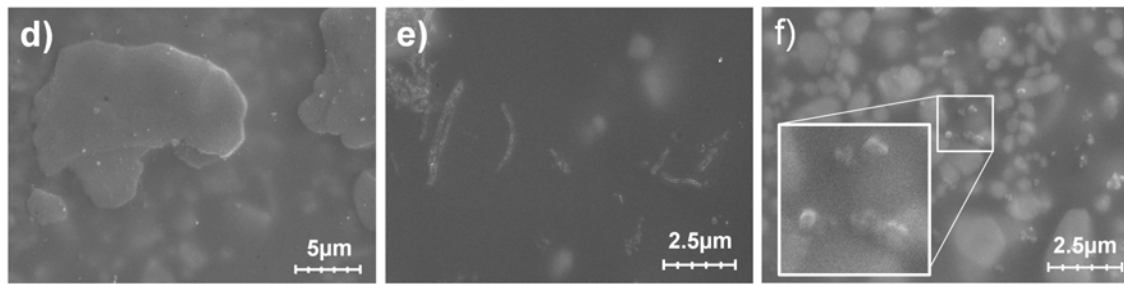


Figura 5.6: Micrografías MEB de a) los Iridines, b) las nanofibras de Carbono y c) las nanopartículas de alúmina incorporadas en el recubrimiento de sílice.

del mismo. En el caso de los Iridines puede ocurrir que debido a la distribución de las partículas laminares, algunas sobresalgan del recubrimiento aumentando su rugosidad superficial (figura 5.7a) y convirtiéndose en puntos preferentes para que el recubrimiento pueda ser arrancado produciendo su deterioro.

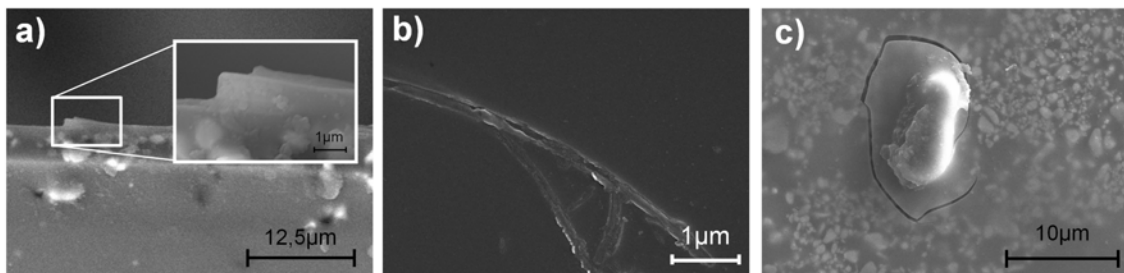


Figura 5.7: Micrografías MEB de los defectos producidos en recubrimientos de sílice con a) Iridines, b) nanofibras de Carbono y c) nanopartículas de alúmina.

En el caso de las NFC el tratamiento térmico a 500°C puede producir la degradación de las nanofibras de acuerdo con el análisis de ATD-TG, ya que a estas temperaturas ya han comenzado a oxidarse las NFC pudiendo producirse su volatilización, dejando un espacio libre en la matriz de sílice donde anteriormente se encontraba la nanofibra, creando un defecto de superficie (figura 5.7b). Las nanopartículas de alúmina pueden formar grandes aglomerados que produzcan tensiones a su alrededor creando grietas en el recubrimiento (figura 5.7c).

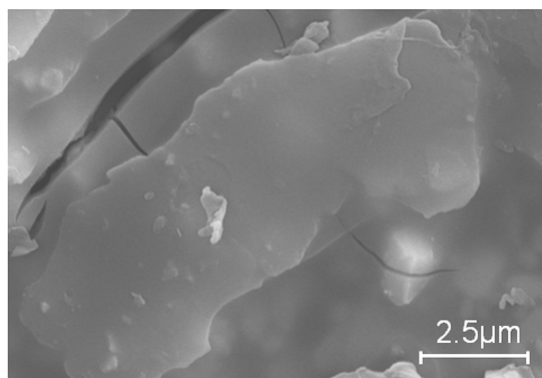


Figura 5.8: Micrografías MEB del recubrimiento de sílice con un 20 % en peso de Iriodines tratado térmicamente a 500°C 1h.

No obstante, se ha observado (figura 5.8) que la presencia de los Iriodines puede evitar la propagación de grietas reforzando el material y mejorando sus propiedades mecánicas.

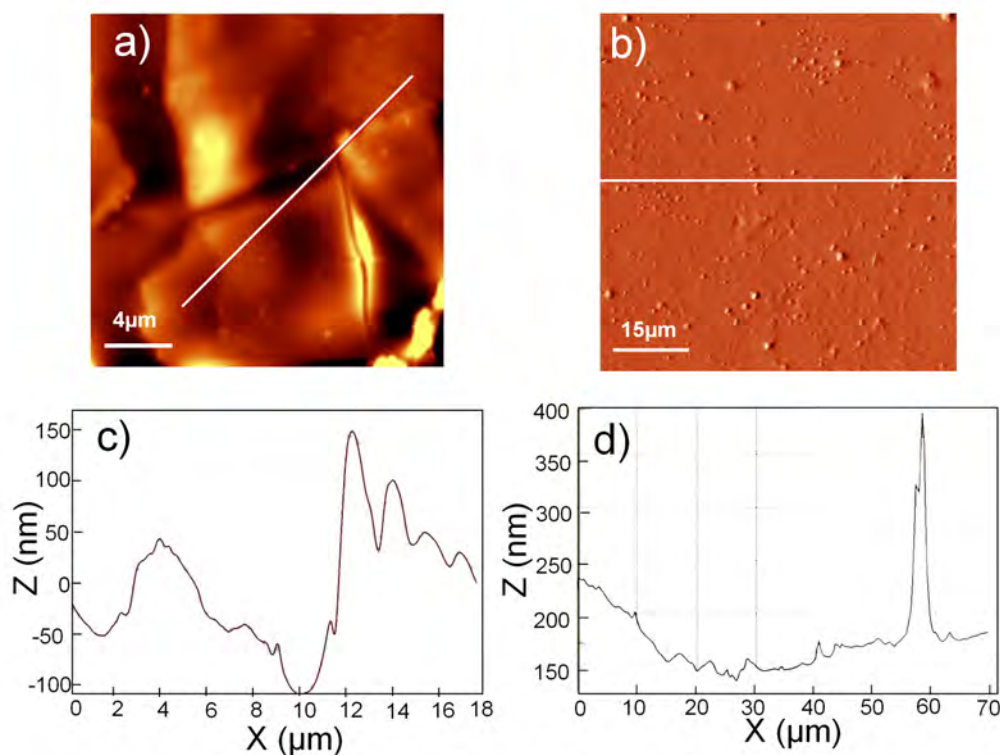


Figura 5.9: Imágenes de topografía obtenidas por AFM de los recubrimientos de a) sílice con un 20 % en peso de Iriodines y b) sílice con un 1 % en peso de nanofibras de carbono tratados térmicamente a 500°C 1h, y c) y d) sus perfiles de rugosidad respectivamente.

En la figura 5.9 se pueden ver las imágenes de topografía obtenidas por AFM de los recubrimientos de sílice con un 20 % en peso de Iriodines (figura 5.9a) y de sílice con un 1 % en peso de nanopartículas de alúmina (figura 5.9b) y sus respectivos perfiles de rugosidad (figuras 5.9c y d respectivamente). Se observa que los Iriodines están recubiertos por la sílice no superando los $\sim 70\text{nm}$ de altura, aunque en algunas zonas pueden aparecer grietas produciéndose una elevación del recubrimiento como se observa en el perfil de rugosidad. En el caso de las nanopartículas de alúmina se observa una distribución homogénea de las nanopartículas con rugosidades menores de $\sim 50\text{nm}$ excepto en aquellas zonas donde aparece un aglomerado de las nanopartículas de alúmina que se puede elevar hasta 400nm de altura.

5.1.3. Estudios de resistencia de los recubrimientos a la abrasión y a los agentes químicos

Las especificaciones técnicas exigidas a los recubrimientos funcionales desarrollados fueron establecidas por la empresa tal y como se indicó en el capítulo 2.

En la tabla 5.2 se recoge el listado de los recubrimientos preparados con los diferentes aditivos donde se define su nomenclatura, el método de deposición y el tratamiento térmico de cada una de ellas. Los ensayos de resistencia se harán sobre todos estos recubrimientos pudiendo así determinar con qué técnica, tratamiento y aditivo se obtienen los mejores resultados de resistencia.

En la figura 5.10 se muestran los resultados de los ensayos de resistencia de todas las muestras preparadas, desglosadas en los ensayos de resistencia a la abrasión y a los agentes químicos. En este diagrama se presentan, entre otros, los recubrimientos de sílice tratados térmicamente a diferentes temperaturas, donde se observa que el recubrimientos tratados térmicamente a 60°C durante 72h tiene muy poca resistencia a la abrasión. Un aumento de la temperatura del tratamiento térmico provoca una mayor consolidación del recubrimiento lo que se traduce a su vez en una mayor resistencia a la abrasión. Este efecto de endurecimiento con la temperatura se debe a la densificación de la red de sílice que, como vimos en el ATD-TG, alcanza la policondensación a 370°C , y a 500°C se produce un aumento de la densificación del material haciéndolo más resistente debido a que se generan más enlaces y disminuye en gran medida la porosidad, que son defectos susceptibles

Nombre de la muestra	Descripción de la muestra	Tratamiento térmico
Sílice	Sílice	60°C 72h 250°C 3h 500°C 1h
SAL0,5	Sílice + 0.5 % peso de nanopartículas de alúmina	250°C 3h
SAL1	Sílice + 1 % peso de nanopartículas de alúmina	60°C 72h 150°C 3h 250°C 3h
SIR20	Sílice + 20 % peso de Iriodin	250°C 5h 500°C 1h
SNFC1	Sílice + 1 % peso de NFC	250°C 5h
SIR+NFC1	Sílice + 20 % peso de Iriodin + 1 % peso de NFC	500°C 1h
SIR+SAL1	Sílice + 20 % peso de Iriodin + 1 % peso de alúmina	500°C 1h
SIR+SAL1+NFC1	Sílice + 20 % peso de Iriodin + 1 % peso de NFC + 1 % peso de nanopartículas alúmina	500°C 1h

Tabla 5.2: Muestras preparadas para los ensayos de desgaste

al ataque. Esta misma tendencia se puede observar en los ensayos de resistencia a los agentes químicos que muestran un menor deterioro de los recubrimientos al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. Sin embargo, la mejora de la resistencia a los agentes químicos con la temperatura no es tan acusado como en el caso de la abrasión, ya que la sílice tiene un carácter inerte que ya a bajas temperaturas favorece su anclaje debido a su naturaleza inorgánica. Este efecto también puede explicarse con la densificación de la

sílice, ya que una mayor densificación se traduce en enlaces más fuertes y por tanto más difíciles de romper mediante métodos químicos y también en una menor porosidad que evitaría la propagación de los efectos de los agentes químicos. En definitiva se obtiene que los recubrimientos tratados térmicamente a 500°C 1h tendrán mayor resistencia al desgaste (resistencia a la abrasión y a los químicos). Por tanto, se elige el recubrimiento de sílice tratado térmicamente a 500°C 1h como patrón a partir del cual se compararán el resto de recubrimientos. Esto es, se define la resistencia de estos recubrimientos como el 100 %.

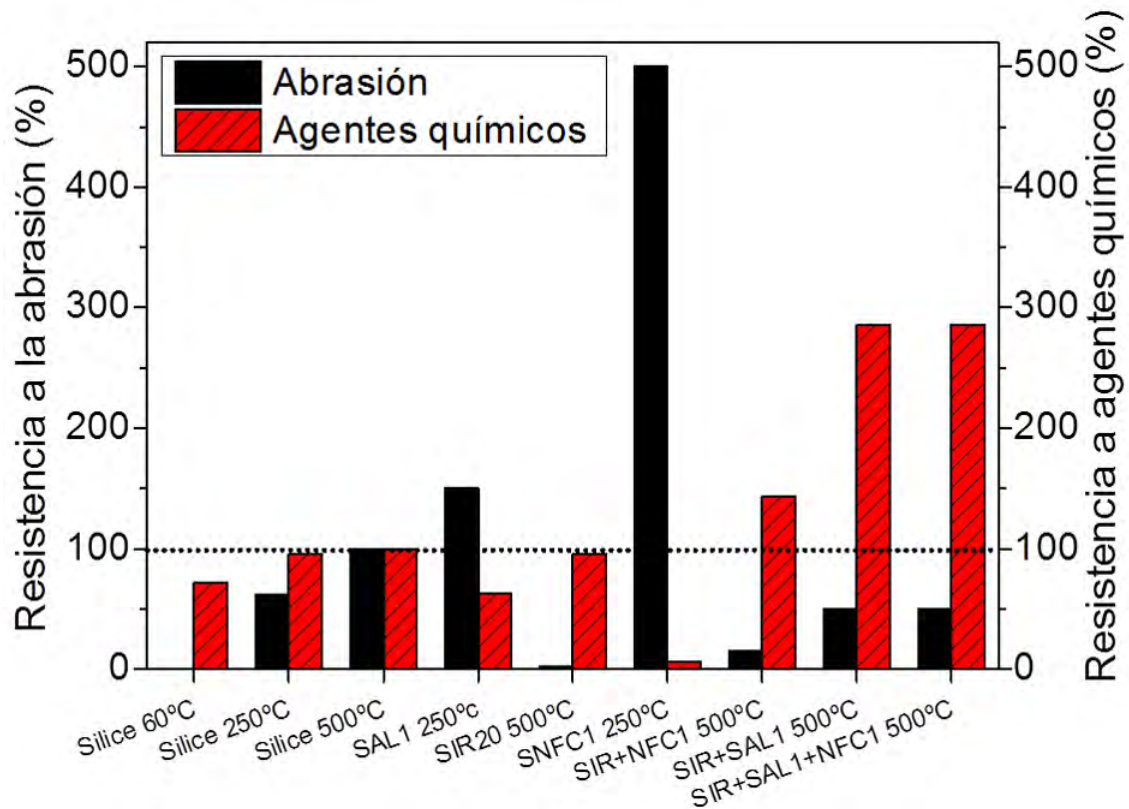


Figura 5.10: Resistencia a la abrasión y a los agentes químicos para los recubrimientos preparados.

En la figura 5.10 también se observan los resultados de los ensayos de abrasión y agentes químicos realizados para el recubrimiento con un 1 % en peso de nanopartículas de alúmina tratado a 250°C 3h, ya que como se vio en la sección anterior, esta es la concentración máxima para la que se cumplen los requisitos de brillo y tolerancia perseguidos. Al introducir 0.5 % en peso de nanopartículas de alúmina, la resistencia a la abrasión y a los agentes químicos no varían significativamente en comparación con la sílice a la mis-

ma temperatura de tratamiento, por lo que no se incluye en el diagrama de barras. Sin embargo, la resistencia a los agentes químicos de los recubrimientos de sílice con 1 % en peso de nanopartículas de alúmina disminuye respecto al recubrimiento de sílice debido a la posible creación de aglomerados que produzcan defectos y favorezcan la propagación de los efectos de los agentes químicos en el recubrimiento. Sin embargo, la resistencia a la abrasión aumenta considerablemente en estos recubrimientos. Esta mejora en la resistencia a la abrasión se debe a la distribución homogénea de las nanopartículas que minimiza las tensiones y mejora las propiedades mecánicas del recubrimiento debido a su dureza, aumentando la resistencia a la abrasión más de un 50 % con respecto al recubrimiento de sílice. Por tanto, la concentración óptima de nanopartículas de alúmina en el recubrimiento de sílice es de un 1 % en peso.

Se hizo el mismo estudio con las NFC, y se obtuvieron resultados similares, esto es, la resistencia a la abrasión para recubrimientos con 0.5 % en peso de NFC no presentaban mejoras significativas, aunque tampoco se producía ningún empeoramiento. Sin embargo, al aumentar la concentración hasta un 1 % en peso se obtiene un aumento muy importante de la resistencia a la abrasión, superando al obtenido con las nanopartículas de alúmina, debido a su carácter lubricante, alcanzando valores hasta 500 % mayores que la sílice tratada térmicamente a 500°C 1h, tal y como se observa en la figura 5.10. Por tanto, en este caso también se determina que la concentración óptima de NFC en el recubrimiento es de 1 % en peso. No obstante, las NFC comienzan a deteriorarse a 450°C, como se analizó mediante ATD-TG, por lo que a 500°C los recubrimientos presentan peores propiedades mecánicas que a 250°C.

En la figura 5.10 se observa que al introducir los Iriodines la resistencia a la abrasión disminuye en gran medida, mientras que la resistencia a los químicos se mantiene más o menos constante. Ésto se debe a que la morfología de los Iriodines puede provocar rugosidades e imperfecciones en la superficie del recubrimiento que puede traducirse en su degradación, como se analizó en la sección anterior.

Habiendo quedado demostrada la mejora de la resistencia a la abrasión al añadir un 1 % en peso de nanopartículas de alúmina o 1 % en peso de NFC, se introduce en el recubrimiento de sílice que contiene un 20 % en peso de Iriodines, un 1 % en peso de nanopartículas de alúmina o un 1 % en peso de NFC. Se observa que en ambos casos

aumentan tanto la resistencia a la abrasión como la resistencia a los agentes químicos, siendo más apreciable esta mejora en el recubrimiento con nanopartículas de alúmina. Esta diferencia entre los dos aditivos se debe al tratamiento térmico, ya que a 500°C las NFC no resultan tan efectivas como las nanopartículas de alúmina debido a su degradación térmica. Se añaden también al recubrimiento de sílice con Iriodines las NFC y las nanopartículas de alúmina conjuntamente en una proporción del 1 % en peso cada una, y se observa que se obtienen los mismos resultados que para el recubrimiento que sólo contiene un 1 % en peso de nanopartículas de alúmina, por lo que se concluye que la adición de NFC a los recubrimientos tratados térmicamente a 500°C no proporcionan mejoras apreciables comparado con los recubrimientos que contienen únicamente nanopartículas de alúmina, debido a la degradación de las NFC a estas temperaturas.

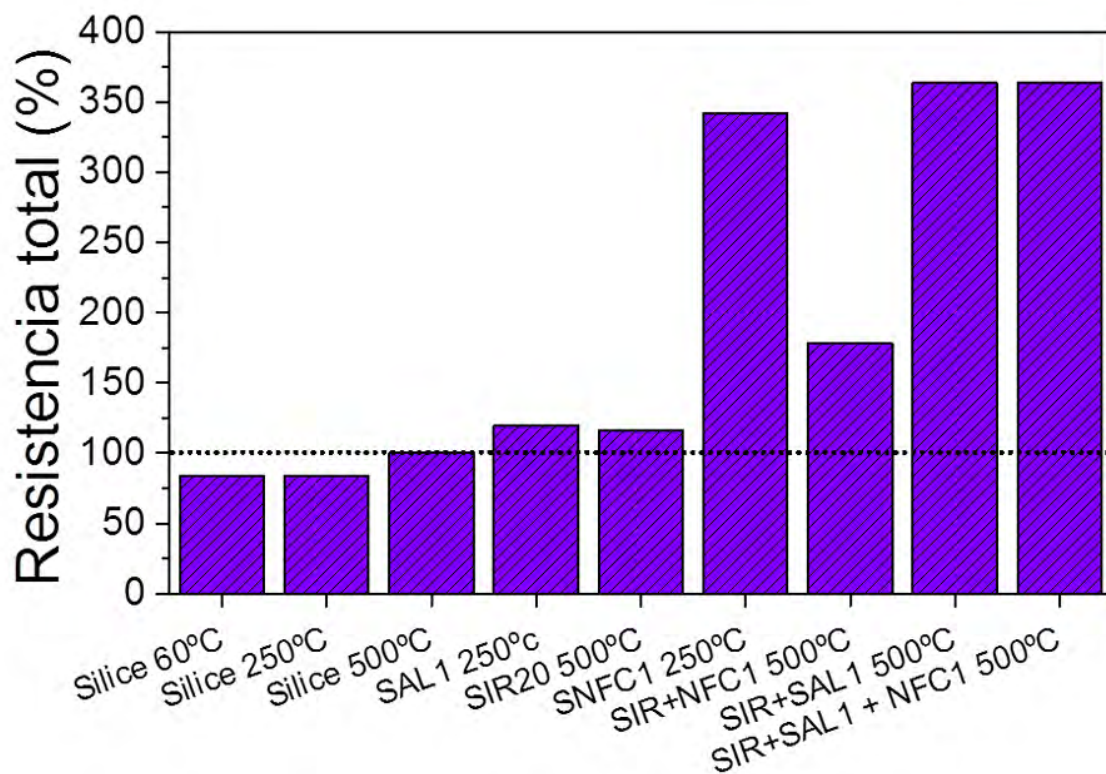


Figura 5.11: Resistencia total al desgaste para los recubrimientos preparados.

Por tanto, para establecer la composición del recubrimiento para la que se obtienen los mejores resultados de resistencia total al desgaste, es decir, la suma de los ensayos

realizados para determinar la resistencia a los agentes químicos y a la abrasión, se observa la figura 5.11.

Se debe recordar que se ha asignado el valor del 100 % de resistencia total al desgaste al recubrimiento de sílice tratado térmicamente a 500°C 1h, y los demás recubrimientos se clasifican en función de estos resultados. Se obtiene que, como ya se anticipaba en la figura anterior, los recubrimientos más resistentes son aquellos que contienen sílice con un 20 % de Iriodines y un 1 % de nanopartículas de alúmina tratados térmicamente a 500°C 1h con una aumento de casi el 400 % con respecto a la sílice tratada a la misma temperatura, y también cuando a la composición anterior se le añade un 1 % de NFC y se densifica a temperaturas más bajas de manera que las NFC no se degraden, mejorando así la resistencia.

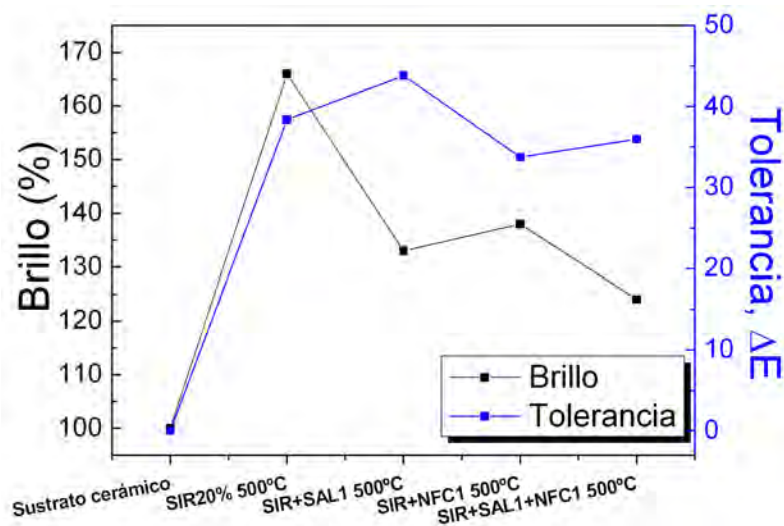


Figura 5.12: Valores de brillo y de tolerancia de color del sustrato cerámico utilizado como patrón y de los recubrimientos de sílice con una concentración de 20 % en peso de Iriodines, con un 20 % en peso de Iriodines y un 1 % en peso de nanopartículas de alúmina, con un 20 % en peso de Iriodines y un 1 % en peso de NFC y con una concentración de 20 % en peso de Iriodines, un 1 % en peso de nanopartículas de alúmina y un 1 % en peso de NFC tratados térmicamente a 500°C 1h.

En la figura 5.12 se muestran los valores de brillo y tolerancia de color para el sustrato cerámico utilizado de patrón y los recubrimientos de sílice con una concentración de 20 % en peso de Iriodines, con un 20 % en peso de Iriodines y un 1 % en peso de nanopartículas de alúmina, con una concentración de 20 % en peso de Iriodines y un 1 % en peso de NFC

y con una concentración de 20 % en peso de Iriodines, un 1 % en peso de nanopartículas de alúmina y un 1 % en peso de NFC tratados térmicamente a 500°C 1h. En la gráfica se observa que todos los recubrimientos poseen un brillo mayor que el sustrato cerámico de partida debido al contenido de Iriodines que proporciona un brillo inusual. Sin embargo, al introducir los diferentes tipos de partículas (nanopartículas de alúmina y NFC) el brillo disminuye, siendo esta disminución más significativa para los recubrimientos que poseen nanopartículas de alúmina y NFC. La tolerancia de color aumenta en el recubrimiento con el 20 % en peso de Iriodines y un 1 % en peso de nanopartículas de alúmina con respecto al recubrimiento que sólo contiene Iriodines, pero disminuye en los demás recubrimientos debido a la presencia de NFC que al deteriorarse con la temperatura produce una volatilización del aditivo disminuyendo el color de forma general en el recubrimiento. No obstante, como se puede observar, los recubrimientos compuestos por la combinación de las diferentes partículas de baja dimensionalidad cumplen los requisitos de brillo y tolerancia de color exigidos por las normativas.

A continuación se presentan imágenes obtenidas mediante AFM de los algunos recubrimientos que han resultado atacadas al realizarle los ensayos de resistencia a los agentes químicos.

En la figura 5.13 se muestran las imágenes de topografía del recubrimiento de sílice obtenido por el proceso sol-gel previo al ataque (figura 5.13a), tras el ataque con agua hirviendo durante 24 horas (figura 5.13b) y tras el ataque con NaOH durante 30 minutos (figura 5.13c). Asimismo, se muestran los perfiles de rugosidad de los recubrimientos realizados sobre la línea negra que se observa en las imágenes de topografía (figuras 5.13d, e y f respectivamente). En el recubrimiento previo al ataque se observan algunas rayas que atraviesan la imágenes. Estas imperfecciones se han podido producir por la manipulación de la muestra antes del ensayo. En las imágenes del recubrimiento atacado se observa cómo el recubrimiento ha sido levantado o degradado por el agente químico creando zonas presentes para que se propague el efecto de degradación. Estas zonas suelen estar localizadas en puntos del recubrimiento donde las partículas de zircón sobresalen produciendo defectos en la superficie.

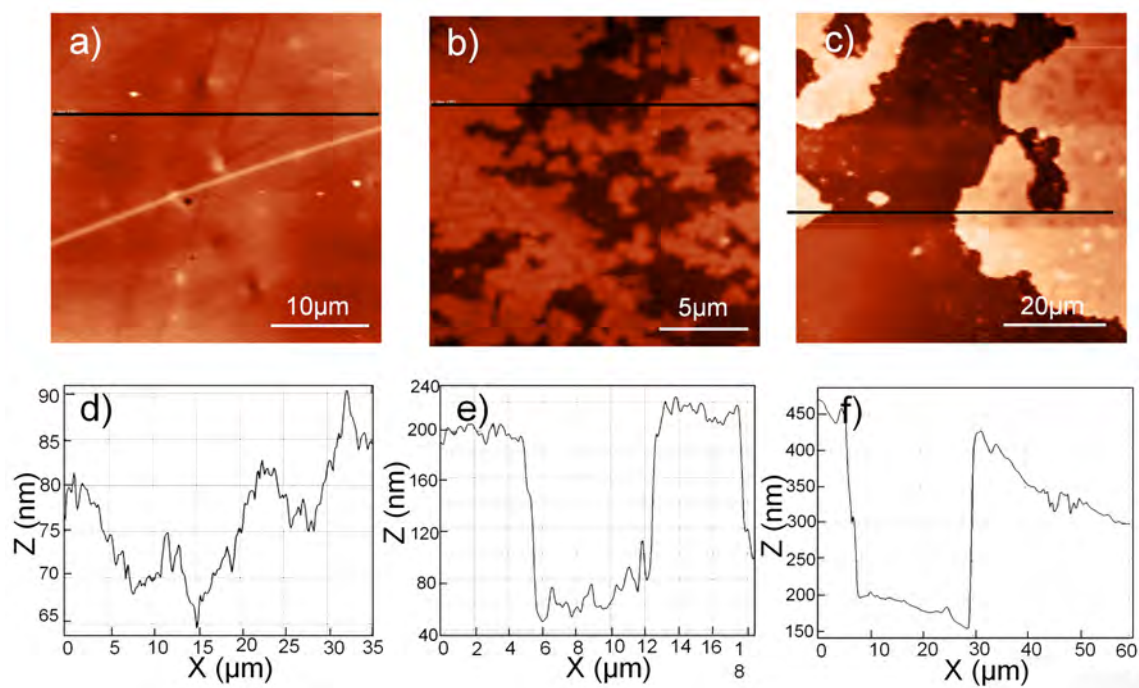


Figura 5.13: Imágenes de topografía del recubrimiento de sílice obtenido por el proceso sol-gel a) previo al ataque, b) tras el ataque con agua hirviendo durante 24 horas y c) tras el ataque con NaOH durante 30 minutos; y d), e) y f) perfiles de rugosidad a lo largo de las líneas que se observan en las imágenes de topografía, respectivamente.

En la figura 5.14 se observan las imágenes de topografía mediante AFM (figuras 5.14a y b) y de MEB (figura 5.14c) del recubrimientos de sílice con un 1 % en peso de nanopartículas de alúmina tratado térmicamente a 200°C 4horas antes (figura 5.14a) y después de atacarlo químicamente con el lavado con acetona (figuras 5.14b y c).

En el recubrimiento antes del ataque químico se observan las nanopartículas de alúmina bien distribuidas a lo largo de recubrimiento, con rugosidades que no superan los $\sim 50\text{nm}$ excepto en las zonas donde se forma algún aglomerado. Sin embargo, cuando se produce el ataque químico mediante la acetona se puede observar cómo aparecen zonas degradadas donde se levanta el recubrimiento creando defectos de superficie. Estas zonas tienen rugosidades de hasta $\sim 80\text{nm}$. Asimismo se puede observar cómo gran parte de las nanopartículas de alúmina han sido eliminadas del recubrimiento al realizar la limpieza con acetona. En la micrografía MEB se muestra un defecto en superficie creado por el ataque químico.

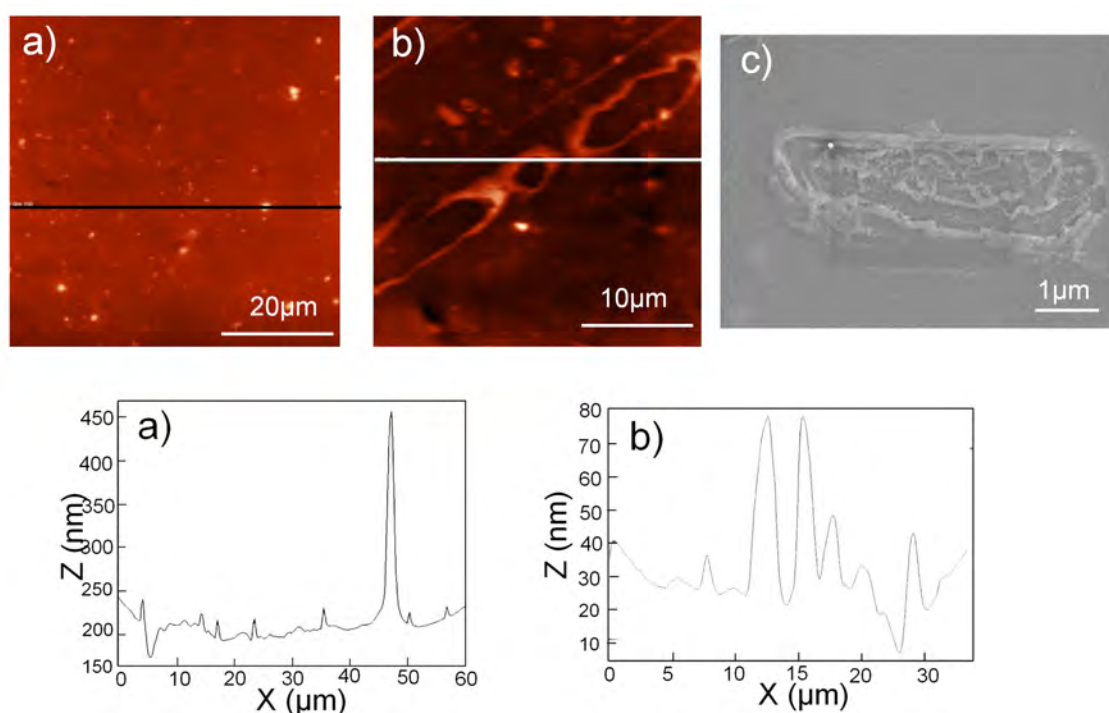


Figura 5.14: Imágenes de topografía mediante AFM del recubrimiento de sílice con un 1 % en peso de nanopartículas de alúmina tratado térmicamente a 200°C 4horas a) previo al ataque, b) tras el ataque con limpieza en acetona y c) micrografía MEB del recubrimiento tras el mismo ataque; y d) y e) perfiles de rugosidad a lo largo de las líneas que se observan en las imágenes de topografía, respectivamente.

5.2. Otras funcionalidades

Se han desarrollado recubrimientos sensibles al entorno con diferentes tipos de funcionalidades. Estas funcionalidades se pueden separar en dos grandes grupos: *funcionalidades pasivas*, que inciden cambios sobre las características superficiales de los esmaltes sanitarios a través de nuevas interfases consiguiendo cambios en la nano-rugosidad, en el brillo, color, etc; *funcionalidades activas* en las que debido al carácter intrínseco de los aditivos añadidos se produce un cambio en las propiedades anteriormente citadas en función de cambios en las condiciones externas, como son los indicadores de pH, efectos de fluorescencia... A continuación se enumerarán de forma no exhaustiva cada una de las funcionalidades desarrolladas en cada grupo.

Funcionalidades Pasivas:

- Resistencia a la abrasión: Como ya se explicó en la sección anterior, la resistencia a la abrasión de los recubrimientos se puede mejorar mediante la adición en la matriz de sílice del 1 % en peso de nanopartículas de alúmina o de nanofibras de carbono, o en algunos casos, una combinación de ambas, consiguiendo así una mejora de hasta un 400 % en la resistencia al desgaste de los recubrimientos.
- Brillo-color: También vimos que para dotar de una funcionalidad estética a los esmaltes sanitarios, aportándoles un brillo y color inusuales, se utilizan Iriodines que aportan un aspecto metalizado y diferentes colores. Estas muestras combinadas con la incorporación de las nanoestructuras mencionadas anteriormente, proporcionan recubrimientos con características visuales inusuales y además con una gran resistencia al desgaste. En la figura 5.15 se pueden ver algunos ejemplos de estos recubrimientos sobre esmaltes sanitarios.



Figura 5.15: Imágenes de esmaltes sanitarios con recubrimientos basados en sílice e Iriodines

- Rugosidad superficial: Para modificar el grado de hidrofobicidad de los recubrimientos se ha variado su rugosidad superficial mediante la combinación del TEOS y otros precursores que contengan una cadena que no reacciona con el agua, como el hexadecil trimetoxisilano (HDTMS), convirtiendo el recubrimiento en hidrófobo. De esta manera se ha obtenido que el ángulo de mojado del esmalte sanitario varía desde

$(26,83 \pm 1,50)^\circ$ hasta $(98,85 \pm 6,76)^\circ$ cuando se recubre con el sol formado por esta mezcla de precursores, por lo que se consigue una mejora de hidrofobicidad del 76 %. En la figura 5.16 se puede observar la medida del ángulo de mojado para el esmalte sanitario sin recubrir y recubierto (figura 5.16a y b respectivamente).

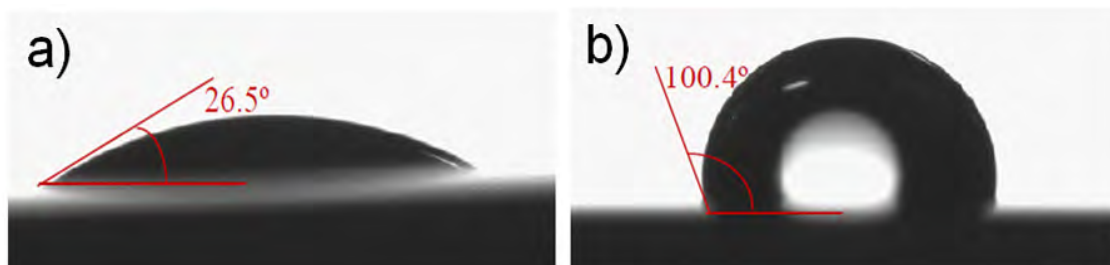


Figura 5.16: Imágenes de las medidas de ángulo de mojado para esmalte sanitario a) sin recubrir y b) recubierto.

- **Multicapas:** Es conocido que los recubrimientos obtenidos por el proceso sol-gel tienen la limitación del espesor, ya que al aumentar el grosor de las capas delgadas comienzan a aparecer grietas e imperfecciones durante el secado que pueden dar lugar al desprendimiento de la capa. Por tanto, para aumentar el espesor de los recubrimientos se realizaron sucesivas deposiciones tras un tratamiento térmico en cada paso para consolidar la capa y poder adherir la siguiente, y sinterizando todas las capas a una temperatura final de 500°C 1h. En la tabla 5.3 se observan los espesores del recubrimiento final tras la deposición de diferente número de capas.

Espesores (nm)			
1 Capa	2 Capas	3 Capas	4 Capas
344 ± 12	764 ± 32	1047 ± 25	1524 ± 52

Tabla 5.3: Espesor de los recubrimientos tras la deposición de diferente número de capas.

Funcionalidades Activas

- **Fluorescencia:** Se usó la Quinina ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$) como molécula fluorescente para obtener el efecto luminiscente en el recubrimiento, que emite en $\lambda_{em}=442\text{nm}$ cuando se le irradia con una longitud de onda de $\lambda_{exc}=365\text{nm}$ [179, 180]. Sin embargo, la

Quinina es una molécula orgánica y su temperatura de degradación es de $\sim 177^{\circ}\text{C}$, por lo que el tratamiento térmico del recubrimiento se debe hacer a temperaturas más bajas, lo que conlleva a un detrimento de las propiedades mecánicas del mismo. Se llevaron a cabo tratamientos de 80°C 24 horas, 110°C 5 horas y 150°C 5 horas, para determinar la temperatura a la cual la disminución de luminiscencia se hacía significativa. En la figura 5.17 se observan las imágenes de los esmaltes sanitarios con los recubrimientos de sílice-quinina tratados a las tres temperaturas, a la luz visible (figura 5.17a) y cuando se le irradia con luz ultravioleta (figura 5.17b). Como se puede observar, a la luz visible no se aprecia ninguna diferencia entre ellas ni con el esmalte sin recubrir. Al irradiar con luz ultravioleta se observa el efecto de fluorescencia de la molécula y no se aprecia ningún cambio en la intensidad al aumentar la temperatura del tratamiento térmico.

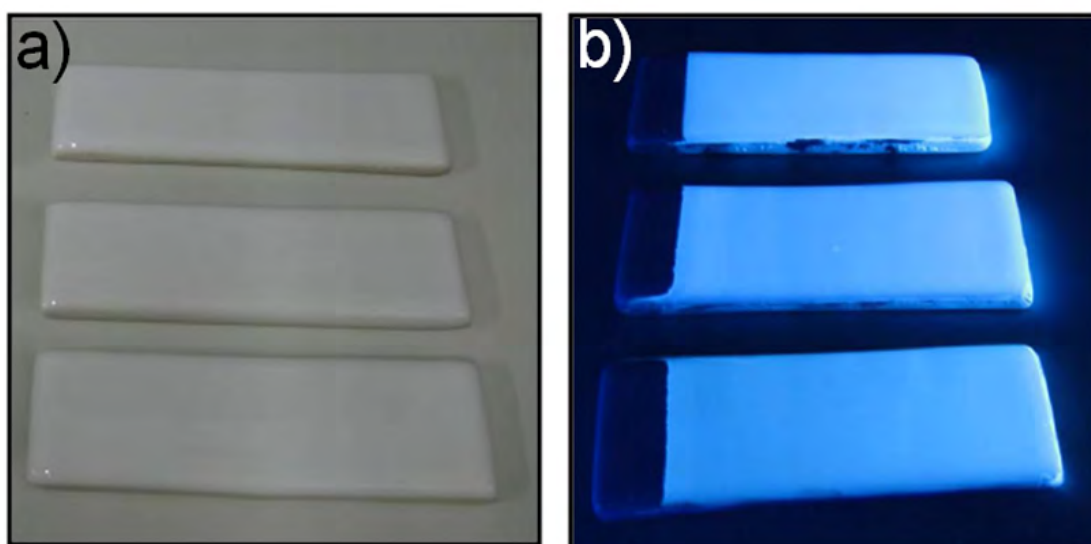


Figura 5.17: Imágenes de los esmaltes sanitarios con los recubrimientos de sílice-quinina tratados a 150°C 5h (arriba), 110°C 5h (en medio) y 80°C 24h (abajo) a) a la luz visible y b) cuando se le irradia con luz ultravioleta.

- Termocrómicos: Se trabajó con dos termocrómicos orgánicos comerciales: azul Chromazone y Rojo TH10, sin embargo no se obtuvieron resultados satisfactorios debido a que las partículas termocrómicas tienen un tamaño micrométrico, lo que imposibilita su incorporación en los recubrimientos de sílice, y no se pueden reducir de tamaño

porque se degradan con la molturación perdiendo su funcionalidad. Asimismo, el termocrómico se degrada con la presencia del ácido empleado en la preparación del sol (HCl) y con los disolventes polares (etanol). No aguantan temperaturas elevadas de sinterización ni largos tiempos de exposición a temperaturas $>50^{\circ}\text{C}$. Por tanto, esta funcionalidad no fue viable en este trabajo.

- **Bactericida:** Se utilizó el compuesto BactiBlock 101 S1.19 1 y 101 R1.43 de Nanobiomatter Industries, como agentes bactericidas compuestos por una arcilla (montmorillonita) organomodificada con plata. El funcionamiento bactericida se basa en la acción de la plata que interacciona con componentes esenciales de la membrana celular microbiana, alterando sus propiedades e impidiendo la entrada de nutrientes, lo que acaba provocando la pérdida de componentes celulares o evitando la replicación del material genético. Estas partículas bactericidas fueron incorporadas al composite de sílice con Iriodines al 20 % en peso y 1 % en peso de nanopartículas de alúmina, en diferentes proporciones (1 %, 5 %, 10 % y 20 % en peso) y fueron tratados térmicamente a 500°C 1h, y se analizaron según el estándar JIS Z 2801 (revisada en 2006). También se prepararon recubrimientos sin el agente bactericida para usar como blanco. Los microorganismos sobre los que se llevaron a cabo los ensayos de susceptibilidad fueron *Staphylococcus aureus* (CECT 86) y el *Escherichia Colli* (CECT 516, ATCC 8739). Para ello se inocularon inicialmente 10^5 UFC (unidades formadoras de colonia) sobre cada probeta y se incubaron a 37°C durante 24 h y a continuación se hizo un recuento de células viables. Posteriormente las probetas se sumergieron en agua destilada con la bacteria durante 7 días. De cada tipo de probetas se analizaron 3 réplicas.

Según indica en el estándar JIS Z 2801, el valor de actividad antimicrobiana de las muestras tras su evaluación se obtiene de la expresión 5.1:

$$R = \log\left(\frac{B}{C}\right) \quad (5.1)$$

donde B es el promedio de bacterias viables de la muestra blanco después de 24 h de incubación a 37°C , y C es el promedio de bacterias viables de la muestra antimicrobiana después de 24 h de incubación a 37°C . Si $R \geq 2.00$ se considera que la muestra evaluada tiene efectividad biocida.

En la tabla 5.4 se muestran los datos de los recubrimientos con los que se obtienen buenos resultados antimicrobianos para la bacteria *Staphylococcus aureus*.

Recubrimiento	Recuento de bacterias	Valor de R
Sílice + 20 % en peso Iriodines + 1 % en peso nanopartículas de alúmina (blanco)	$1,07 \cdot 10^7$	-
Sílice + 20 % en peso Iriodines + 1 % en peso nanopartículas de alúmina + 5 % en peso de 101 S1.19 1	$1,00 \cdot 10^1$	6.03
Sílice + 20 % en peso Iriodines + 1 % en peso nanopartículas de alúmina + 10 % en peso de 101 S1.19 1	$1,00 \cdot 10^1$	5.66
Sílice + 20 % en peso Iriodines + 1 % en peso nanopartículas de alúmina + 10 % en peso de 101 R1.143	$2,75 \cdot 10^4$	2.22
Sílice + 20 % en peso Iriodines + 1 % en peso nanopartículas de alúmina + 20 % en peso de 101 R1.143	$5,34 \cdot 10^3$	2.93

Tabla 5.4: Resultados de la efectividad antimicrobiana de muestras frente al crecimiento de *Staphylococcus aureus* evaluadas mediante el estándar JIS Z 2801.

Se obtiene que el crecimiento de los controles sin bactericida son óptimos (la norma exige un crecimiento mínimo de 10^4 UFC/mL) y cuando se añade el bactericida en la composición se obtiene un efecto antimicrobiano en la mayoría de los casos, siendo más efectiva para concentraciones del 5-10 % en peso del agente bactericida. También se realizó el ensayo sobre la bacteria *Escherichia Colli* (CECT 516, ATCC 8739) para el recubrimiento de sílice con Iriodines al 20 % en peso y 1 % en peso de nanopartículas de alúmina con 10 % en peso de cada bactericida tratados térmicamente a 500°C 1h y se obtuvieron los resultados que se observan en la tabla 5.5, concluyendo que los recubrimientos también resultan efectivos para la bacteria *Escherichia Colli*.

Recubrimiento	Recuento de bacterias	Valor de R
Sílice + 20 % en peso Iriodines + 1 % en peso nanopartículas de alúmina (blanco)	$1,33 \cdot 10^7$	-
Sílice + 20 % en peso Iriodines + 1 % en peso nanopartículas de alúmina + 10 % en peso de 101 S1.19 1	$4,97 \cdot 10^2$	4.43
Sílice + 20 % en peso Iriodines + 1 % en peso nanopartículas de alúmina + 10 % en peso de 101 R1.43	$1,00 \cdot 10^1$	6.12

Tabla 5.5: Resultados de la efectividad antimicrobiana de muestras frente al crecimiento de *Escherichia Colli* evaluadas mediante el estándar JIS Z 2801.

- Indicador de pH: se utilizaron dos moléculas orgánicas indicadoras de pH, el Rojo de Clorofenol ($C_{19}H_{12}Cl_2O_5S$) y la Fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$). El Rojo de clorofenol tiene un rango de viraje en solución entre 5.4-6.8 pasando de amarillo a rojo, mientras que la Fenolftaleína permanece incolora en soluciones ácidas y vira al rosa en presencia de soluciones básicas. Ambas moléculas tienen temperaturas de degradación por debajo de los 290°C, por lo que se aplica un tratamiento térmico de 150°C durante 5 horas a los recubrimientos. En la figura 5.18 se observan imágenes de esmaltes sanitarios recubiertos con Rojo de clorofenol (figura 5.18a) y con Fenolftaleína (figura 5.18b) tras introducirlos en una disolución básica de NaOH 1M. En ambos casos el tiempo de viraje de color es <1min, y la reversibilidad de color al introducirlo en solución ácida es total y el tiempo de reversibilidad es ~1minuto.

Esta funcionalidad permitiría comprobar el estado de limpieza de un sanitario mediante un simple cambio de color, ya que los productos de limpieza tienen un pH básico.

- Conductividad electro-térmica: Para obtener una respuesta eléctrica y térmica de los recubrimientos se añaden diferentes aditivos conductores a la matriz de sílice, como son el Negro de Humo (CB) y las Nanofibras de Carbono (NFC). Dada la relevancia

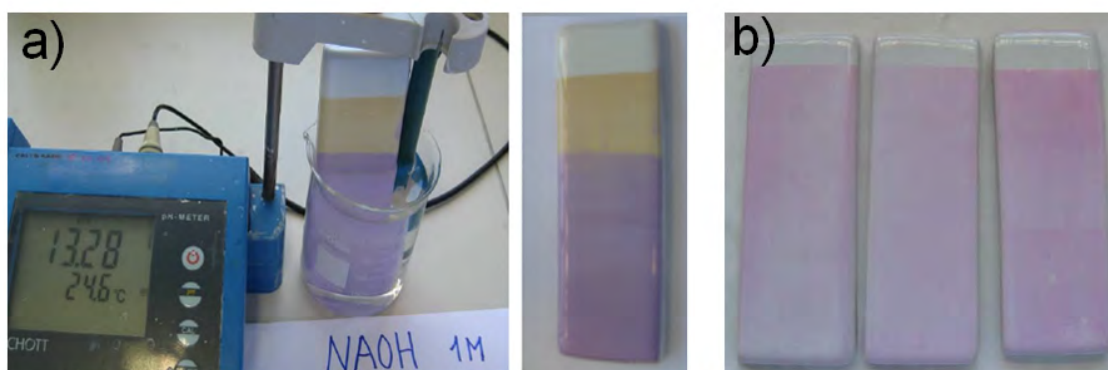


Figura 5.18: Imágenes del viraje de color de los esmaltes sanitarios con recubrimientos de a) Rojo de Clorofenol y b) Fenolftaleína cuando se sumergen en una disolución básica de NaOH 1M.

y la novedad de esta aplicación, esta funcionalidad será caracterizada y estudiada con mayor profundidad en los capítulos siguientes.

Algunos detalles de la preparación de los recubrimientos funcionales no han sido descritos en este capítulo debido a la protección de los derechos de empresa.

Funcionalidades pasivas	Validación
Resistencia a la abrasión	✓
Brillo-color	✓
Rugosidad superficial	✓
Multicapas	✓
Funcionalidades activas	Validación
Fluorescencia	✓
Termocrómico	✗
Bactericida	✓
Indicador de pH	✓
Conducción eléctrica-térmica	✓

Tabla 5.6: Validación de los diferentes recubrimientos funcionales.

En la tabla 5.6 se resumen las funcionalidades de los recubrimientos de esmales sanitarios y su validación.

Este proyecto ha generado dos patentes en fase nacional y una en fase internacional, que ya han sido publicadas:

1. *Procedimiento para la obtención de un recubrimiento sol-gel en superficies con esmaltes cerámicos vitrificados y recubrimiento obtenido*. N° registro: ES2389349 A1 (25 octubre 2012, cotitularidad CSIC y ROCA SANITARIO). Licencia a ROCA SANITARIO SA de 22 febrero 2011.
2. *Method for producing a sol-gel coating on surfaces with vitreous ceramic enamels and coating thus produced*. N° registro: WO2012113953 A1 (30 agosto 2012, cotitularidad CSIC y ROCA SANITARIO). Licencia a ROCA SANITARIO SA de 21 febrero 2012.
3. *Procedimiento para la obtención de un recubrimiento sol-gel híbrido en superficies con esmalte cerámicos vitrificados y recubrimiento obtenido*. N° registro: ES2387222 (18 septiembre 2012, cotitularidad CSIC y ROCA SANITARIO). Licencia a ROCA SANITARIO SA de 22 febrero 2011.



Figura 5.19: Imágenes de sanitarios con recubrimientos de sílice y un 20 % en peso de Iriodines de diferentes colores y 1 % en peso de nanopartículas de alúmina.

En la figura 5.19 se observan las imágenes de recubrimientos de sílice con Iriodines y nanopartículas de alúmina depositados sobre sanitarios, desarrollados a partir de la patentes publicadas.

5.3. Conclusiones parciales

Se han incorporado partículas de baja dimensionalidad en la matriz de sílice con el objetivo de dotar a los recubrimientos de una funcionalidad sensible al entorno. Para ello se han caracterizado partículas con diferentes morfologías: esféricas (nanopartículas de alúmina), nanofibras (nanofibras de Carbono) y laminares (Iriodines); y se ha estudiado su incorporación en la matriz de sílice. Se ha determinado la concentración apropiada de las diferentes partículas de baja dimensionalidad en la matriz de manera que cumpla los requisitos exigidos por la normativa a seguir por la empresa, sin deteriorar su funcionalidad. Asimismo, se ha estudiado la resistencia a la abrasión y a los agentes químicos de los recubrimientos con las diferentes partículas de baja dimensionalidad, y se ha determinado que los recubrimientos presentan mayor resistencia al desgaste al aumentar la temperatura de tratamiento térmico, y que las composiciones más resistentes son aquellas que contienen un 20 % en peso de Iriodines y un 1 % en peso de nanopartículas de alúmina. En base a estos resultados se analizaron otras funcionalidades haciendo una valoración de cada una para su aplicación industrial. Este trabajo ha dado lugar a dos patentes en fase nacional y una en fase internacional.

Capítulo 6

Obtención de recubrimientos con diferente respuesta eléctrica mediante la incorporación de Negro de humo (CB) en la matriz de sílice

La obtención de recubrimientos con diferente respuesta eléctrica tiene gran interés hoy en día debido a la gran cantidad de aplicaciones que proporcionan. Sin embargo, el desarrollo de recubrimientos delgados con alta conductividad eléctrica no es obvio debido a la gran dificultad estructural para obtener un composite con un alto contenido del aditivo conductor eléctrico de diferente naturaleza que la matriz, de manera que se alcance el límite de percolación. En este capítulo se aborda el desarrollo y caracterización de recubrimientos con diferente respuesta eléctrica: alta conducción eléctrica y conductores térmicos, basados en sílice como matriz y la incorporación de Negro de Humo (CB) como aditivo conductor.

6.1. Incorporación de Negro de Humo (CB) en la matriz de sílice

6.1.1. Dispersión del Negro de Humo

El Negro de Humo (CB) posee extraordinarias propiedades eléctricas, sin embargo, debido a su pequeño tamaño de partícula primaria ($\sim 50\text{-}100\text{nm}$) y a su alta superficie específica, tiende a formar grandes aglomerados de hasta $1.7\mu\text{m}$, efecto que se magnifica si se dispersa en agua debido a su carácter hidrófobo. Por este motivo, es de gran importancia lograr una dispersión eficiente del material de partida, ya que la distribución homogénea del CB en el interior del composite afectará significativamente a la respuesta eléctrica del recubrimiento, determinando su límite de percolación [1,12].

Hay diferentes métodos de dispersión como pueden ser: molturación por atrición; desaglomeración mediante ultrasonidos; introducción en una matriz inorgánica [128,134]; o mediante la adición de surfactantes [87,129,132,133]. En este trabajo se introduce el CB, previamente dispersado, en la matriz de sílice, lo que favorecerá la posterior formación del composite. El proceso de dispersión de las nanopartículas del CB en medio líquido, agua, se realiza con un equipo de dispersión de alta velocidad de cizalla y la adición de un surfactante apropiado para la naturaleza del CB. El objetivo es obtener una distribución eficiente de las nanopartículas de CB en la matriz de sílice y alcanzar un límite de percolación óptimo.

El surfactante utilizado para dispersar las nanopartículas de CB en agua es el Triton X-100 (T), que es un surfactante orgánico no iónico que se compone de un grupo hidrofílico de óxido de polietileno ($-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$), un grupo fenilo ($-\text{C}_6\text{H}_5$) y un grupo alcano (hidrofóbico) ($(\text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2)$ o $(\text{C}_8\text{H}_{17})$), como puede observarse en la figura 6.1. El Triton X-100 tiene un n medio de $n=9\text{-}10$ por molécula [80,82,124,181,182].

Para obtener una dispersión óptima de las nanopartículas de CB se realizó un estudio reológico de suspensiones de nanopartículas de CB en agua (10 % en peso de contenido sólido) con diferentes cantidades de Triton X-100 (0-10 % en peso frente a las nanopartículas de CB) dispersadas mediante proceso de alta velocidad de cizalla durante 10 minutos. En la figura 6.2 se puede comparar la respuesta reológica de las diferentes suspensiones preparadas, donde se representa el esfuerzo de cizalla (figura 6.2a) y la viscosidad (6.2b)

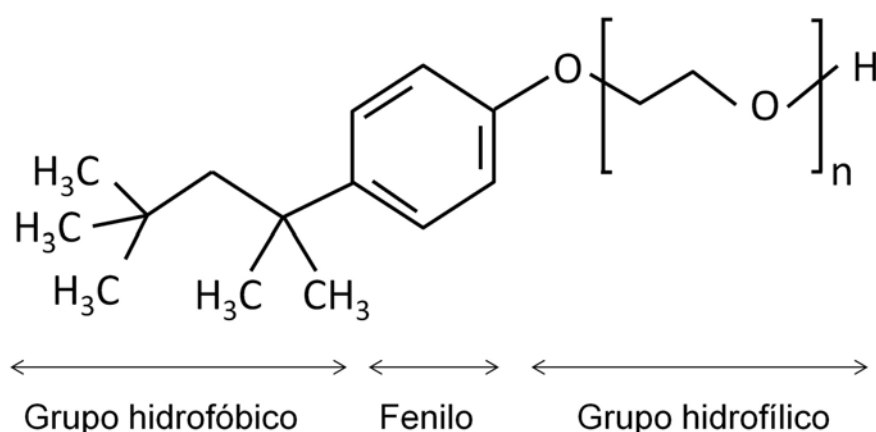


Figura 6.1: Molécula del surfactante Triton X-100. Figura adaptada de [4].

frente a la velocidad de cizalla. En la figura 6.2a se observa que para velocidades de cizalla por debajo de 60s^{-1} , las suspensiones con concentraciones de surfactante por debajo del 5 % en peso, sufren una incipiente formación de estructura tipo gel debido a la interacción entre los aglomerados de nanopartículas de CB. Las suspensiones de Negro de Humo consisten en aglomerados de nanopartículas de CB, ya que conseguir suspensiones con partículas primarias en agua es una tarea prácticamente imposible [129, 130, 134, 183, 184].

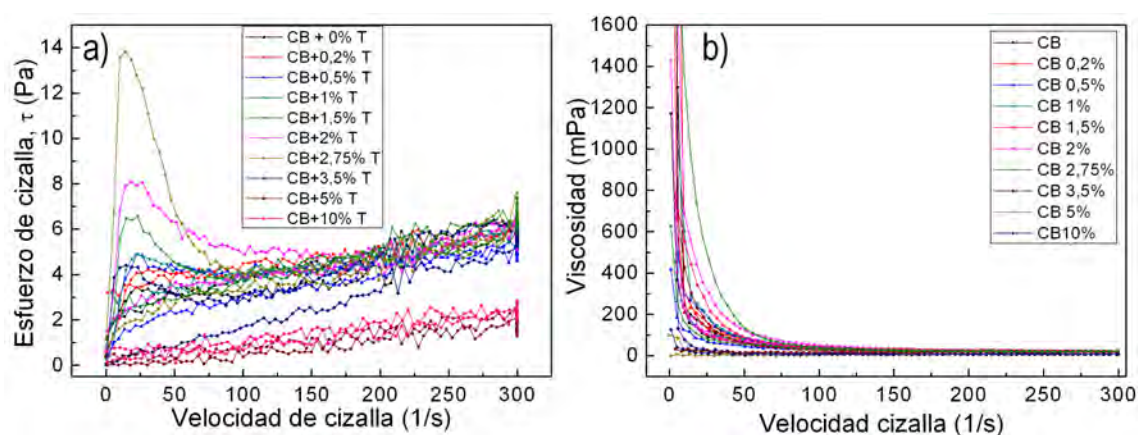


Figura 6.2: Respuesta reológica de las suspensiones de CB con diferentes proporciones de surfactante: a) esfuerzo de cizalla y b) viscosidad en función de la velocidad de cizalla.

El comportamiento observado en las figuras 6.2a,b es propio de los fluidos pseudo-plásticos ya que, al aumentar la velocidad de cizalla, la estructura tipo gel se rompe y el fluido comienza a comportarse como si fuera un fluido newtoniano. La estructura del

Triton X-100 puede interaccionar con los aglomerados de las nanopartículas de CB a través de dos procesos diferentes: (a) El grupo hidrofóbico (C-H) y/o el grupo fenilo interactúan con los enlaces C-C y C=C de las nanopartículas del CB mediante fuerzas de Van der Waals; (b) los grupos oxietilenos del surfactante interaccionan con las nanopartículas CB mediante enlaces de hidrógeno [185]. Los dos tipos de interacción entre el Triton X-100 y las nanopartículas de CB se representan esquemáticamente en la figura 6.3. De esta manera, cuando un aglomerado de las nanopartículas de CB está parcialmente recubierto por el Triton X-100 debido a que se establece alguna de las interacciones anteriores, continúan produciéndose fuerzas de atracción entre los aglomerados de CB, permitiendo que se formen estructuras de tipo polimérico (6.3a). En estos casos es necesario aplicar una mayor fuerza de cizalla para romper este tipo de estructuras, aspecto que se traduce en una elevada viscosidad a bajas velocidades de cizalla. Sin embargo, cuando la concentración del surfactante aumenta, el aglomerado de CB queda totalmente recubierto de forma que los efectos estéricos evitan la interacción entre aglomerados de nanopartículas de CB (figura 6.3b) y las suspensiones pasan a tener un comportamiento newtoniano y consecuentemente la viscosidad disminuye, como se observa en la figura 6.2.

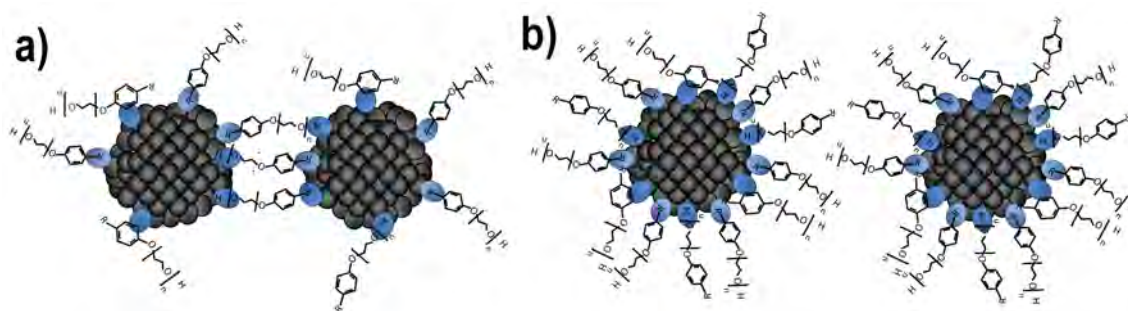


Figura 6.3: Esquema de la interacción de las moléculas del Triton X-100 con las nanopartículas de CB. Los círculos azules representan la interacción de alguno de los grupos del surfactante con el CB produciendo: a) un recubrimiento parcial del aglomerado de CB que muestra comportamientos de atracción con otros aglomerados y b) un recubrimiento total del aglomerado de CB que muestra repulsión estérica.

Por tanto, las mayores concentraciones de surfactante permiten aumentar la concentración de nanopartículas de CB en las suspensiones. Sin embargo, se alcanza un máximo en la concentración del surfactante en el que las propiedades reológicas no sufren ninguna

mejora apreciable, como se observa en la suspensión que contiene un 10 % en peso de Triton X-100 frente a la de 5 % en peso.

En figura 6.4a se representa la viscosidad frente a la concentración de surfactante para tres velocidades de cizalla diferentes: $20s^{-1}$, $50s^{-1}$ y $100s^{-1}$. Para las diferentes velocidades de cizalla se observa que la viscosidad aumenta con la proporción de surfactante hasta alcanzar un máximo para 2.75 % en peso de Triton X-100. A partir de esta concentración, la viscosidad disminuye de nuevo hasta alcanzar la concentración a partir de la cual la viscosidad se mantiene prácticamente constante (5 % en peso de Triton X-100). Por tanto, se eligen las dos concentraciones de surfactante que proporcionan los valores extremos de viscosidad, es decir, el mayor valor para 2.75 % en peso de Triton X-100 y menor valor de viscosidad que se produce para 5 % en peso de Triton X-100, para realizar los siguientes ensayos y la correspondiente caracterización de los recubrimientos. En la figura 6.4b se representa el esfuerzo de cizalla frente a velocidad de cizalla para las suspensiones con 0 %, 2.75 % y 5 % en peso de Triton X-100 [15].

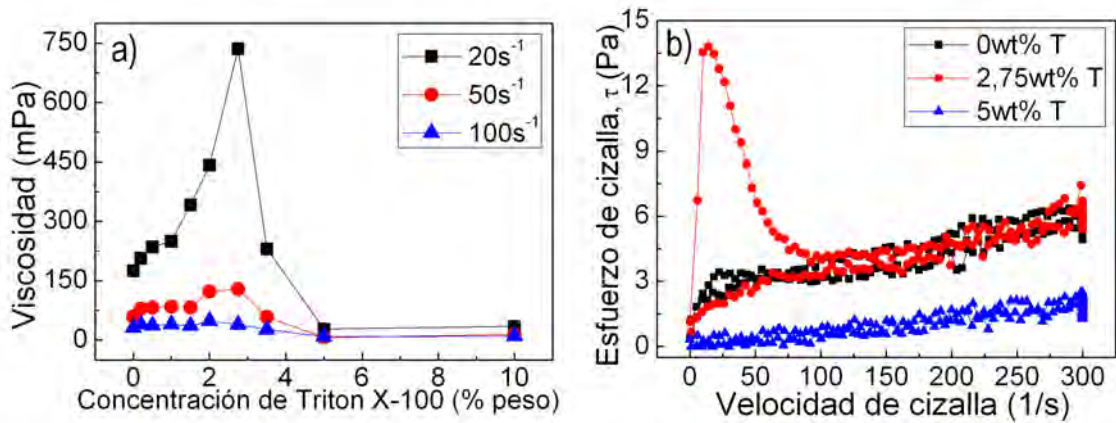


Figura 6.4: a) Viscosidad de las suspensiones de CB en agua frente a la concentración de surfactante para tres velocidades de cizalla diferentes y b) esfuerzo de cizalla frente a velocidad de cizalla para las suspensiones de CB con un 0 %, 2.5 % y 5 % en peso de surfactante.

6.1.2. Determinación de la proporción de CB en la matriz de sílice

Para determinar la concentración del componente conductor eléctrico (CB) en la matriz de sílice se deben considerar dos factores: el límite de percolación y la integridad mecánica del recubrimiento. Es de esperar que la conducción eléctrica aumente con el contenido del material conductor eléctrico, sin embargo, el empleo de concentraciones elevadas puede producir una saturación de la matriz que limite su capacidad de encapsular y proteger de manera adecuada las nanopartículas de CB, produciéndose la degradación del recubrimiento. Esta saturación se debe a que el composite sílice-CB está formado por dos fases, una que produce la encapsulación y unión de los aglomerados y otra que genera la funcionalidad eléctrica. Por tanto, si la fase que actúa como matriz se encuentra en menor proporción que la fase conductora, se producirá una mala encapsulación que puede provocar la aparición de grietas y defectos estructurales generando una mala adhesión del recubrimiento al sustrato. Por tanto, se tiene que encontrar un equilibrio entre estos dos parámetros. Para ello se determina la respuesta eléctrica de los recubrimientos preparados con diferentes concentraciones de nanopartículas de CB, 0-70 % en peso frente a la sílice, y se caracterizan microestructuralmente mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

En la figura 6.5 se observan dos micrografía MEB transversales (fractura) del recubrimiento de sílice-CB con un contenido de 50 % en peso de nanopartículas de CB tratado térmicamente a 300°C 5h en aire en diferentes regiones. Mediante esta técnica se puede estimar que el espesor del recubrimiento tiene una inhomogeneidad característica de la técnica de deposición por spray, ya que en algunas regiones el espesor es de $\sim 500nm$ (figura 6.5a), y en otras regiones puede alcanzar hasta $\sim 1.2\mu m$ (figura 6.5b). Esta estimación del espesor es extrapolable al resto de los recubrimientos, ya que la diferencia no supera el 10 %.

En la figura 6.6 se ven las micrografías MEB de los recubrimientos con un contenido del 10 %, el 20 % y el 50 % en peso de nanopartículas de CB, tratados térmicamente a 300°C 5h. Estos recubrimientos se preparan sin la adición de surfactante. Todos los recubrimientos muestran la presencia de aglomerados de nanopartículas de CB. Además, en estos recubrimientos se pueden observar poros de hasta $\sim 250nm$ de diámetro. A pesar de esto los aglomerados de CB muestran una buena interconexión entre ellos. En los recubri-

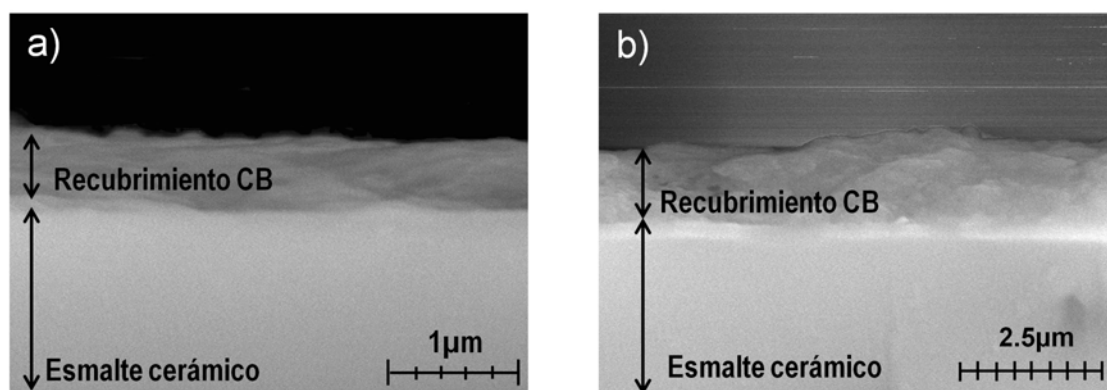


Figura 6.5: Micrografías MEB transversal (fractura) del recubrimiento de sílice-CB con un contenido de 50 % en peso de nanopartículas de CB tratado térmicamente a 300°C 5h en diferentes regiones.

mientos que contienen un 10 % y 20 % en peso de nanopartículas de CB se observa que los aglomerados se encuentran relativamente aislados en la matriz de sílice (figuras 6.6a y b), por lo que es de esperar que la conectividad entre ellos sea poco probable a lo largo del recubrimiento, lo que dificultaría su conducción eléctrica. Asimismo, en estas micrografías se pueden observar microgrietas formadas en la matriz de sílice originadas por la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre la matriz y los aglomerados de nanopartículas de CB, que hacen que densifiquen y contraigan de diferente manera, provocando tensiones durante el tratamiento térmico. Para una concentración de 50 % en peso de nanopartículas de CB, figura 6.6c, se alcanza una alta interconexión de los aglomerados que, como veremos más adelante, permite la formación de caminos de conducción eléctrica.

Las recubrimientos preparados con concentraciones mayores del 50 % en peso de nanopartículas de CB presentan gran cantidad de defectos estructurales debido a que la baja proporción de sílice en el composite provoca una encapsulación deficiente de las nanopartículas de CB en el interior de la matriz, provocando la escamación y la baja adhesión del recubrimiento al sustrato. Por este motivo no se presentan las micrografías de estos recubrimientos.

Se concluye que una concentración baja de nanopartículas de CB en la matriz de sílice es insuficiente para favorecer la conducción eléctrica debido a que las nanopartículas de CB se encuentran parcialmente aisladas en la matriz produciendo una baja intercone-

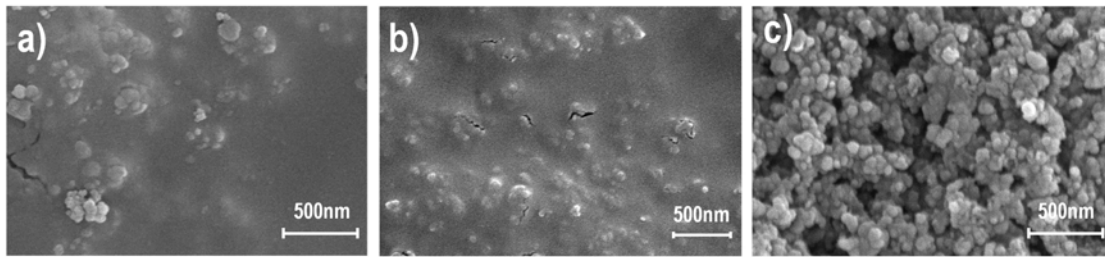


Figura 6.6: Micrografías MEB de los recubrimientos de sílice-CB con concentraciones de nanopartículas de CB de a) 10 %, b) 20 % y c) 50 % en peso, tratados térmicamente a 300°C 5h.

ción entre los aglomerados de CB, y a la aparición de microgrietas por la diferencia de coeficientes de expansión térmica. Sin embargo, si la concentración de nanopartículas de CB aumenta por encima del 50 % en peso, los defectos estructurales que se generan producen efectos macroscópicos imposibilitando la adhesión del recubrimiento al sustrato. Por tanto, bajo el punto de vista microestructural, la concentración de nanopartículas de CB en los recubrimientos de sílice-CB debe estar comprendida en el rango $20 \% \leq \text{CB} \leq 50 \%$ en peso.

En la figura 6.7 se observan los recubrimientos preparados con un 50 % en peso de nanopartículas de CB y un 2.75 % y 5 % en peso de Triton X-100 (figuras 6.7a y b respectivamente). En estos recubrimientos se observa un aumento del tamaño de los poros frente a los recubrimientos que no contienen surfactante, que pueden alcanzar un diámetro de $\sim 500\text{nm}$ siendo, por tanto, comparables con el espesor del mismo recubrimiento. Esta estructura parece ser más significativa para el recubrimiento que contiene un 2.75 % en peso de Triton X-100, que corresponde al valor más alto de viscosidad obtenido en las medidas reológicas, ya que la incorporación del surfactante favorece la formación de una estructura tipo polimérica originada por la interacción del CB con el Triton X-100, que genera recubrimientos más homogéneos.

Para obtener mayor información sobre la porosidad de los composites con diferentes contenidos de surfactante se realizaron medidas de porosimetría por intrusión de Mercurio a los composites con un 50 % en peso de nanopartículas de CB y diferentes concentraciones de Triton X-100, en polvo secadas a temperatura ambiente. Se debe resaltar que para la

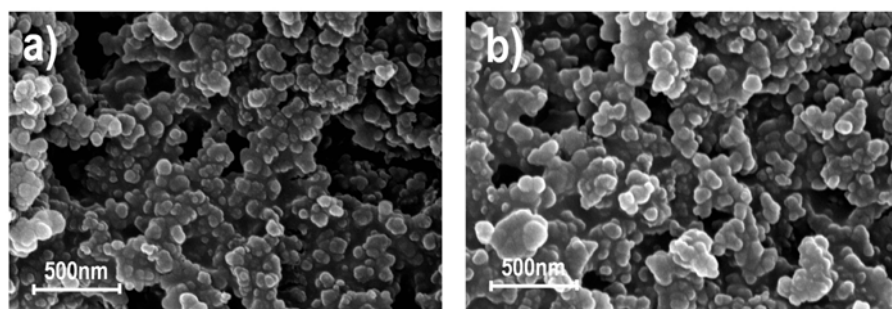


Figura 6.7: Micrográficas MEB de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de nanopartículas de CB y a) 2.5 % y b) 5 % en peso de Triton X-100, tratados térmicamente a 300°C 5h.

obtención de las muestras se procedió a aerografiar sobre el mismo sustrato pero con un exceso en el espesor del recubrimiento, con el objetivo de recoger el material pulverizado y realizar la medida. Esta variación en las condiciones de obtención puede afectar a la propia medida. Las medidas obtenidas se resumen en la figura 6.8, y pueden ser comparadas con la información microestructural obtenida por MEB. La porosidad se puede considerar como un tipo de defecto en el recubrimiento aunque la percolación se mantenga. Es conocido que, en el caso de partículas esféricas, el volumen de poro es $\sim 1/3$ del volumen de la partícula.

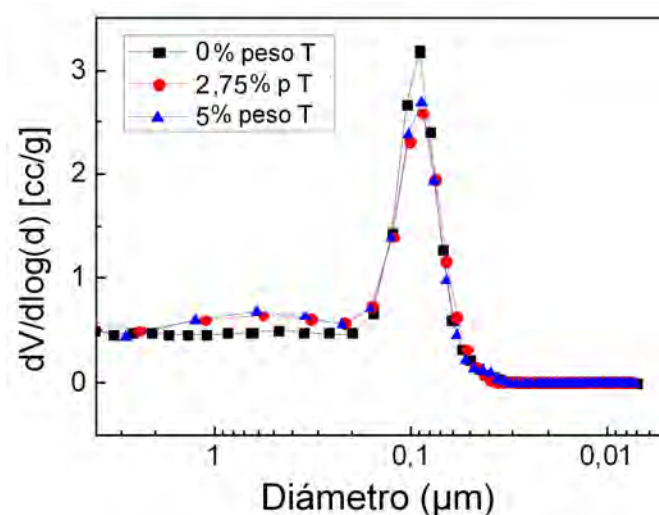


Figura 6.8: Diámetro equivalente de poro frente a la velocidad de intrusión de Mercurio para los composites con un 50 % en peso de nanopartículas de CB y diferentes concentraciones de Triton X-100 secadas a temperatura ambiente.

De esta manera, los recubrimientos preparados sin surfactante muestran una distribución de porosidad máxima localizada a $\sim 90\text{nm}$, que puede atribuirse a los poros entre aglomerados de CB, luego el tamaño del aglomerado que produce esta porosidad será de $\sim 300\text{nm}$ de diámetro, de acuerdo con el tamaño observado por MEB. En los composites que contienen Triton X-100 aparece una contribución adicional en forma de banda ancha asociada a diámetros equivalentes de poro entre $0.2\text{-}2\mu\text{m}$. A pesar del tamaño de estos poros, la presencia del surfactante causa una interconexión entre los aglomerados que produce una estructura polimérica. Los poros resultantes pueden atribuirse tanto a la dificultad en la conexión entre las gotas durante la deposición por aerografía causado por la presencia del surfactante, como a la generación de caminos preferentes para la eliminación del exceso de disolvente empleado para la conformación mediante la deposición por spray. Los datos obtenidos por porosimetría por intrusión de Mercurio corroboran la información extraída de la microscopía electrónica de barrido (figura 6.7).

En la figura 6.9 se observan las micrografías realizadas mediante TEM del composite de sílice-CB con 50 % en peso de nanopartículas de CB y un 2.75 % de Triton X-100 tratado térmicamente a 500°C 1h. Se observa que las nanopartículas de CB tienen un tamaño por debajo de los 100nm de acuerdo con las micrografías MEB. Mediante el contraste de las micrografías pueden apreciarse dos materiales diferentes que corresponden al CB y a la sílice. En las micrografías de mayores aumentos se observa cómo la fase que parece minoritaria se encuentra recubriendo a la fase que se encuentra en mayor proporción. Mediante el análisis de EDX se determina que la fase que se encuentra en mayor cantidad (zona 1) en las micrografías es carbono correspondiente al CB, que también puede distinguirse por la existencia de los planos grafiticos desordenados. El EDX de la región más externa (zona 2) presenta una mayor cantidad de Silicio correspondiente a la sílice, aunque también contiene carbono. Por tanto, mediante TEM y el análisis de EDX se puede comprobar que las nanopartículas de CB se encuentran aglomeradas y recubiertas por una fina capa de sílice, confirmándose la encapsulación de las nanopartículas de CB por la matriz de sílice.

La resistividad de los recubrimientos tratados térmicamente a 300°C 5h fue medida en corriente continua (DC) mediante una fuente de voltaje y un multímetro digital a temperatura ambiente. A partir de los pares de valores I-V se extrajo la resistencia (R), según la ley de Ohm, de los recubrimientos para cada concentración de nanopartículas de

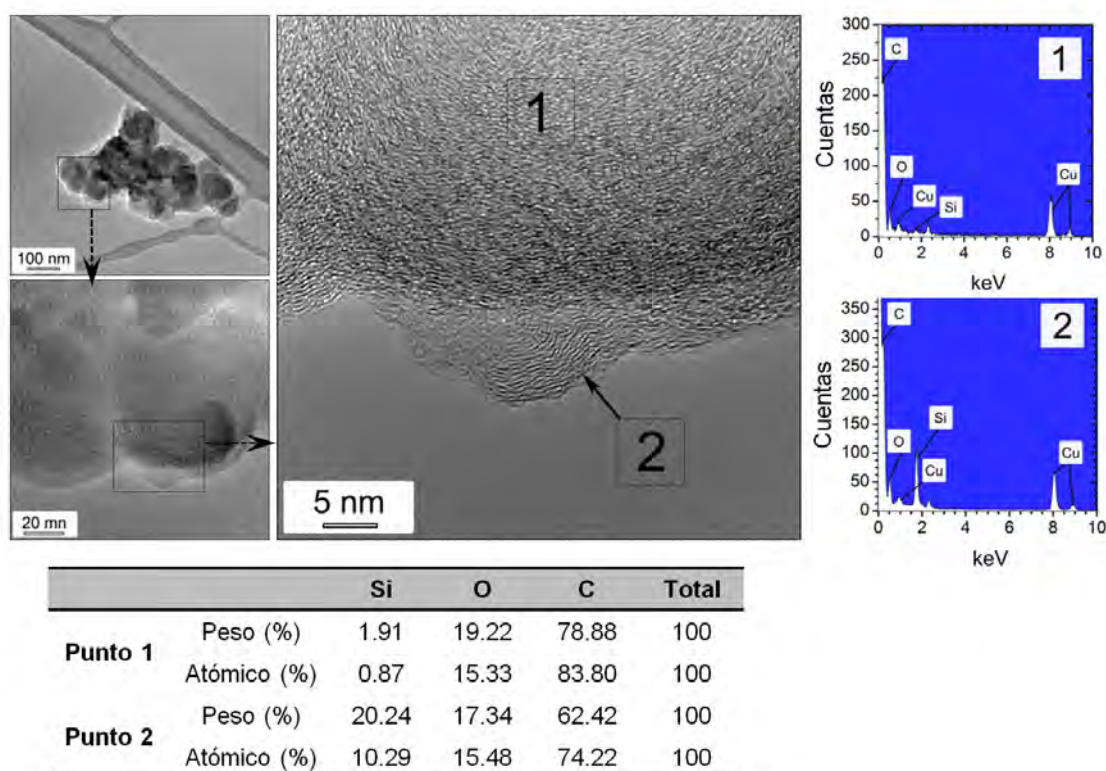


Figura 6.9: Micrografías TEM del composite de sílice-CB con 50 % en peso de nanopartículas de CB y un 2.75 % de Triton X-100 tratado térmicamente a 500°C 1h.

CB y con ella la resistividad. Luego, conociendo la relación inversa de la resistividad con la conductividad se obtuvieron los valores para todas las concentraciones de nanopartículas de CB. Para la obtención de las medidas de resistividad se ha utilizado un valor medio del espesor del recubrimiento, $\sim 850\text{nm}$.

En la figura 6.10 se observa la respuesta eléctrica: resistividad (6.10a) y conductividad (6.10b) en función de la concentración de nanopartículas de CB para los recubrimientos tratados térmicamente a 300°C 5h en aire. De acuerdo con un sistema que evoluciona hacia la percolación, la conductividad eléctrica aumenta con el contenido en nanopartículas de CB.

La figura 6.10a muestra que la resistividad eléctrica disminuye significativamente, hasta seis órdenes de magnitud, cuando la concentración de nanopartículas de CB aumenta del 10 % al 40 % en peso. La variación gradual de la resistividad eléctrica entre el 20 %

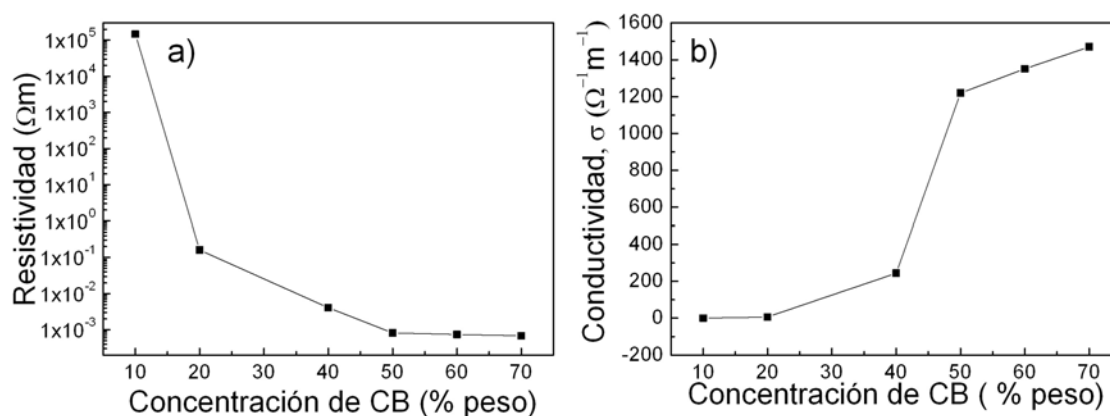


Figura 6.10: Variación de a) la resistividad eléctrica y b) la conductividad eléctrica en función de la concentración de nanopartículas de CB para los recubrimientos tratados térmicamente a 300°C 5h en aire.

y el 40 % en peso de nanopartículas de CB indica la existencia de caminos preferentes asociados con regiones de mayor contenido en CB o mayor presencia de la matriz de sílice. Sin embargo, estos valores de resistividad eléctrica son relativamente elevados para considerar el recubrimiento como buen conductor eléctrico, según el diagrama mostrado en la figura 6.11. A partir del 40 % en peso, los valores de resistividad eléctrica comienzan a ser suficientemente bajos para considerarlo buen conductor, y al superar el 50 % en peso, la resistividad eléctrica se vuelve prácticamente constante con el aumento del contenido de nanopartículas de CB. Para determinar el límite de percolación con mayor claridad, se representa la conductividad eléctrica en función de la concentración de CB (figura 6.10b), que permite establecer dónde se produce el límite de percolación. Así, se observa que se produce una mejora significativa en la conductividad eléctrica de los recubrimientos para concentraciones de nanopartículas de CB de 50 % en peso. Para concentraciones superiores, el aumento de conductividad eléctrica es mucho menos significativo.

En la figura 6.12 se observa el efecto que ejerce la presencia del surfactante en la conductividad eléctrica del recubrimiento para una concentración de 50 % en peso de nanopartículas de CB, tratado térmicamente a 300°C 5h. Al añadir un 2.75 % en peso de Triton X-100, la resistividad eléctrica disminuye casi un orden de magnitud, debido a que se produce una mejor percolación entre los aglomerados de CB como se constató en las micrografías MEB. Cuando la concentración de Triton X-100 aumenta al 5 % en peso, la

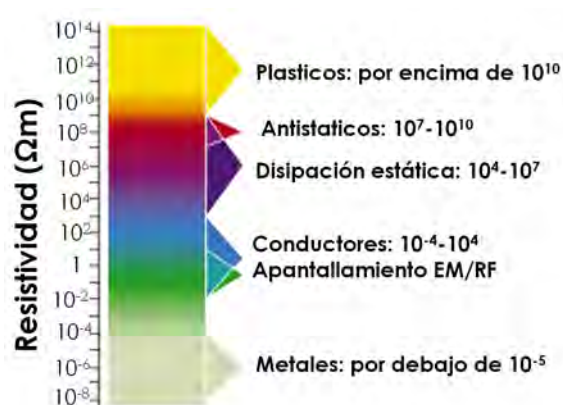


Figura 6.11: Diagrama de conductividad de materiales.

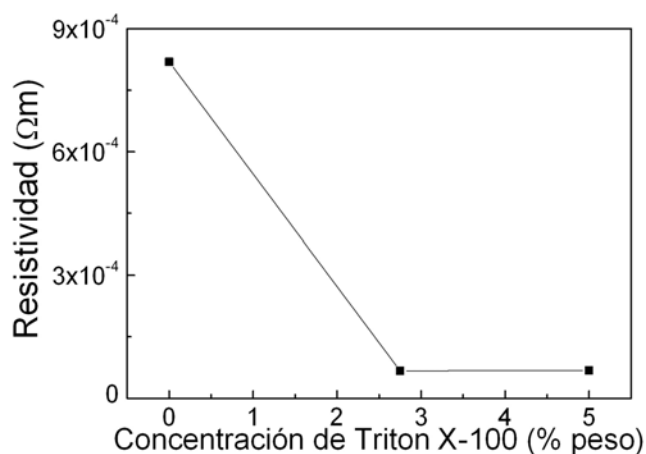


Figura 6.12: Resistividad eléctrica en función de la concentración de Triton X-100 para los recubrimientos con un 50 % en peso de nanopartículas de CB, tratado térmicamente a 300°C 5h.

resistividad eléctrica se incrementa ligeramente. Por tanto, la cantidad adecuada de surfactante se establece en 2.75 % en peso frente al CB.

A partir de la microestructura y las propiedades eléctricas de los recubrimientos tratados térmicamente a 300°C 5h, se puede concluir que el recubrimiento que contiene un 50 % en peso de nanopartículas de CB posee una muy buena conductividad eléctrica debido a una adecuada percolación entre los aglomerados, que mejora con la adición del 2.75 % en peso de surfactante [15]. Es importante tener en cuenta que, además de los

caminos de conducción eléctrica producidos por la conexión entre partículas de CB, la conducción eléctrica por efecto túnel debido a la proximidad entre los aglomerados puede estar contribuyendo a la conducción total de los recubrimientos [84,186].

6.2. Disminución del contenido en sólidos del composite mediante la adición de NFC

Se ha determinado que el límite de percolación para los composites de sílice-CB se alcanza para el 50 % en peso de nanopartículas de CB. Sin embargo, estos porcentajes tan altos se encuentran en el límite de saturación de la matriz ya que el contenido en sólido es el mismo que el de la estructura que lo soporta. Por tanto, sería deseable una disminución del contenido de CB en el composite y obtener una mejor adhesión del recubrimiento al sustrato. Una opción viable e interesante es la incorporación de NFC, ya que pueden actuar conectando aglomerados de CB y tienen una alta conductividad eléctrica. De esta manera se puede aumentar el contenido de la matriz de sílice y así mejorar la respuesta mecánica del composite. Para ello, se ha estudiado el recubrimiento con un 20 % en peso de nanopartículas de CB con 4 concentraciones diferentes de NFC. Se ha elegido el 20 % en peso de CB por ser la concentración más baja con la que se obtiene una resistividad adecuada para comenzar a considerar al material como conductor eléctrico, de acuerdo con los valores observados en la figura 6.10. La concentración de NFC variará en el rango de 0-5 % en peso en base a la concentración usada en composites de polímeros [86,110]. Al igual que en el caso de las nanopartículas de CB, se ha realizado el estudio reológico y caracterización de microscopía electrónica de barrido para analizar cómo afecta la incorporación de las NFC a la microestructura del composite y, por lo tanto, a la respuesta eléctrica del recubrimiento.

En la figura 6.13 se observa la respuesta reológicas de las suspensiones preparadas en agua con un 10 % en peso de contenido sólido (CB y NFC) y con un 2.75 % en peso de Triton X-100 frente al contenido en sólidos que, como se ha demostrado anteriormente, es la concentración adecuada de surfactante para obtener una estructura interconectada y con conducción eléctrica. La proporción entre CB y NFC utilizada para dispersar en agua respetan la relación elegida para su incorporación en la matriz de sílice, es decir, un 20 % en peso de nanopartículas de CB y un 0-5 % en peso de NFC frente a la sílice. De esta

manera el 10 % en peso de sólidos frente al agua contendrá las proporciones de CB y de NFC en la relación adecuada para mantener las concentraciones usadas en los composites sílice-CB-NFC. Estas suspensiones han sido dispersadas a alta velocidad de cizalla durante 10 minutos.

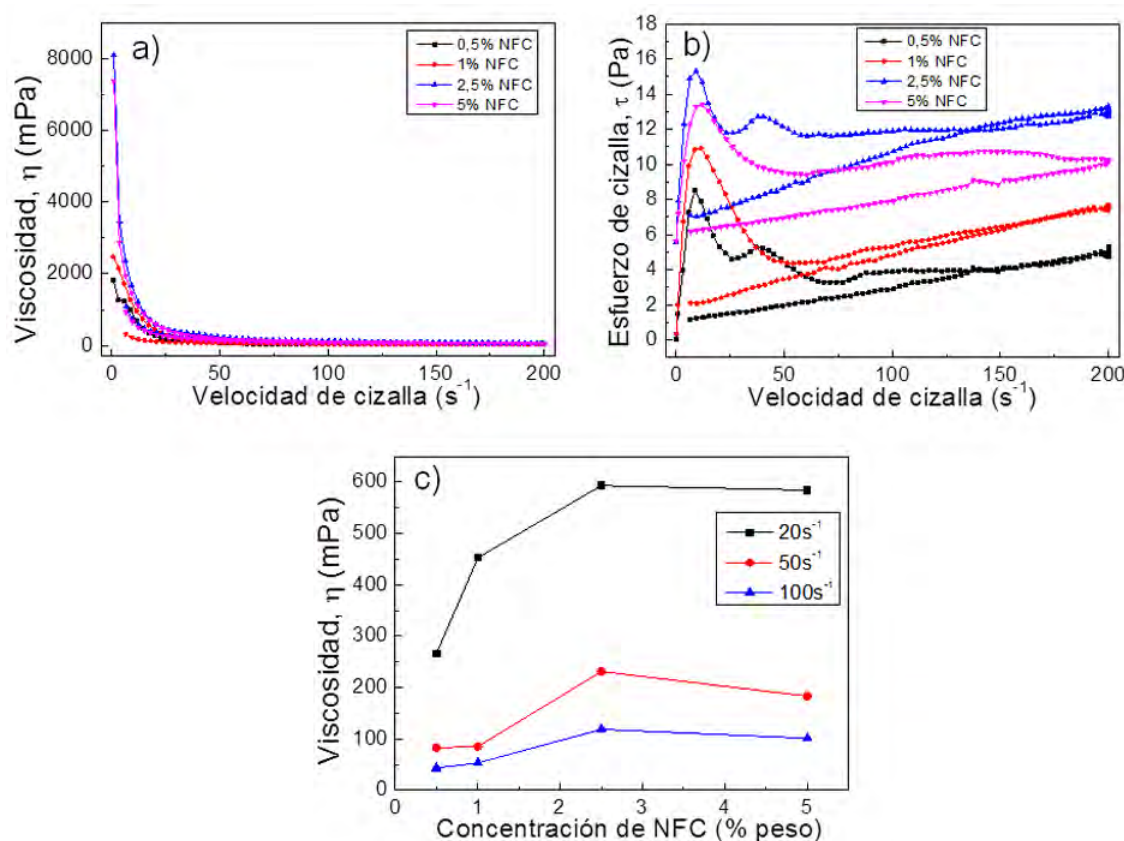


Figura 6.13: Respuesta reológica de las suspensiones con las proporciones correspondientes al 20 % en peso de CB y diferentes cantidades de NFC: a) viscosidad y b) esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla, y c) viscosidad en función de la concentración de NFC para tres velocidades de cizalla distintas.

Como se observa en la gráfica de viscosidad frente a velocidad de cizalla, (figura 6.13a) las suspensiones de CB y NFC poseen un comportamiento pseudoplástico al igual que ocurría en el caso del CB. En la figura 6.13b se representa el esfuerzo de cizalla frente a la velocidad de cizalla donde se observa un pico a bajas velocidades de cizalla que corresponde a la formación de estructuras tipo gel. Estas estructuras se rompen al aumentar la velocidad de cizalla, pasando a comportarse como un fluido newtoniano, lo

cual se atribuye al comportamiento del CB con el surfactante. En algunas curvas se observa un segundo pico debido a que la diferencia morfológica entre las nanopartículas de CB y las NFC puede producir diferentes estructuras tipo gel que necesitan diferentes esfuerzos de cizalla para romperse. En la figura 6.13c se muestran los valores de viscosidad para tres velocidades de cizalla distintas, en función de la concentración de NFC. Se observa que a medida que aumenta la concentración de NFC se incrementa el valor de la viscosidad de la suspensión. Sin embargo, para adiciones de NFC superiores al 2.5 % en peso, el valor de la viscosidad se mantiene o incluso comienza a disminuir. Este efecto puede deberse a que las NFC en bajas concentraciones actúan disgregando los aglomerados de CB por su morfología y su carácter lubricante, produciéndose un aumento del valor de la viscosidad. Al alcanzar un máximo de concentración, las NFC se aglomeran en mayor medida y disminuye la interacción con las nanopartículas de CB. Este máximo en la concentración corresponde al 2.5 % en peso de NFC, por debajo del cual, se producirá una mejor dispersión del CB.

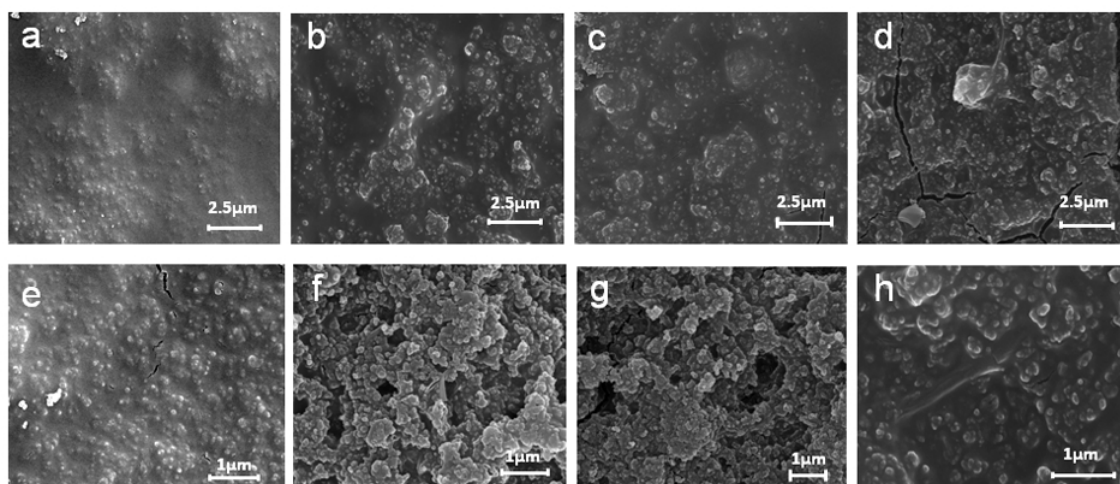


Figura 6.14: Micrografías MEB de los recubrimientos con un 20 % en peso de CB a) y e) sin NFC y b) y f) con un 1 %, c) y g) un 2.5 % y d) y h) un 5 % en peso de NFC.

La figura 6.14 muestra las micrografías de los recubrimientos con un 20 % en peso de CB sin NFC (6.14a-e), y con un 1 %, un 2.5 % y un 5 % en peso de NFC (6.14b y f, 6.14c y g 6.14d y h, respectivamente) tratados térmicamente a 400°C 1h, concentraciones para las que se produce un aumento en los valores de viscosidad. Se puede observar que el recubrimiento que no contiene NFC posee una microestructura muy poco interconectada en comparación con los que sí contienen NFC, y que las nanopartículas de CB

forman aglomerados que quedan aislados en el seno de la matriz de sílice. Sin embargo, la incorporación de NFC produce una mejor distribución de las nanopartículas de CB en el recubrimiento, proporcionando una mejor interconexión entre los aglomerados. En las micrografías de más aumentos se observa que los recubrimientos que contienen NFC poseen una microestructura más conectada que favorece la formación de este tipo de estructuras poliméricas similar a las que obteníamos con mayores concentraciones de CB. Este efecto se incrementa cuando la concentración de NFC es del 2.5 % en peso, concentración con la que se obtiene una viscosidad más elevada, observándose en la micrografía una estructura muy interconectada y con las nanopartículas de CB mejor dispersadas. Por tanto, al introducir NFC se consigue el tipo de microestructura interconectada que anteriormente requería de altas concentraciones de CB. Sin embargo, al aumentar la concentración de NFC hasta 5 % en peso se observa que ya no se produce una mejora en la dispersión de las nanopartículas de CB y además comienzan a aparecer microgrietas debido a que un mayor contenido de NFC favorece su aglomeración y produce mayores tensiones en la red.

Para la elección del contenido en NFC se analiza, como en el caso del CB, la microestructura por MEB y la respuesta eléctrica en DC. En la figura 6.15 se observan las micrografías MEB de los recubrimientos de sílice con un 20 % en peso de nanopartículas de CB y un 1 % (figura 6.15a), un 2.5 % (figura 6.15b) y un 5 % (figura 6.15c) en peso de NFC tratados térmicamente a 400°C 1h.

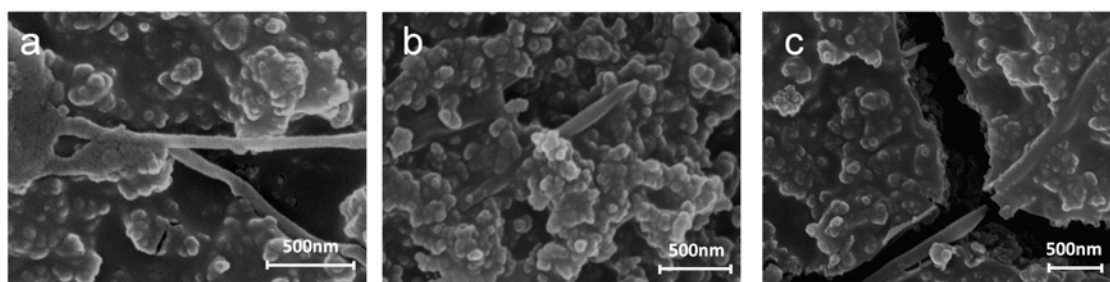


Figura 6.15: Micrografías MEB de los recubrimientos con un 20 % en peso de nanopartículas de CB y a) 1 %, b) 2.5 % y c) 5 % en peso de NFC, tratados térmicamente a 400°C 1h.

En todas las micrografías se puede observar la presencia de NFC que actúan como puente de unión entre los aglomerados de las nanopartículas de CB. Los recubrimientos con un 1 % y un 2.5 % en peso de NFC no presentan grandes diferencias en su microestructura ya que se observa el mismo tamaño de aglomerado y similar porosidad. Asimismo, en ambos recubrimientos se produce una buena conexión entre aglomerados de CB favorecida por la presencia de NFC, que permitiría crear caminos de conducción eléctrica necesarios para obtener la percolación de la estructura. Sin embargo, los recubrimientos con un contenido en NFC del 5 % en peso presentan grandes grietas en el entorno de las nanofibras de carbono produciendo gran cantidad de defectos en los recubrimientos. Estas grietas estarían generadas por las tensiones estructurales producidas al aumentar la concentración de NFC ya que éstas se aglomeran en mayor medida. Estos defectos estructurales van a producir una ruptura en la interconexión de la red, impidiendo la formación de los caminos de conducción eléctrica.

Las medidas eléctricas de los recubrimientos preparados con un 20 % en peso de nanopartículas de CB y diferentes concentraciones de NFC se presentan en la figura 6.16. En la figura 6.16a se puede observar que la resistividad de los recubrimientos disminuye significativamente al aumentar el contenido de NFC hasta alcanzar el 1 % en peso, concentración a partir de la cual, la resistividad eléctrica vuelve a crecer ligeramente.

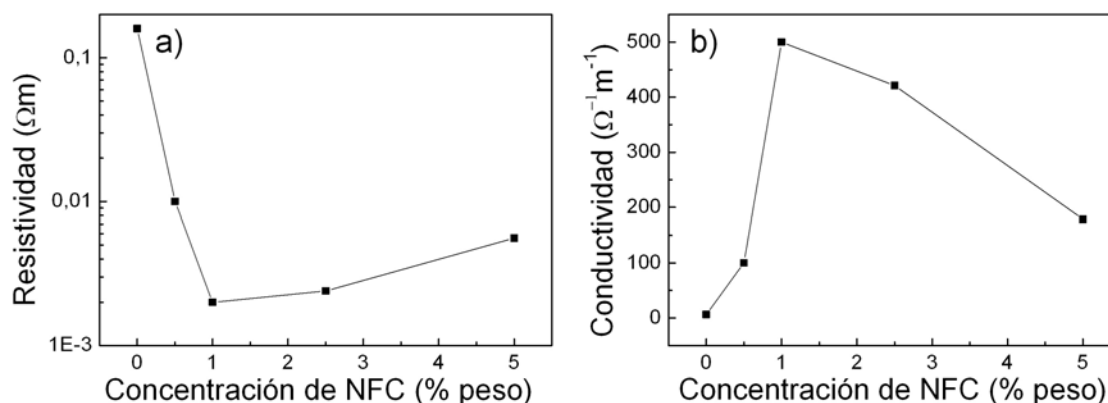


Figura 6.16: Valores de a) resistividad eléctrica y b) conductividad eléctrica en función de la concentración de NFC para los recubrimientos con un 20 % en peso de CB, tratados térmicamente a 400°C 1h.

En la figura 6.16b se observa la conductividad eléctrica frente a la concentración de NFC donde se aprecia más claramente el aumento de la conducción para una concentración del 1 % en peso de NFC. Por tanto, se puede determinar que el límite de percolación se alcanza para los composites con un 20 % en peso de CB cuando se incorpora un 1 % en peso de NFC. Estos resultados corroboran la información extraída de la microestructura por MEB y las propiedades reológicas, donde se vio que se produce una mejor interconexión microestructural para los recubrimientos con un 1 % y un 2.5 % en peso de NFC y disminuye al seguir aumentando la concentración. La respuesta eléctrica de los recubrimientos ha permitido determinar la concentración óptima de NFC.

Asimismo, se puede comprobar que los valores de conductividad eléctrica obtenidos para estos nuevos composites son similares a los obtenidos para los recubrimientos de sílice-CB con un 50 % en peso de nanopartículas de CB. Por tanto, se ha conseguido obtener recubrimientos conductores eléctricos reduciendo el contenido en sólidos a valores inferiores al 25 %. Esto no sólo favorece el conformado del recubrimiento y su mejor adhesión al sustrato, sino que también supone una reducción significativa en los costes para posteriores aplicaciones industriales.

No obstante, las propiedades eléctricas de los composites serán estudiados más en profundidad el próximo capítulo de esta memoria.

6.3. Análisis termogravimétrico y microestructural de los recubrimientos de sílice con CB y NFC

Para obtener mayor información sobre la interacción de la matriz de sílice con los materiales conductores se llevó a cabo un estudio termogravimétrico (ATD-TG) de los composites, así como de espectroscopía de Infrarrojo mediante transformada de Fourier (FTIR-ATR).

La figura 6.17 muestra el análisis térmico (ATD) (figura 6.17a) y la pérdida de peso con la temperatura (6.17b) del polvo de partida de CB, de la sílice obtenida por el proceso sol-gel y del composite de sílice-CB con 50 % CB y 2.75 % de Triton X-100 secado a temperatura ambiente. Los ensayos se realizaron en atmósfera de aire.

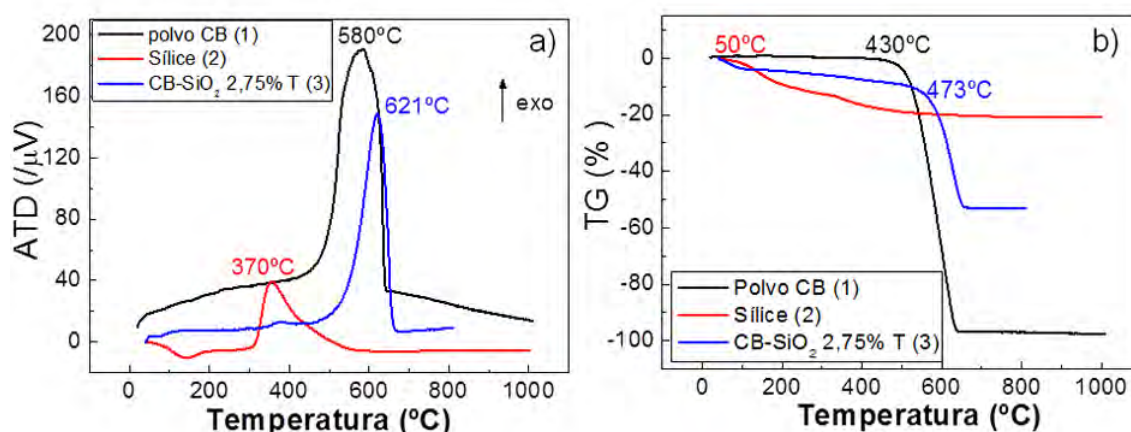


Figura 6.17: Análisis termogravimétrico del polvo de CB de partida, de la sílice y del composite de sílice-CB con 50 % en peso de CB y 2.75 % en peso de Triton X-100 secado a temperatura ambiente: a) ATD y b) TG en atmósfera de aire.

Las nanopartículas de CB comienzan a degradarse a $\sim 450^{\circ}\text{C}$ mediante un proceso exotérmico, que tiene su máximo a $\sim 580^{\circ}\text{C}$, debido a la oxidación del carbono a CO_2 y/o CO , y que se completa a $\sim 645^{\circ}\text{C}$ (figura 6.17a). Este proceso lleva asociado una pérdida de peso de casi el 100 % (figura 6.17b), por lo que a temperaturas $>645^{\circ}\text{C}$ ya no quedan restos de material. En el caso de la sílice se observa un pico endotérmico alrededor de $\sim 170^{\circ}\text{C}$ debido a la deshidratación y evaporación del alcohol retenido en la muestra que lleva asociado una pérdida gradual de masa. La policondensación de la sílice (Si-O-Si) comienza a $\sim 300^{\circ}\text{C}$, teniendo su máximo exotérmico a $\sim 370^{\circ}\text{C}$ y finaliza a $\sim 550^{\circ}\text{C}$ (Capítulo 4). La pérdida de masa de la sílice en este rango de temperaturas no supera el 20 % en peso y se debe a la evaporación de disolvente y agua fisisorbida en la superficie. En el composite de sílice-CB con un 50 % en peso de nanopartículas de CB y 2.75 % en peso de surfactante, se observa la presencia de un pico débil correspondiente a la policondensación de la sílice a $\sim 370^{\circ}\text{C}$ y el pico correspondiente a la degradación del CB (mucho más intenso y estrecho) que comienza a $\sim 500^{\circ}\text{C}$ y se completa $\sim 660^{\circ}\text{C}$. Por tanto, la degradación de las nanopartículas de CB se desplaza a mayores temperaturas ($\sim 50^{\circ}\text{C}$) cuando se incorpora en la matriz de sílice, aspecto que indicaría que su encapsulación en la matriz da lugar a una cierta protección térmica frente a la oxidación [187]. La pérdida de peso en este caso es ~ 50 %, que concuerda con la cantidad de CB en la matriz de sílice. Los composites de sílice-CB con 50 % en peso de CB que no contienen surfactante presentan termogravimetrías muy

similares a las que sí lo contienen, por lo que no se presentan en la gráfica para una mayor claridad.

El análisis termogravimétrico de las NFC puede observarse en la figura 6.18, donde se comparan los datos de las NFC de partida, de los composites de sílice - 20 % en peso de NFC y sílice - 20 % en peso de CB - 5 % en peso de NFC.

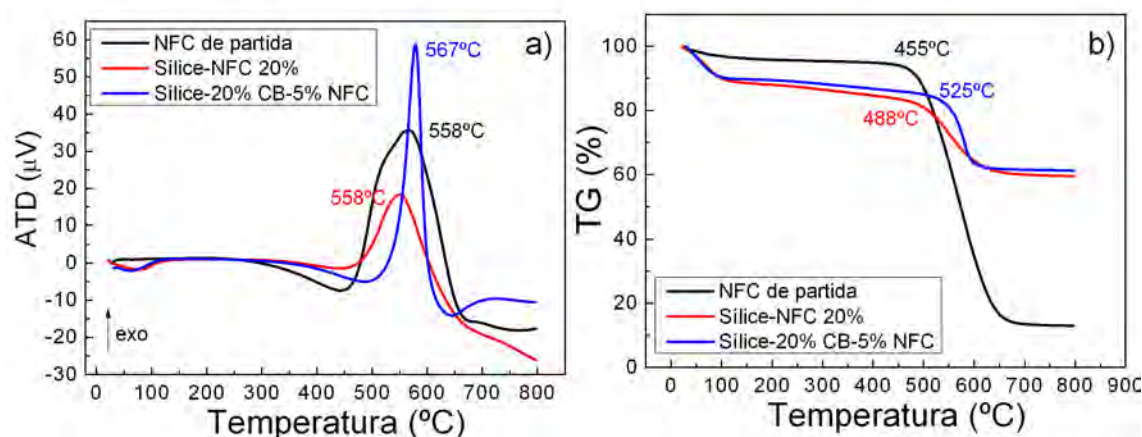


Figura 6.18: Análisis termogravimétrico de las NFC de partida y de los composites de sílice-20 % en peso de NFC y sílice-20 %CB-5 %NFC en peso: a) ATD y b) TG en atmósfera de aire.

Las NFC de partida comienzan el proceso de degradación a $\sim 450^{\circ}\text{C}$ debido a la oxidación del carbono, al igual que el CB de partida. Dicho proceso se completa a $\sim 665^{\circ}\text{C}$ (figura 6.18a). En este proceso, la pérdida de peso es del 90 % (figura 6.18b), siendo el 10 % en peso restante correspondiente a los catalizadores presentes en las nanofibras (Ni y S) que se degradan a mayores temperaturas [176]. En el caso del composite de sílice-20 % en peso de NFC el comienzo de la degradación ocurre a $\sim 490^{\circ}\text{C}$ y se completa a $\sim 640^{\circ}\text{C}$. Por tanto, se comprueba que las NFC sufren un desplazamiento en la temperatura a la que comienza su degradación, como ocurría con el CB, ya que están protegidas térmicamente por la matriz de sílice. Sin embargo, el pico se vuelve ligeramente más estrecho, lo que indica una degradación más rápida una vez ha comenzado el proceso de oxidación [187]. Este desplazamiento de la temperatura de degradación es menos acusada en el caso de las nanofibras, posiblemente debido a su morfología que les proporciona una mayor superficie específica, lo que las hace más reactivas y susceptibles a la temperatura. La pérdida de

peso del proceso completo es $\sim 40\%$ en peso que se corresponde con la degradación de las NFC más la masa perdida durante la policondensación de la sílice y la evaporación de los disolventes. El composite de sílice-20 % en peso de CB-5 % en peso de NFC comienza a degradarse a $\sim 460^\circ\text{C}$ y finaliza a $\sim 600^\circ\text{C}$, estrechándose el pico exotérmico, lo que indica una degradación más rápida de los aditivos. La pérdida de masa es similar al composite anterior ($\sim 40\%$). En este caso, el pico asociado a la oxidación del carbono se debe a dos contribuciones, la del CB y la de las NFC, sin embargo, se observa que el CB no retrasa térmicamente su degradación al estar encapsulado en la matriz de sílice como ocurría en el caso en el que el composite no contenía NFC. Esto podría indicar que la presencia conjunta de las NFC con las nanopartículas de CB no producen el mismo tipo de interacción con la matriz de sílice que la correspondiente a los aditivos por separado. Este efecto podría estar basado en que, al oxidarse más rápidamente las NFC, se crea una atmósfera más oxidante que a su vez favorece la oxidación más rápida de las nanopartículas de CB, lo que provocaría que éstas no queden protegidas por la matriz de sílice.

Se han caracterizado los recubrimientos mediante microscopía electrónica de barrido para corroborar los resultados obtenidos mediante el ATD-TG. En la figura 6.19 se observan las micrografías MEB de los recubrimientos de sílice-50 % en peso de CB (figura 6.19a,b y c) y sílice-20 % en peso de CB con 1 % en peso de NFC (figura 6.19d,e y f) tratados térmicamente a 300°C 5h (figura 6.19a y d), 400°C 1h (figura 6.19b y e) y a 500°C 1h (figura 6.19c y f). Además, todos los recubrimientos contienen un 2.75 % en peso de surfactante.

En las micrografías MEB se puede observar que los aglomerados de CB se ven influenciados por la matriz inorgánica que los rodea, de manera que el grado de densificación de la sílice va a afectar en la interacción del CB con la matriz. En las figuras 6.19a y 6.19d se observa que los recubrimientos tratados térmicamente a 300°C 5h tienen una menor densificación de la sílice, lo que proporciona una mayor interconexión entre los aglomerados, pero produce una menor compactación del recubrimiento lo que podría dar lugar a un empeoramiento de las propiedades mecánicas del mismo. En el caso del recubrimiento que contiene un 1 % en peso de NFC se puede observar una mayor dispersión de los aglomerados de CB gracias a las NFC que proporcionan mayor interconexión y estructura entrecruzada. En las figuras 6.19b y 6.19e se observa que los recubrimientos tratados térmicamente a 400°C 1h muestran una reducción del tamaño de aglomerado de CB. Este proceso de reducción

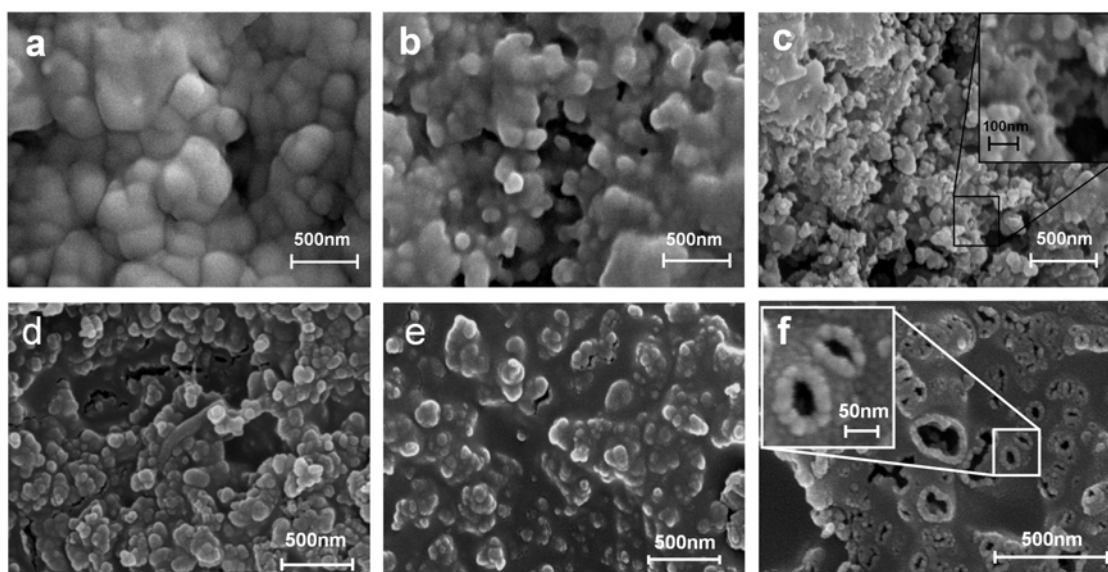


Figura 6.19: Micrografías MEB de los recubrimientos de sílice-50 % en peso de CB tratados térmicamente a a) 300°C/5h, b) 400°C/1h y c) 500°C/1h y de los recubrimientos de sílice-20 % en peso de CB con 1 % en peso de NFC tratados térmicamente a d) 300°C 5h, e) 400°C 1h y f) 500°C 1h.

puede asemejarse a la reordenación que tiene lugar durante la sinterización de un líquido en materiales cerámicos, donde tanto el sólido como el líquido modifican su distribución espacial debido al no-equilibrio entre las fuerzas de capilaridad que rodean a las partículas sólidas. Esto produce una reordenación durante el proceso de densificación ya que el líquido se redistribuye entre las partículas sólidas que forman los aglomerados [188, 189]. En el caso de los recubrimientos de sílice con CB, la sílice jugaría el papel del líquido debido a la naturaleza de su fase vítrea y su alta reactividad debido a la dimensionalidad en la nanoescala. Por tanto, cuando aumenta la temperatura del tratamiento térmico, la sílice fluye dentro de los aglomerados de CB, reordenándolos y disminuyendo su tamaño. Esta reordenación de los aglomerados de CB progresa al aumentar la temperatura debido a que la densificación de la matriz de sílice favorece una mayor interacción entre la sílice y los aditivos conductores. A temperaturas de tratamiento térmico de 500°C 1h (6.19c y 6.19f) se puede observar el inicio de la degradación del recubrimiento híbrido. En el caso del recubrimiento de sílice-CB con 50 % en peso de CB (figura 6.19c) se observa que la reordenación de los aglomerados ha generado una mayor individualización de las nanopartículas

de CB junto con un aumento de la rugosidad de la superficie favoreciendo la oxidación de las nanopartículas de CB a altas temperaturas. En la imagen insertada en la figura 6.19c se aprecian regiones donde las nanopartículas de CB se han volatilizado parcialmente generando defectos en la matriz de sílice. Sin embargo, en el caso del recubrimiento que contiene CB y NFC tratado térmicamente a 500°C 1h, la reordenación de los aglomerados es menor lo cual está relacionado con una mayor dispersión de las nanopartículas de CB por efecto de las NFC, minimizando el efecto de reordenación. Asimismo, se aprecia una degradación mucho más elevada de las partículas funcionales de baja dimensionalidad, provocando su descomposición y la formación de grandes poros debido a la volatilización del CB. Esta diferencia entre los dos tipos de recubrimientos tratados térmicamente a 500°C 1h podría estar relacionada con que la presencia de NFC acelera el proceso de degradación creando un atmósfera oxidante. Esto favorece la oxidación de las nanopartículas de CB que pueden encontrarse en el interior del recubrimiento, generando una alta porosidad en la superficie al volatilizarse. La información obtenida mediante MEB concuerda con los resultados analizados del ATD-TG. En la figura 6.20 se muestra cómo a 500°C 1h, las nanofibras de carbono se han volatilizado dejando un defecto en la matriz de sílice. Obviamente, la microestructura depende del tratamiento térmico y, por tanto, también afectará a la respuesta eléctrica de los recubrimientos, ya que a bajas temperaturas se generan caminos de conducción, mientras que al aumentar la temperatura a 500°C comienzan a aparecer defectos estructurales macroscópicos que perjudican la conducción, consecuencia de la pérdida de partículas funcionales.

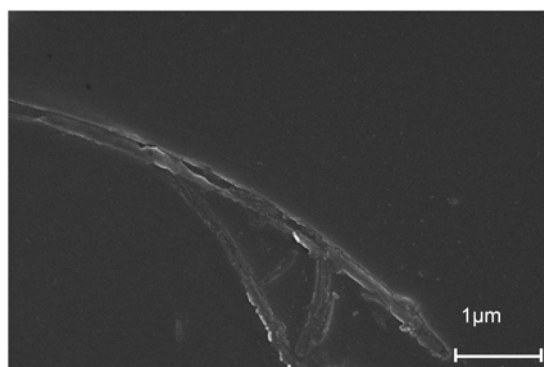


Figura 6.20: Micrografías MEB del recubrimiento de sílice-1 % en peso de NFC tratado térmicamente a 500°C 1h.

Por tanto, el análisis termogravimétrico y las micrografías MEB de los recubrimientos estudiados estarían revelando la influencia de la interacción entre la matriz de sílice y los materiales conductores introducidos, que varía dependiendo de la composición y de la temperatura del tratamiento térmico. Sin embargo, mediante esta técnica no es posible determinar dicha interacción, por lo que es necesario abordar su estudio mediante espectroscopía de Infrarrojo que permite determinar los posibles enlaces presentes en los composites.

6.4. Estudio de los recubrimientos de sílice con CB y NFC por espectroscopía de Infrarrojo

Para comprobar los mecanismos o interacciones que tienen lugar entre el CB y la matriz de sílice, se lleva a cabo un análisis FTIR-ATR de los recubrimientos tratados térmicamente a diferentes temperaturas. La figura 6.21 muestra los espectros de infrarrojo de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB en un amplio rango de número de onda (figura 6.21a) y una ampliación entre $600 - 2000\text{cm}^{-1}$ (figura 6.21b).

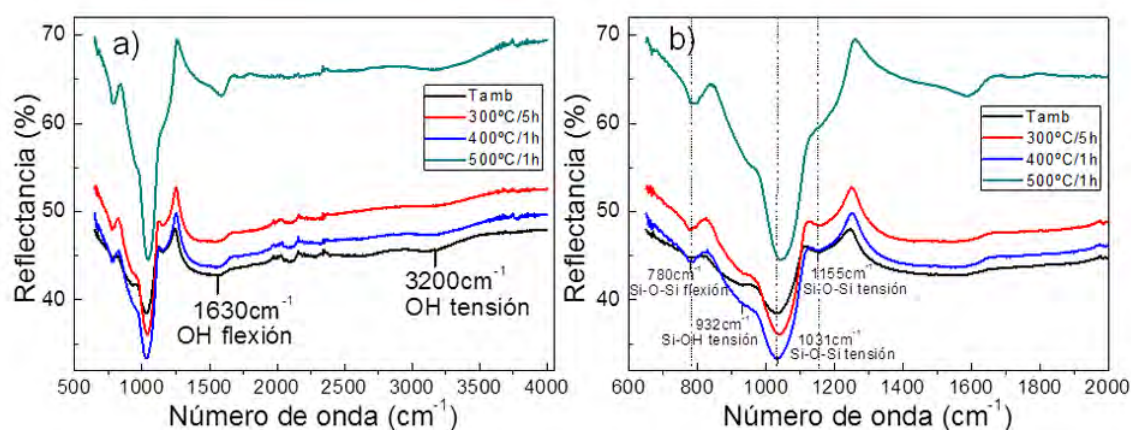


Figura 6.21: Espectros de infrarrojo del recubrimiento de sílice-CB con 50 % en peso de CB a) en un amplio rango de número de onda y b) entre $600 - 2000\text{cm}^{-1}$ para diferentes tratamientos térmicos.

Los diferentes picos de absorción observados en los espectros están asociados con los modos de vibración de los enlaces Si-O-Si de la sílice, estudiados también en el capítulo 4:

modos de tensión LO y TO alrededor de $\sim 1031\text{cm}^{-1}$ y $\sim 1155\text{cm}^{-1}$ respectivamente, y el modo de flexión a $\sim 780\text{cm}^{-1}$ (figura 6.21b) [161, 165]. Por tanto, el espectro de infrarrojo confirma que el pico exotérmico que aparece en el ATD entorno a $\sim 370^\circ\text{C}$ corresponde a la formación de enlaces Si-O-Si (policondensación de la sílice). Se observa un desplazamiento de los picos hacia mayores números de onda (hasta 15cm^{-1}) cuando se incrementa la temperatura del tratamiento térmico, indicando una mayor energía de los enlaces Si-O-Si (mayor fortaleza), lo que se traduce en una mayor densificación de la matriz. Asimismo, se observa un incremento en la intensidad de los picos con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico, lo que también demuestra una mayor energía de enlace. También se puede observar un pico poco intenso a $\sim 932\text{cm}^{-1}$ asociado al modo de tensión del enlace Si-OH. En este caso, al igual que en el caso de la sílice, no se observan residuos orgánicos correspondientes a una hidrólisis incompleta del TEOS que aparecerían asociados a los modos de vibración de los enlaces C-H en los grupos -OEt localizados a $\sim 1350\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ y $\sim 3000\text{cm}^{-1}$ (figura 6.21a) [165]. La presencia de un pico ancho a $\sim 1350\text{cm}^{-1}$ puede deberse a residuos retenidos por el polvo de CB, pero la ausencia del pico a $\sim 3000\text{cm}^{-1}$ demuestra la baja presencia de otros compuestos de esta naturaleza. Asimismo, los picos que aparecen a $\sim 1630\text{cm}^{-1}$ y $\sim 3200\text{cm}^{-1}$ corresponden a modos de vibración en flexión y tensión de los grupos -OH, respectivamente.

En la figura 6.22 se muestran los espectros de infrarrojo del recubrimiento de sílice tratado térmicamente a 500°C 1h y el recubrimiento de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratado térmicamente a 300°C 5h y 500°C 1h. Se observa que los picos asociados a los modos de vibración de la sílice son más intensos en el recubrimiento de sílice (figura 6.22a). No se observa desplazamiento de los picos entre los dos recubrimientos tratados térmicamente a 500°C 1h. Sin embargo, si se comparan con el recubrimiento tratado térmicamente a 300°C 5h, se observa un ligero desplazamiento de los picos a mayores números de onda debido a una mayor densificación de la matriz de sílice. No obstante, se observa tanto el ensanchamiento como el desplazamiento hacia menores números de onda del pico asociado al modo de vibración Si-O-Si, a $\sim 795\text{cm}^{-1}$, para los recubrimientos de sílice-CB tratados a 300°C 5h y 500°C 1h. La banda perteneciente al recubrimiento de sílice tratado térmicamente a 500°C 1h puede deconvolucionarse en una sola Gaussiana asociada estrictamente al enlace Si-O-Si. Sin embargo, los recubrimientos que contienen CB se pueden deconvolucionar en tres Gaussianas diferentes.

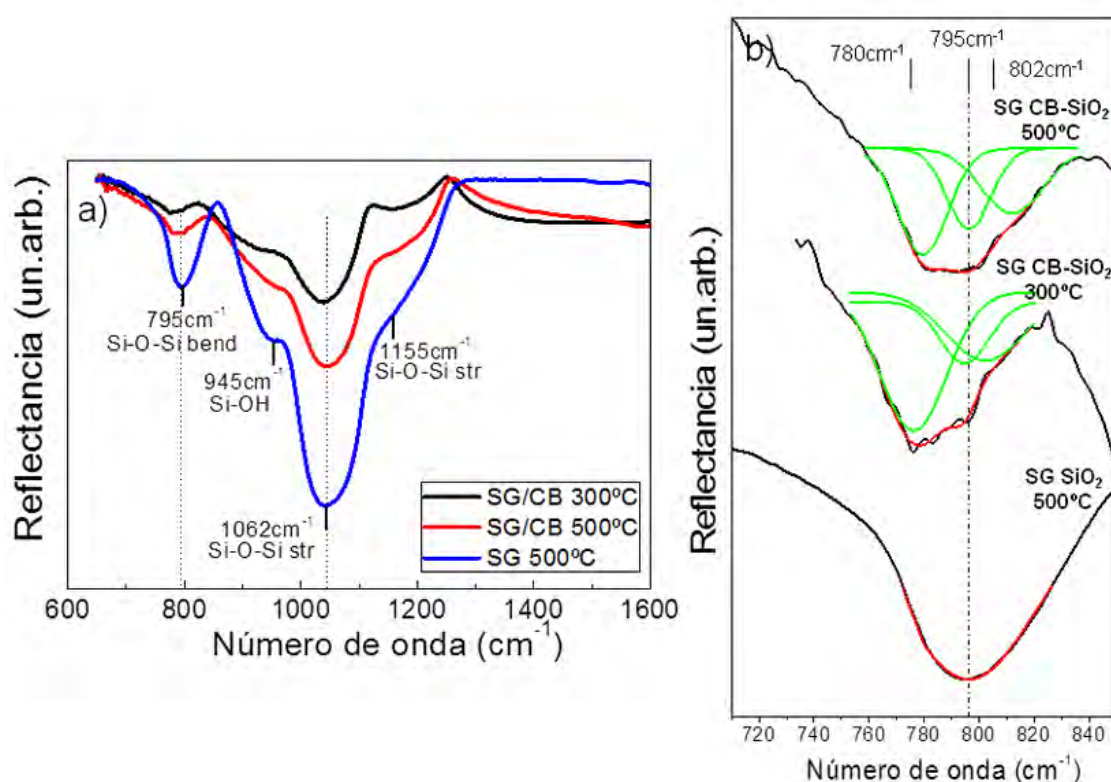


Figura 6.22: a) Espectros de infrarrojo del recubrimiento de sílice tratado térmicamente a 500°C 1h y de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratado térmicamente a 300°C 5h y 500°C 1h y b) la ampliación y deconvolución de los picos a $\sim 795\text{cm}^{-1}$.

De acuerdo con la literatura, los modos de vibración asociados a los enlaces Si-O-C aparecen a $\sim 780\text{cm}^{-1}$ y $\sim 1200\text{cm}^{-1}$, y el modo de tensión del enlace Si-C aparece a $\sim 802\text{cm}^{-1}$ [162,190–195]. Por tanto, los tres picos resueltos en la deconvolución de los recubrimientos de sílice-CB pueden atribuirse a los siguientes enlaces: a) $\sim 780\text{cm}^{-1}$, asociado a los enlaces de C-O; b) $\sim 795\text{cm}^{-1}$, correspondiente a los enlaces de Si-O-Si que se desplaza a mayores números de onda con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico; y c) $\sim 802\text{cm}^{-1}$, atribuido a los enlaces Si-C en modo tensión. Este último pico se resuelve más claramente para los recubrimientos tratados térmicamente a mayor temperatura, de acuerdo con una mayor interacción entre la sílice y el CB. Además, en la figura 6.22a se observa una banda ancha a $\sim 1100\text{--}1200\text{cm}^{-1}$ que podría atribuirse al modo de tensión antisimétrica de los enlaces Si-O-C.

Por tanto, el análisis por infrarrojo corrobora la formación de enlaces Si-O-Si, demostrando así que la policondensación de la sílice ha tenido lugar en el rango de temperaturas objeto de estudio. Asimismo, este estudio sugiere la aparición de interacciones CB-sílice del tipo Si-O-C y Si-C, que se hacen más acusadas al aumentar la temperatura del tratamiento térmico.

En la figura 6.23 se muestran los espectros de infrarrojo de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y con un 1 % en peso de NFC tratados térmicamente a diferentes temperaturas. En estos espectros se observan los mismos picos de la sílice que aparecían en los recubrimientos con CB, y también, como en el caso anterior, se observa un desplazamiento de dichos picos hacia mayores números de onda cuando aumenta la temperatura del tratamiento térmico debido a una mayor densificación de la matriz.

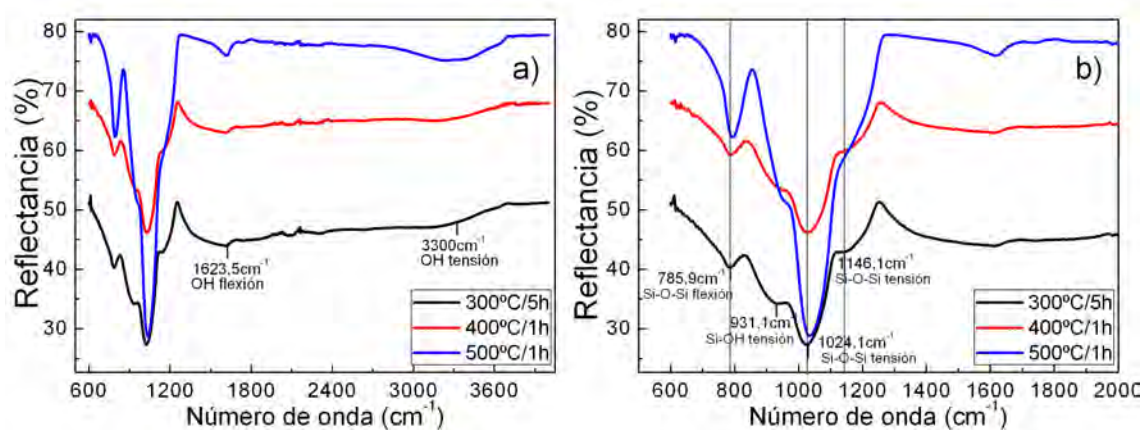


Figura 6.23: a) Espectros de infrarrojo de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y con un 1 % en peso de NFC tratados térmicamente a diferentes temperaturas en un amplio rango de frecuencias y b) ampliado en el rango de $600\text{-}2000\text{cm}^{-1}$.

En la figura 6.24 se observan los espectros de infrarrojo de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y con diferentes contenidos de NFC, que dan información del efecto de incorporar las NFC en el recubrimiento, así como de las posibles interacciones de la matriz de sílice con los diferentes polimorfos de carbono. Se puede observar que el pico más intenso de la sílice, situado entorno a $\sim 1033\text{cm}^{-1}$, no se desplaza significativamente al introducir las NFC en el composite, en comparación con el que no contiene NFC. Sin embargo, el pico situado alrededor de $\sim 778\text{cm}^{-1}$ sí sufre un desplazamiento de $\sim 9\text{cm}^{-1}$

hacia mayores números de onda. En principio, esta banda debería desplazarse a menores números de onda al igual que cuando se introducían nanopartículas de CB en la matriz de sílice debido a la aparición de interacciones del tipo Si-C y Si-O-C. En este caso, al incorporar las NFC este pico se desplaza a números de ondas mayores con respecto al recubrimiento de sílice-CB al 20 % en peso de CB, acercándose a su posición original (recubrimiento de sílice), lo que indica una menor interacción de los materiales conductores con la matriz de sílice.

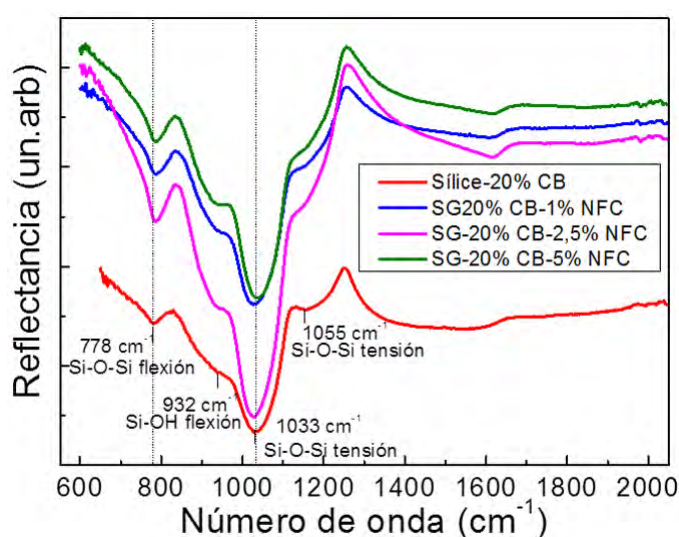


Figura 6.24: Espectros de infrarrojo de los recubrimientos de sílice y de sílice-CB con 20 % en peso de CB con concentraciones de NFC entre 0-5 % en peso tratados térmicamente a 400°C 1h.

Las NFC interactúan débilmente con las matrices inorgánicas, causando problemas en su incorporación, y haciendo necesaria su funcionalización para aumentar su compatibilidad. Esta limitación podría estar afectando al CB cuando las NFC son incorporadas al composite de sílice-CB al 20 % en peso de CB, provocando que las nanopartículas de CB no interaccionen de la misma manera con la matriz de sílice cuando las NFC están presentes, y favoreciendo su degradación a altas temperaturas de tratamiento térmico.

6.5. Espectroscopía Raman Confocal de los recubrimientos de sílice-CB

La naturaleza de los recubrimientos delgados de los composites preparados tiene una alta limitación a la hora de obtener una adecuada caracterización estructural, ya que su espesor está en el límite de resolución óptica, su estructura se encuentra en la nanoescala, y además, los componentes básicos, el CB y la sílice, son materiales amorfos, lo que dificulta su caracterización y distinción mediante las técnicas convencionales. Asimismo, el grado de aglomeración del CB es un aspecto crítico y su efecto es difícil de cuantificar. Por tanto, estas dificultades para caracterizar la estructura de los recubrimientos supone un reto a la hora de determinar la nanoestructura de nuestros materiales. La microscopía Raman Confocal es una técnica espectroscópica capaz de proporcionar información química, dando la posibilidad a su vez de estudiar a nivel local las deformaciones estructurales con alta resolución espectral y espacial, permitiendo resolver la estructura-microestructura de gran cantidad de materiales y composites [196–198].

En primer lugar se realizó un espectro Raman del sustrato cerámico para definir las contribuciones que no pertenezcan al recubrimiento de sílice-CB. En la figura 6.25a se puede apreciar la estructura amorfa del esmalte que se presenta en forma de banda ancha aumentando el nivel de fondo del espectro, lo que coincide con espectros de esmaltes vítreos de sílice estudiados previamente [199,200]. En los materiales vítreos, los picos Raman que se encuentran por debajo de 400cm^{-1} corresponden con vibraciones en modo de torsión y modos de flexión de los enlaces O-Si-O, mientras que los picos que se extienden por encima de 600cm^{-1} corresponden a los modos de vibración en tensión de los enlaces de Si-O-Si (tensión simétrica a $650 - 750\text{cm}^{-1}$ y antisimétrica en $1070 - 1090\text{cm}^{-1}$). La baja intensidad de la señal del modo en tensión del enlace Si-O indica una baja polimerización de la estructura unidad del vidrio [201,202]. Los picos correspondientes a las partículas del Zircón (ZrSiO_4) que están incorporadas en el esmalte, se observan en la figura 6.25a a $\sim 358\text{cm}^{-1}$ y $\sim 456\text{cm}^{-1}$ asociados a los modos de flexión, y a $\sim 1020\text{cm}^{-1}$ correspondiente al modo antisimétrico de tensión de los tetraedros de SiO_4 [203,204]. La presencia de las partículas de Zircón genera una rugosidad significativa en el esmalte, tal y como se analizó en el Capítulo 3, y se observa en la imagen de AFM (figura 6.25b). Esta rugosidad afectará también a los recubrimientos depositados posteriormente sobre los esmaltes. En

la imagen de AFM se puede observar que el diámetro promedio de las partículas de Zircón que sobresalen del esmalte es de $\sim 300\text{nm}$, siendo del mismo orden que el espesor de los recubrimientos observado por MEB anteriormente. Esto va a condicionar en gran medida la rugosidad final de los recubrimientos de sílice-CB.

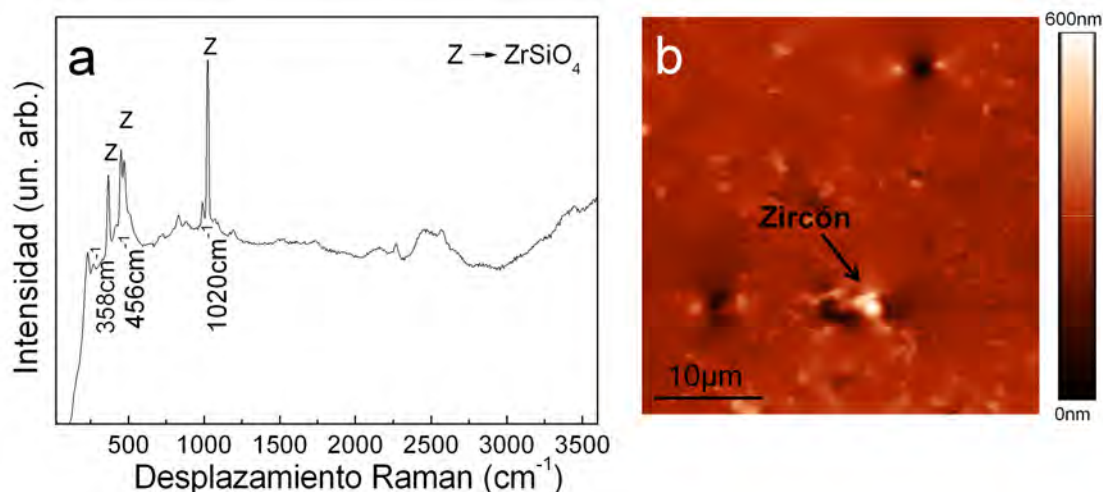


Figura 6.25: a) Espectros de desplazamiento Raman e b) imagen de AFM del esmalte sanitario.

En la figura 6.26 se muestran los espectros Raman del polvo de partida de CB y del composite de sílice-CB con 50 % en peso de CB secado a temperatura ambiente. En ambos casos se pueden observar los picos característicos de las nanopartículas de CB a $\sim 1342\text{cm}^{-1}$ el pico desordenado, D_1 , que corresponde al estado desordenado del carbono y es atribuido a la hibridación sp^3 (tetraédrico), y alrededor de $\sim 1601\text{cm}^{-1}$ asociado al carbono grafitico (estado ordenado), G, donde los enlaces C-C, asociados a la hibridación sp^2 (trigonal), vibran en el plano grafitico [205–207].

Cuando el CB es incorporado en la matriz de sílice se observa un desplazamiento Raman desigual de sus picos principales respecto al CB de partida, de manera que el modo desordenado, D_1 , sufre un desplazamiento Raman hacia el azul (mayores números de onda) y el ordenado, G, se desplaza hacia el rojo (menores números de onda) [156,168]. El desplazamiento Raman hacia el azul se traduce en un aumento de la constante de fuerza de los enlaces y por tanto una mayor energía de enlace, que puede producirse por una mayor compresión en la red y endurecimiento del material. Por el contrario, el desplazamiento

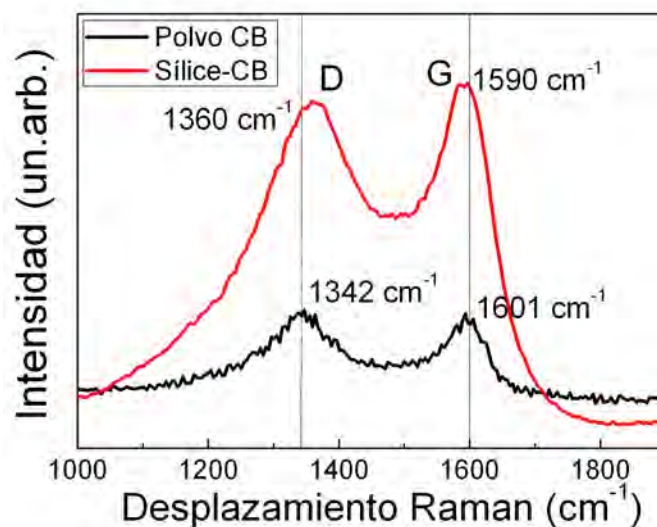


Figura 6.26: Espectros Raman del polvo de partida de CB y del composite sílice-CB con 50 % en peso de CB secado a temperatura ambiente.

Raman hacia el rojo se traduce en una disminución de la constante de fuerza y por tanto mayor vibración de los enlaces y menor energía de enlace, provocada una distensión de la red. Por tanto, estos desplazamientos de los picos se pueden deber a la combinación de diferentes efectos en el recubrimiento consolidado: la reducción del tamaño de aglomerados de CB debido al proceso de dispersión y su incorporación en la matriz de sílice que también ejerce un efecto dispersante sobre las partículas de CB; además, disminuye la interconexión entre las partículas, apareciendo a su vez nuevas interacciones de las nanopartículas de CB con la sílice. El estado de aglomeración de las nanopartículas modifica la transmisión de fonones entre ellas, produciendo una variación en la armonicidad de la vibración de las nanopartículas que es más pronunciada en los aglomerados [168,206,208]. El desplazamiento Raman de los picos D y G hacia mayores y menores números de onda respectivamente, podría deberse por tanto, a que al introducir el CB en la matriz de sílice se modifica el tipo de dispersión Raman resonante por el efecto de aislamiento que produce la sílice sobre las nanopartículas de CB reduciendo el efecto de alta energía del láser sobre él [209–211]. La sílice no presenta picos Raman, sino una banda ancha a bajos números de onda ($400\text{--}500\text{cm}^{-1}$), por lo que esa región del espectro no será mostrado en las figuras [202,212,213].

6.5.1. Espectros Raman promedio

Una vez estudiado el efecto de introducir las nanopartículas de CB en la matriz de sílice, se procedió a estudiar la evolución de la estructura de los composites cuando se someten a diferentes tratamientos térmicos. En la figura 6.27 se observan los espectros Raman de los recubrimientos de sílice-CB con el 50 % en peso de CB tratados térmicamente a 300°C 5h (espectro a), a 400°C 1h (espectro b) y a 500°C 1h (espectro c). Se trata de espectros Raman promedio obtenidos a partir de una imagen del perfil de profundidad de los recubrimientos, siguiendo el plano XZ, realizada a partir de 2400 espectros puntuales. En la figura 6.27 también se representa la deconvolución de cada espectro, dando lugar a 4 bandas diferentes que se corresponden con dos picos intensos principales, D_1 y G, y otros dos más débiles, D_3 y D_4 .

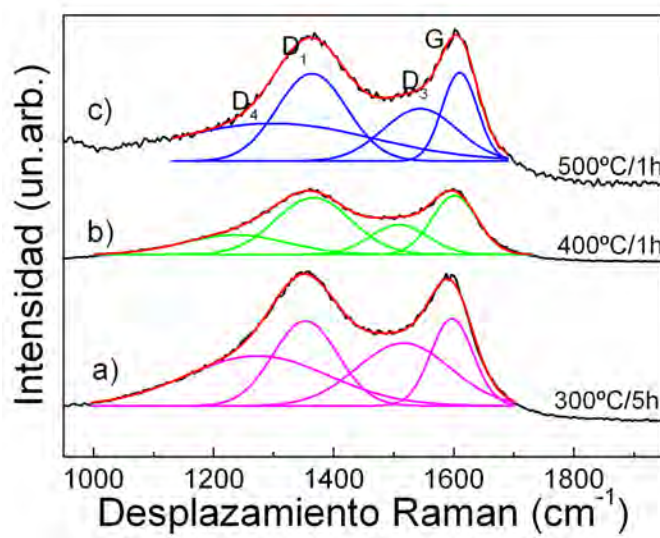


Figura 6.27: Espectros promedio de desplazamiento Raman de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratados térmicamente a a) 300°C 5h, b) 400°C 1h y c) 500°C 1h.

La deconvolución de los espectros de desplazamiento Raman se ajusta a 4 gaussianas con un coeficiente de determinación del ajuste de $R^2 > 99.7\%$. El modo D_2 correspondiente a la red gráfica desordenada característica de las superficies de las láminas de grafeno con simetría E_{2g} , debería aparecer a $\sim 1620\text{cm}^{-1}$, pero debido a la estructura amorfa del CB, este pico no está presente en el espectro [214, 215]. Los picos de desplazamiento Raman

a $\sim 1350\text{cm}^{-1}$ y $\sim 1595\text{cm}^{-1}$ corresponden a los estados desordenado y ordenado respectivamente, como se comentó previamente. Los picos de desplazamiento Raman D_3 y D_4 se atribuyen a la fase amorfa del carbono. El pico D_3 , a $\sim 1530\text{cm}^{-1}$, se asocia a estados con un alto desorden y poco orden gráfico de los enlaces sp^2 que afectan a los modos de vibración de C-C y C=C [214]. El pico D_4 aparece a $\sim 1200\text{cm}^{-1}$ y está asociado a las impurezas iónicas del material [215]. El estado amorfo del carbono se debe a las dislocaciones de los enlaces y a los defectos en el material. La posición, la anchura a mitad de pico (FWHM) y la intensidad relativa de los picos de desplazamiento Raman dependen del índice de grafitización del carbono, del tamaño del cristal y de los defectos en la microestructura de las nanopartículas de carbono [206, 216]. El desorden está inversamente relacionado con el tamaño de las partículas primarias y, por tanto, los composites con partículas primarias de mayor tamaño presentarán menos estados desordenados [214].

En la tabla 6.1 se muestran los valores correspondientes a la posición, el área, la FWHM y la intensidad de los picos resueltos para los espectros de desplazamiento Raman de los tres recubrimientos tratados térmicamente a diferentes temperaturas. Además, la tabla muestra los valores del coeficiente de intensidades, $R = I_{D_1}/I_G$, y el tamaño de cristalito, L_a .

Mode	300°C/5h				400°C/1h				500°C/1h			
	ν_0 (cm^{-1})	Área (%)	FWHM (cm^{-1})	I_0	ν_0 (cm^{-1})	Área (%)	FWHM (cm^{-1})	I_0	ν_0 (cm^{-1})	Área (%)	FWHM (cm^{-1})	I_0
G	1595.9	16.6	82.8	97.1	1601.2	25.0	89.6	183.2	1608.1	15.1	68.9	269.5
D_1	1358.9	26.8	127.1	95.4	1363.8	40.2	149.4	181.7	1365.9	29.6	136.8	268.6
D_3	1516.4	24.4	182.7	80.0	1509.1	15.9	112.5	162.8	1544.0	18.8	145.1	245.0
D_4	1272.7	39.1	278.9	71.0	1235.9	18.8	203.2	155.5	1298.9	36.5	390.9	234.4
R				0.98				0.99				0.99
L_a (nm)				4.44				4.39				4.35

Tabla 6.1: Valores de posición, área, FWHM, intensidad, R y L_a de los picos resueltos en los espectros Raman para los recubrimientos tratados a diferentes temperaturas.

Mediante la relación existente entre la intensidad de los dos picos principales se puede obtener información sobre la estructura, la ordenación de los enlaces sp^2 y sp^3 y el tamaño de los cristalitos gráficos. La intensidad del pico G, I_G , depende en gran medida de la

polarizabilidad de los estados π en los enlaces sp^2 del carbono y la intensidad del pico D, I_{D_1} , aumenta con el incremento de desorden o con la disminución del tamaño de cristalito en la estructura del carbono [205,214,217]. Así, L_a depende inversamente del cociente de intensidades entre el pico desordenado y el ordenado (R), ecuación 6.1, y por tanto, el grado de desorden disminuye con el incremento del tamaño de cristalito.

$$L_a = 4,35 \cdot \frac{I_G}{I_{D_1}} \quad (6.1)$$

El tamaño de cristalito apenas varía con la temperatura del tratamiento térmico (tabla 6.1) siendo su valor de $R \sim 1$ en todos los casos, $R = I_{D_1}/I_G \sim 1$, que corresponde con carbono amorfo [206].

Se observa una diferencia muy significativa en el desplazamiento Raman de los picos con la temperatura del tratamiento térmico. El pico G sufre un desplazamiento Raman de $\sim 6.4 cm^{-1}$ y $\sim 12.2 cm^{-1}$ hacia el azul cuando la temperatura del tratamiento térmico aumenta a 400°C 1h y 500°C 1h respectivamente. No obstante, el efecto de la temperatura del tratamiento térmico sobre el pico D_1 es menos significativo, desplazándose a mayores números de onda $\sim 4.9 cm^{-1}$ y $\sim 7 cm^{-1}$ para 400°C 1h y 500°C 1h respectivamente. Los picos D_3 y D_4 también experimentan un importante desplazamiento Raman hacia el azul pero sólo al aumentar la temperatura hasta 500°C 1h.

El desplazamiento Raman hacia el azul que experimentan los picos G y D_1 al aumentar la temperatura del tratamiento térmico se debe a la mayor densificación de la matriz de sílice que favorece la transmisión de los fonones debido a la encapsulación del CB. El mayor desplazamiento del pico G se correlaciona con el aumento de la constante de fuerza de los enlaces covalentes C=C en el plano gráfitico lo que se asocia con la densificación de la matriz. Sin embargo, el pico desordenado, D_1 , se deslaza en menor medida ya que es más sensible a la vibración de anarmonicidad, estando la vibración de los fonones limitada en estructuras con defectos [218,219]. Asimismo, los estados amorfos y desordenados absorben en mayor medida las fuerzas de compresión, mientras que en una estructura ordenada estas fuerzas se encuentran más localizadas.

El área y la FWHM de los picos G y D_1 dan información sobre los procesos de orden-desorden. El área del pico desordenado, D_1 , es el mayor para todas los recubrimientos,

indicando el predominio del estado desordenado, y consecuentemente el área del pico G es más estrecho. Con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico a 500°C 1h se procede una disminución de la semianchura, FWHM, de todos los picos lo que podría deberse a una disminución de la fase amorfa del material y a la oxidación del carbono. Las bandas de D_1 y D_3 reflejan el grado de desorden de los recubrimientos [214]. Sin embargo, en los recubrimientos medidos, estos cambios son mínimos, por lo que no se puede establecer una tendencia clara. Se observa que el pico D_4 es el más ancho en todas las muestras, lo que se podría deber a la contribución de la matriz de sílice que presenta bandas anchas en torno a los picos de CB, generando mayor señal de fondo lo que puede modificar ligeramente sus modos Raman.

Se obtiene que las diferencias en los parámetros obtenidos del espectro Raman promedio de los recubrimientos son poco significativas. Además, la naturaleza de la nanoestructura de los composites dificulta en gran medida el análisis de los materiales debido a que las variaciones en los desplazamientos Raman que se encuentran en diferentes nano-regiones no pueden resolverse en un espectro promedio. Indudablemente, estas variaciones están localizadas en regiones por debajo del límite de resolución óptica, por lo que se hace necesario un aumento de la resolución espacial para los espectros Raman que se llevará acabo mediante un estudio de Raman Confocal acoplado con un AFM en la siguiente sección.

6.5.2. Caracterización de los recubrimientos mediante el acoplamiento de Microscopía Raman Confocal (MRC) y AFM

La caracterización de los recubrimientos en superficie se ha llevado acabo mediante la realización de una imagen a partir del barrido de espectros Raman en el plano XY. Cada punto de la imagen es la representación de un espectro Raman y cada imagen tomada es una suma de ~ 2400 espectros. Asimismo, se ha realizado una imagen de topografía mediante AFM del mismo área de barrido empleado en MRC gracias al acoplamiento entre ambas técnicas. Por último, se ha realizado también una imagen de barrido en profundidad, plano XZ, que está comprendida dentro del área XY estudiada. Esta imagen de barrido en profundidad también ha sido realizada a partir de ~ 2400 espectros. Las imágenes de barrido en XZ además de dar información estructural del recubrimiento permiten establecer

el espesor del mismo. En la figura 6.28 se pueden observar estos tres tipos de imágenes MRC y AFM para los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB y un 2.75 % en peso de Triton X-100, tratados térmicamente a 300°C 5h (figura 6.28a), 400°C 1h (figura 6.28b) y 500°C 1h (figura 6.28c), donde la línea amarilla que aparece en las imágenes de AFM y MRC, corresponde a la línea donde se ha realizado el perfil en profundidad. Todas las imágenes de barridos de espectros Raman que se presentan se han obtenido sobre la intensidad del modo Raman G de la fase conductora ya que en dicho modo Raman se observan mayores diferencias.

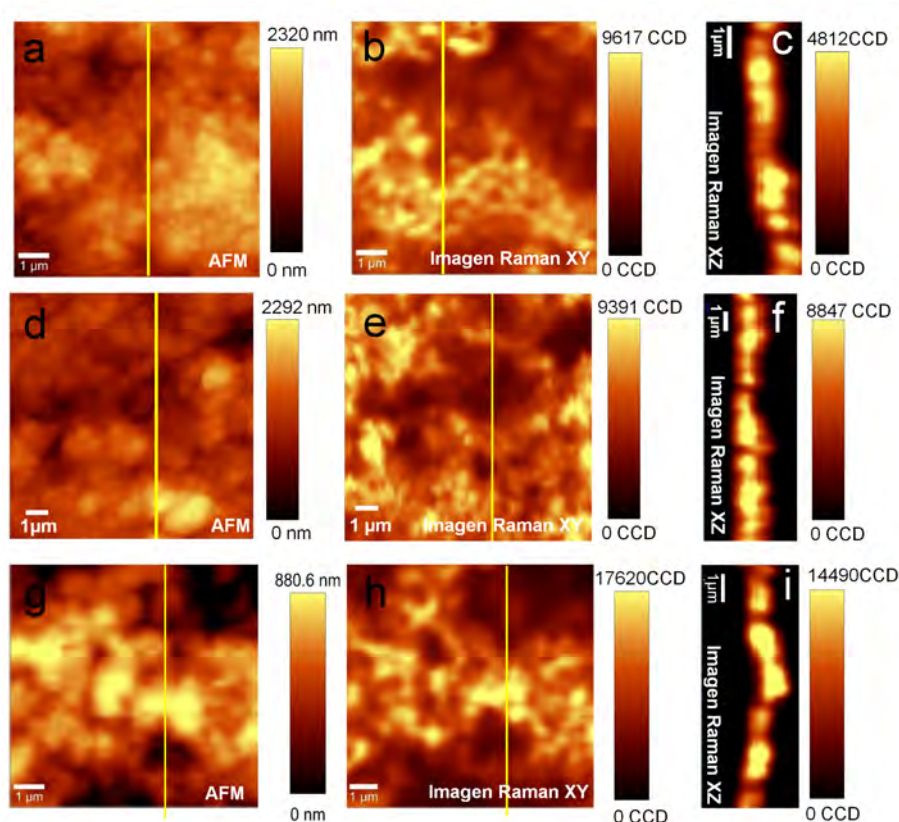


Figura 6.28: Imágenes de AFM y de Microscopía Raman Confocal en superficie (XY) y en profundidad (XZ) de la intensidad del modo Raman G de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB y 2.75 % en peso de surfactante tratados térmicamente a a), b) y c) 300°C 5h, d), e) y f) 400°C 1h y g), h) y i) 500°C 1h. La línea amarilla indica dónde se ha realizado la imagen XZ.

En las imágenes de AFM se observa que el recubrimiento que posee una superficie más homogénea es el correspondiente al tratamiento térmico de 300°C 5h. Un aumento

de la temperatura de tratamiento térmico produce la presencia de defectos debido a la degradación del CB, que reducen el grado de percolación entre los aglomerados de CB. En las imágenes de AFM no se obtiene la resolución necesaria para definir con claridad las partículas primarias de los aglomerados de CB, sin embargo, confirma la relación entre el número de poros y defectos que aparecen al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. Asimismo, el proceso de densificación produce una disminución de la rugosidad superficial de los recubrimientos, a pesar de la aparición de defectos, el valor de rugosidad cuadrática media (RMS) es similar o ligeramente menor al aumentar la temperatura, siendo $\sim 354\text{nm}$ para el recubrimiento tratado térmicamente a 300°C 5h, $\sim 310\text{nm}$ cuando se trata a 400°C 1h y $\sim 230\text{nm}$ cuando el tratamiento es de 500°C 1h. Los valores de rugosidad están correlacionados con la disminución del tamaño de aglomerado al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. Hay que tener en cuenta que en el recubrimiento tratado térmicamente a 500°C 1h aparecen regiones donde las nanopartículas de CB han volatilizado dejando una porosidad abierta en la matriz de sílice y por tanto, disminuyendo la percolación de la fase conductora, atribuyéndose al proceso de reordenación entre la fase de sílice y las nanopartículas de CB.

En las imágenes MRC en superficie, XY, se puede observar la correlación con la topografía obtenida por AFM. Se debe tener presente que las imágenes de barridos de espectros Raman en superficie pueden llevar a un error asociado con la intensidad de la señal láser que depende en gran medida del punto focal del láser. De esta manera, las regiones del recubrimiento que estén fuera del plano focal, por encima o por debajo de él, darán menor señal Raman que las regiones que se encuentren en el plano focal. Este efecto es, por tanto, más acusado para los recubrimientos con mayor rugosidad.

Un ejemplo de este efecto se muestra en la figura 6.29 donde las regiones elevadas observadas en la topografía por AFM, están por encima del plano focal, apareciendo como zonas oscuras (de menor intensidad Raman) en la imagen Raman XY como si en esa zona hubiese menor contenido en CB. Para minimizar esta fuente de error se recurre a las imágenes de AFM donde se puede determinar la influencia de la topografía del recubrimiento en la intensidad Raman determinando si una menor señal se debe a una concentración menor de CB o a una zona más elevada del recubrimiento.

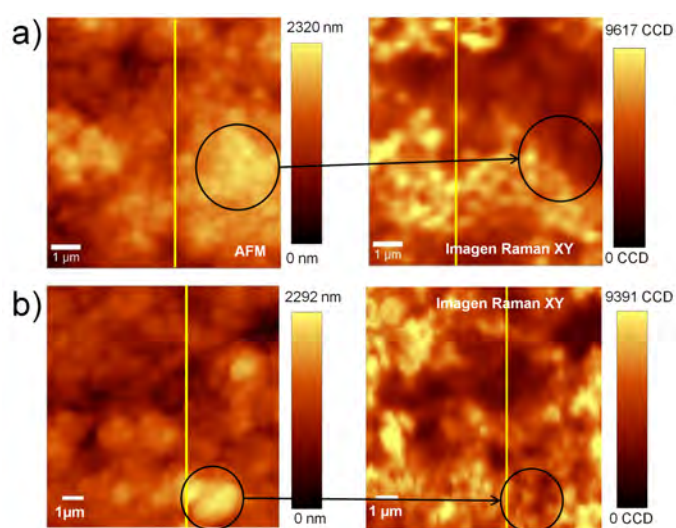


Figura 6.29: Imágenes de AFM, y de MRC en superficie (XY) de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB y 2.75 % en peso de surfactante tratados térmicamente a a) 300°C 5h y b) 400°C 1h. Los círculos muestran las zonas donde los resultados de AFM no coinciden con los obtenidos por Raman.

En las imágenes MRC en profundidad (XZ) se pueden identificar diferencias de alturas que se establecieron en la topografía (AFM). En estas imágenes se diferencia claramente el espesor del recubrimiento, la presencia y distribución de aglomerados de negro de humo en su interior y la rugosidad del sustrato de esmalte sanitario. El valor de los espesores de los recubrimientos se pueden estimar en función de la temperatura del tratamiento térmico, siendo de $\sim 900\text{nm}$, $\sim 850\text{nm}$ y $\sim 600\text{nm}$ para 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h respectivamente. Como se observa, el espesor disminuye al aumentar la temperatura del tratamiento térmico debido a la densificación de la matriz, aspecto que influye en la compresión de las partículas de negro de humo y en la reducción del tamaño de los aglomerados de CB, ya que produce una reordenación de los mismos. Los espesores de los recubrimientos estimados mediante esta técnica pueden ser más altos que los obtenidos por MEB, debido a que la intensidad Raman sufre un fenómeno de dispersión de la señal al aproximarse al material, obteniéndose una señal Raman más débil en las proximidades al recubrimiento, lo que incrementa su espesor. Para tratamiento térmicos de 500°C 1h la degradación de las nanopartículas de CB por volatilización produce defectos en el composite. Sin embargo, la intensidad de la señal Raman del pico correspondiente el modo G no permite establecer

una relación entre las partículas o aglomerados de CB y la matriz de sílice obtenida por sol-gel.

Por tanto, mediante el acoplamiento del AFM y MRC se ha podido correlacionar la microestructura de los recubrimientos con la información obtenida de la señal Raman. Se ha establecido que en dicho análisis es necesario realizar barridos en profundidad que ofrecen una mayor precisión para determinar los espesores de los recubrimientos.

6.5.3. Caracterización de los recubrimientos mediante desplazamientos Raman con alta resolución espacial

En la figura 6.30 se observan las imágenes de MRC de la superficie (plano XY) para los recubrimientos estudiados anteriormente tratados térmicamente a 300°C 5h (figura 6.30a), 400°C 1h (figura 6.30b) y 500°C 1h (figura 6.30c). Estas imágenes han sido obtenidas para el modo Raman G del Negro de Humo. En todos los casos se pueden observar dos tipos de desplazamientos principales de acuerdo con la escala lateral de desplazamiento Raman (barra de colores), mostrando que se produce un mayor desplazamiento Raman hacia mayores números de onda en aquellas zonas donde la señal de intensidad Raman del modo G del CB es menor, como se observa en las imágenes de la sección anterior. Por el contrario, se observa un menor desplazamiento Raman (color naranja-amarillo en la imagen) en las zonas con mayor intensidad Raman del modo G (amarillo). Los recubrimientos tratados térmicamente a 300°C 5h y 500°C 1h muestran un mayor desplazamiento Raman a mayores números de onda que el recubrimiento tratado a 400°C 1h.

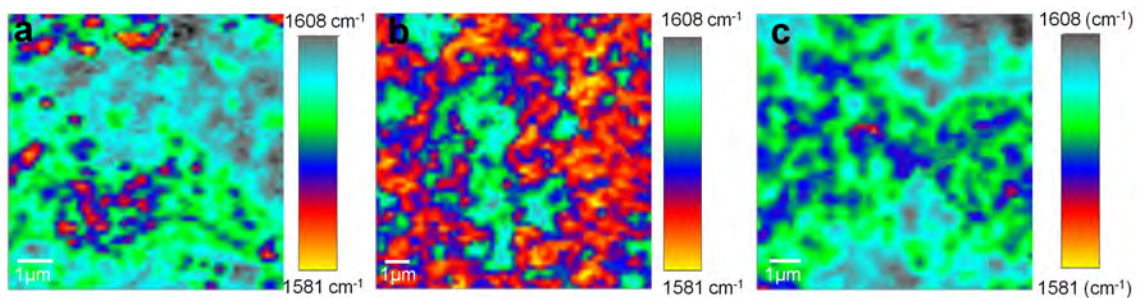


Figura 6.30: Imágenes de MRC empleando desplazamiento Raman del modo G del CB en la superficie (XY) de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB y 2.75 % en peso de surfactante tratados térmicamente a a) 300°C 5h, b) 400°C 1h y c) 500°C 1h.

A partir de estos datos se puede establecer la correlación con la microestructura del recubrimiento. En regiones donde los aglomerados de CB son mayores en tamaño y con un mayor relieve en la topografía, la matriz de sílice ejerce un menor efecto de compresión, mientras que en las zonas con aglomerados de menor tamaño que presentan un menor relieve y por tanto se asocian con regiones más compactas, se obtienen valores de desplazamiento Raman de mayores energías. Estos dos tipos de desplazamiento pueden analizarse cuantitativamente en los histogramas de la figura 6.31, donde se representa el número de píxeles de la imagen con un mismo desplazamiento Raman.

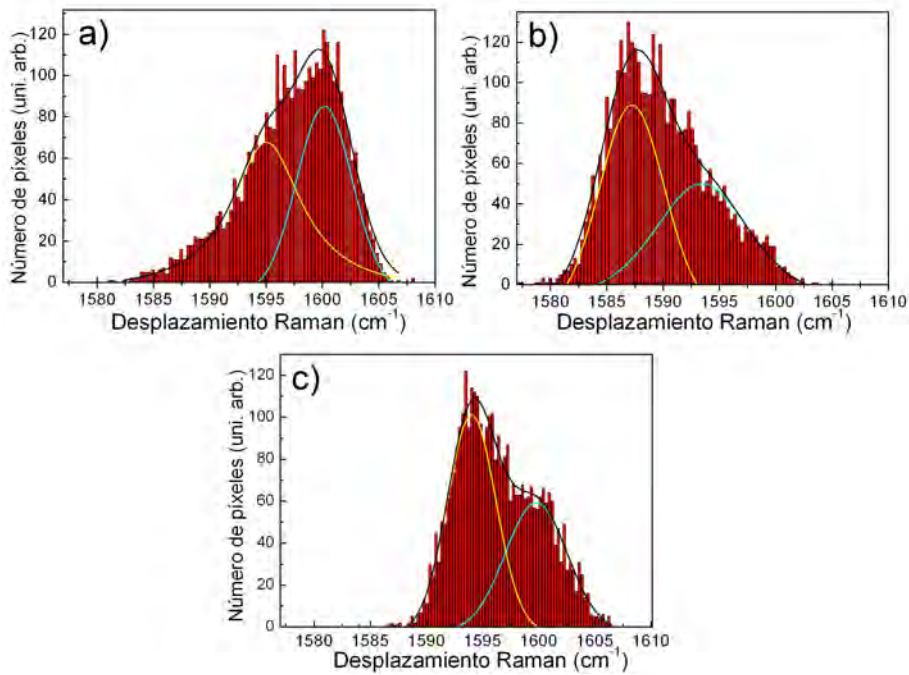


Figura 6.31: Histogramas de los desplazamientos Raman del modo G del CB para las imágenes MRC en superficie (XY) de los recubrimientos tratados térmicamente a a) 300°C 5h, b) 400°C 1h y c) 500°C 1h.

Hay que recordar que cada píxel de la imagen corresponde a un espectro puntual del área medida. El desplazamiento Raman principal observado en los histogramas corresponde a $\sim 1600\text{cm}^{-1}$, $\sim 1587\text{cm}^{-1}$ y $\sim 1594\text{cm}^{-1}$ para los recubrimientos tratados a 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h respectivamente. Estos valores de desplazamientos Raman difieren con los analizados previamente en los espectros promedio del perfil en profundidad (figura 6.27). Estas diferencias se atribuyen al efecto que ejerce la topografía de los recubrimientos

sobre la imagen MRC, mencionada en la sección anterior, y que limitaría igualmente la resolución espacial de dichas imágenes que pueden resultar insuficientes para la caracterización Raman, al igual que ocurría en las imágenes de intensidad Raman. Por esta razón, sería más apropiado analizar el desplazamiento Raman de las imágenes MRC tomadas en profundidad, donde la rugosidad de los recubrimientos puede determinarse con mayor precisión.

En la figura 6.32 se observan las imágenes de desplazamiento Raman en profundidad del modo Raman G del CB (figura 6.32b) y las gráficas de intensidad y desplazamiento Raman en función de la profundidad (figura 6.32a) para las tres temperaturas de tratamiento. En las imágenes Raman se observa una escala de profundidad en μm , donde $Z=0\mu\text{m}$ corresponde al plano donde se realizó la imagen MRC en superficie, es decir, el plano focal de la medida en superficie. Como se puede observar, este plano no se corresponde con la superficie real del recubrimiento. Este mismo plano de enfoque se representa con una línea de puntos en las curvas de intensidad y desplazamiento Raman (figura 6.32a), determinando cuáles son los valores de intensidad y desplazamiento Raman del modo Raman G del CB medidos en ese plano. Mediante la medida en profundidad sí es posible correlacionar los espectros Raman y sus desplazamientos con la nanoestructura observada en el AFM.

Las imágenes MRC de desplazamiento Raman en profundidad muestran zonas discontinuas con un menor desplazamiento Raman en el interior del recubrimiento, que se corresponden con los aglomerados de CB. Estas regiones centrales están rodeadas de partículas de CB desplazadas hacia mayores energías (representadas en azul-violeta en la escala de colores), que se asocia con partículas que presentan una mayor interacción con la matriz de sílice, de manera que cuanto mayor es dicha interacción, mayor es el desplazamiento Raman hacia el azul. Asimismo, las zonas más desplazadas se corresponden con las partículas de CB más dispersas. Por tanto, a partir de las imágenes MRC del desplazamiento Raman del modo Raman G del CB en profundidad se puede determinar tanto la distribución del CB dentro del recubrimiento, como las zonas de mayor interacción del CB con la matriz de sílice, de forma que las zonas más internas de los aglomerados sufren un menor efecto de compresión por la matriz de sílice. Las zonas más externas de los aglomerados experimentan una mayor interacción. Esta relación inversa de la intensidad de la señal con el desplazamiento Raman también puede observarse en la gráfica de la figura 6.32a.

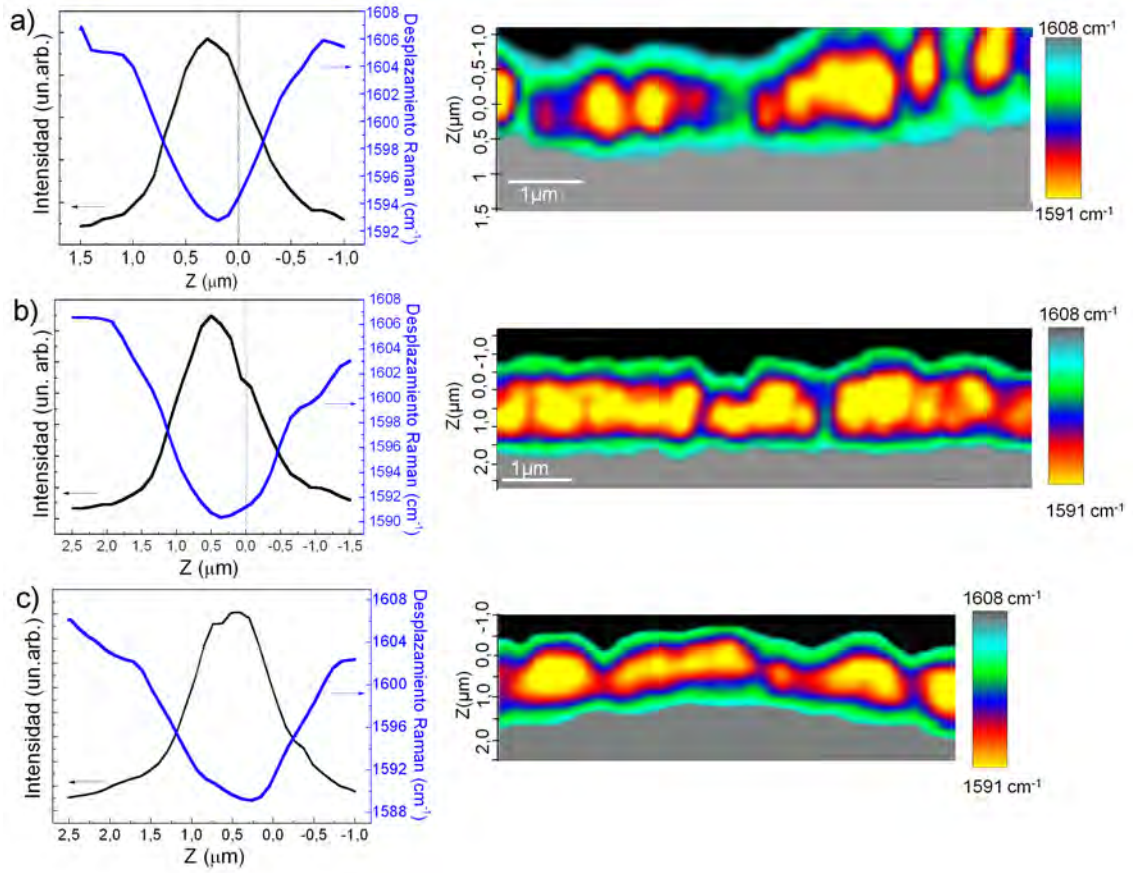


Figura 6.32: Imágenes MRC empleando el desplazamiento Raman y las gráficas de intensidad en profundidad (XZ) del modo Raman G del CB para los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB y 2.75 % en peso de surfactante tratados térmicamente a a) 300°C 5h y b) 400°C 1h y c) 500°C 1h.

En la figura 6.33 pueden observarse los histogramas de las imágenes de MRC correspondientes al desplazamiento Raman del modo Raman G del CB en profundidad.

En esta medida sí se contempla el espesor del recubrimiento en su totalidad y por tanto resulta de mayor utilidad para determinar el desplazamiento de los modos Raman en el recubrimiento completo. Se observa que los histogramas presentan una estructura bimodal donde la mayor cantidad de eventos se producen para desplazamientos Raman a $\sim 1599\text{cm}^{-1}$, $\sim 1602\text{cm}^{-1}$ y $\sim 1609\text{cm}^{-1}$ para los recubrimientos tratados a 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h, respectivamente. De esta forma se constata que al aumentar la temperatura de tratamiento térmico se produce un mayor desplazamiento Raman hacia el azul del modo

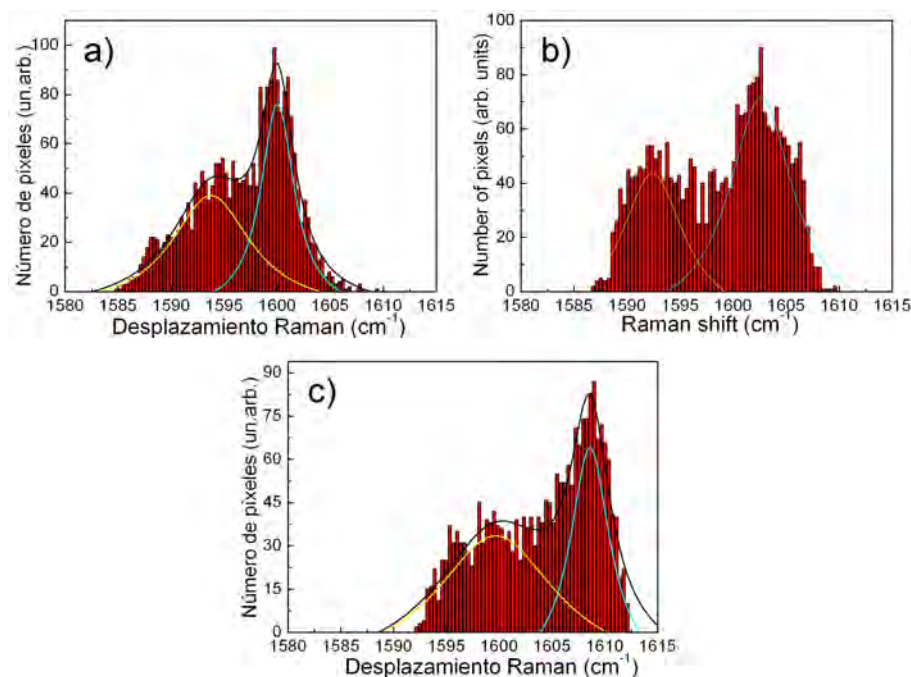


Figura 6.33: Histogramas de los desplazamientos Raman observados en las imágenes MRC en profundidad (XZ) del modo Raman G del CB para los recubrimientos tratados térmicamente a a) 300°C 5h, b) 400°C 1h y c) 500°C 1h.

G debido a la mayor densificación de la matriz de sílice y la interacción sílice-CB. Estos valores de desplazamiento Raman coinciden en mayor medida con los reflejados en la tabla 6.1.

Por tanto, se puede concluir que para determinar con alta resolución espectral la nanoestructura de recubrimientos delgados con elevada rugosidad, es más apropiado realizar medidas en profundidad a partir de la topografía AFM. Mediante esta metodología se ha conseguido establecer la micro y nanoestructura de los composites preparados, pudiendo establecer la correlación con la temperatura del tratamiento térmico y la interacción del CB con la matriz de sílice. Se debe resaltar que a partir la metodología seguida, la resolución espacial está por debajo del límite de resolución óptica gracias a la combinación de ambas técnicas, AFM y MRC. Asimismo, se han podido estimar los espesores de los recubrimientos tratados térmicamente a diferentes temperaturas corroborando el efecto del grado de densificación de la sílice sobre la microestructura.

6.6. Espectroscopía Raman de los recubrimientos de sílice-CB-NFC

Una vez analizado el Raman de los composites sílice-CB en profundidad, se va a estudiar el efecto que produce la introducción de las NFC en el composite. En primer lugar, se ha estudiado el efecto de la incorporación de NFC en la matriz de sílice (20 % en peso de NFC y 2.75 % en peso de surfactante) y la temperatura de tratamiento térmico, figura 6.34.

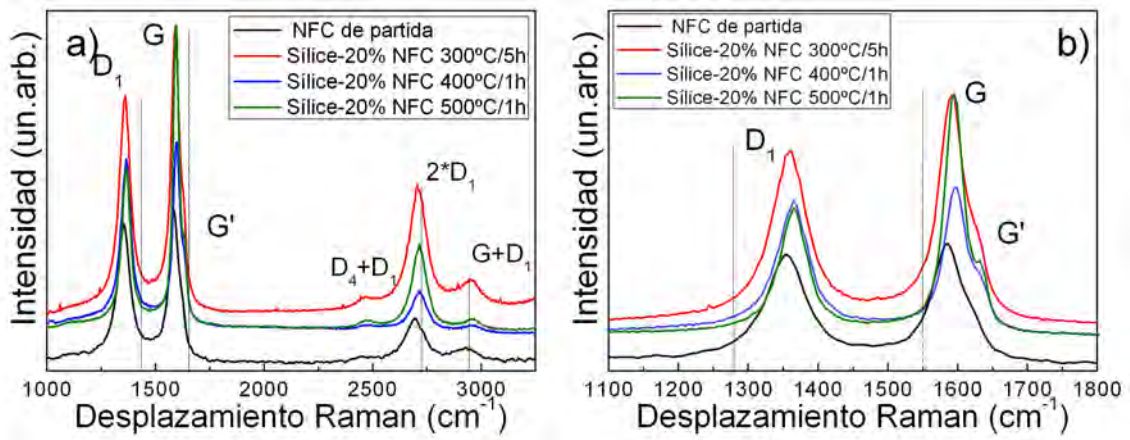


Figura 6.34: a) Espectros Raman y b) una ampliación en torno a $1200\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ de las NFC de partida, y de los recubrimientos de sílice con 20 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h.

La figura 6.34b muestra una imagen ampliada de la zona de los picos principales (D_1 y G) donde se observa que las NFC de partida presentan dos bandas gráficas típicas de los materiales carbonosos a $\sim 1355\text{cm}^{-1}$ asociada al estado desordenado, D_1 , y atribuido a los enlaces sp^3 del carbono (tetraédricos) y a $\sim 1585\text{cm}^{-1}$ correspondiente al pico ordenado, G, asociado a los enlaces sp^2 del carbono (trigonal), de forma análoga a las nanopartículas de CB. En este caso, además se evidencia una banda en forma de hombro del modo Raman G que no está presente para las nanopartículas de CB a $\sim 1628\text{cm}^{-1}$ que se asocia con defectos en el modo ordenado (correspondiente al pico D_2 mencionado en secciones anteriores) [15, 168, 170, 205, 210]. Estos modos Raman, D_1 y G, se desplazan hacia números de onda mayores, $\sim 5\text{cm}^{-1}$ y $\sim 12.5\text{cm}^{-1}$ respectivamente, cuando se introducen en la matriz de sílice. Este desplazamiento se debe a los efectos de compresión por parte de la matriz

de sílice cuando ésta densifica. Estos dos modos Raman principales también pueden ser deconvolucionados en 4 modos, G, D_1 , D_3 y D_4 , que se ajustan a 4 gaussianas [214,216,220]. En los espectros de las NFC aparecen las bandas de segundo orden a $\sim 2468\text{cm}^{-1}$, asociada a la combinación de los picos D_1 y D_4 , a $\sim 2706\text{cm}^{-1}$ que es el sobretono de la banda D_1 , y a $\sim 2955\text{cm}^{-1}$ que es la combinación de los picos G y D_1 [214,221]. Además, en la figura 6.34b se puede observar un desplazamiento hacia el azul de $\sim 5\text{cm}^{-1}$ de los dos picos principales cuando aumenta la temperatura de tratamiento de 300°C a 400°C , mientras que al aumentar hasta 500°C no se observa un desplazamiento Raman adicional. La posición de los desplazamientos Raman se resume en la tabla 6.2.

Bandas Raman	D_1 (cm^{-1})	G (cm^{-1})	Hombro de G (cm^{-1})	$D_4 + D_1$ (cm^{-1})	$2 * D_1$ (cm^{-1})	$G + D_1$ (cm^{-1})	$R = I_{D_1}/I_G$
NFC de partida	1354.8	1585.3	1619.0	2458.6	2695.1	2927.1	0.99
sílice-NFC 300°C 5h	1360.1	1592.8	1627.7	2467.9	2706.4	2955.2	0.96
sílice-NFC 400°C 5h	1365.9	1597.2	1632.2	2478.9	2716.3	2960.1	0.99
sílice-NFC 500°C 5h	1365.3	1595.4	1631.9	2472.8	2714.6	2956.3	0.93

Tabla 6.2: Posición de los desplazamientos Raman y valor de R para las NFC de partida y los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de NFC y 2.75 % en peso de surfactante tratados térmicamente a diferentes temperaturas.

El desplazamiento Raman a mayores energías está correlacionado con el aumento de la constante de fuerza de los enlaces de carbono en el plano gráfico, y se produce por la densificación de la matriz que aumenta con la temperatura del tratamiento térmico, incrementando así la interacción con la sílice. El coeficiente de intensidades, R, es para todas las muestras $R < 1$, aspecto que indica el predominio de la grafitización para la fase conductora [168,221].

La incorporación de las NFC en el composite de sílice-CB permite reducir la concentración en peso de la fase conductora proporcionando buena respuesta eléctrica a los recubrimientos. En la figura 6.35 se observa el efecto de introducir diferentes concentraciones de las NFC en el composite de sílice-CB con 20 % en peso de CB tratado a 400°C 1h. Se puede comprobar que no se produce variación en el desplazamiento Raman, lo que

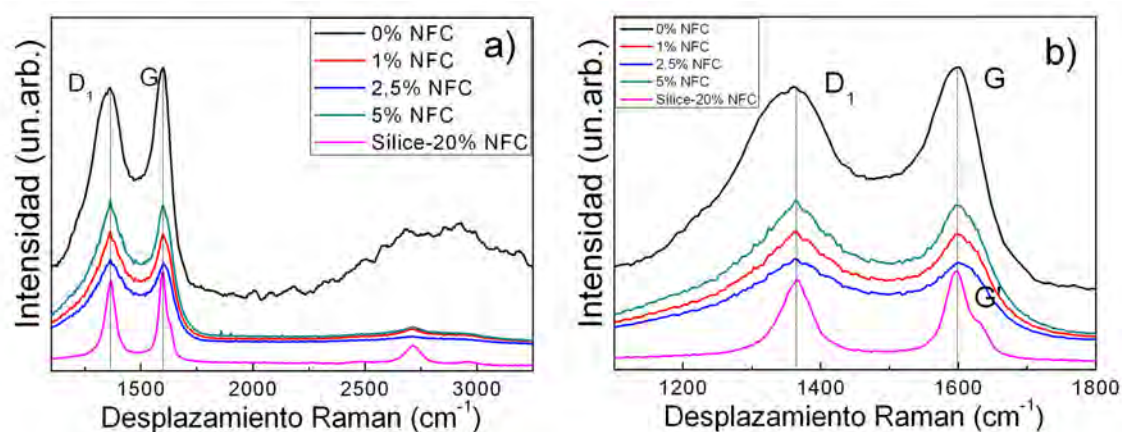


Figura 6.35: a) Espectros Raman y b) una ampliación entre $\sim 1100\text{-}2100\text{cm}^{-1}$ de los recubrimientos de sílice con 20 % en peso de CB y una concentración de 0-5 % en peso de NFC y el recubrimiento de sílice-NFC con 20 % en peso de NFC con 2.75 % en peso de surfactante, tratados térmicamente a 400°C 1h.

verifica que no se producen tensiones significativas en la matriz de sílice cuando se añaden las NFC. No obstante, sí se aprecia un estrechamiento de las bandas al aumentar la concentración de NFC en el composite debido a la contribución cristalina de su estructura. Además, se observa la aparición del hombro G típico de materiales gráficos defectuosos y de los modos de segundo orden que se hacen menos intensos a medida que disminuye la concentración de NFC, hasta llegar al recubrimiento que sólo contiene sílice-CB donde aparece una banda ancha poco definida, que es indicativa del desorden y aglomeración de las nanopartículas de CB.

6.6.1. Caracterización mediante MRC de la superficie de los recubrimientos

En esta sección se estudiarán únicamente los recubrimientos de sílice-20 % en peso de CB-1 % en peso de NFC y se obviarán los recubrimientos con un contenido de 2.5 % en peso de NFC por ser muy similares a las anteriores, y las de 5 % en peso de NFC porque no se obtienen resultados relevantes debido a la alta aglomeración de las mismas.

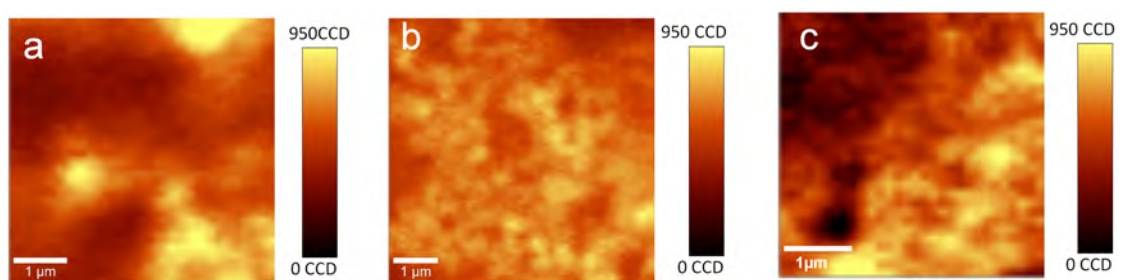


Figura 6.36: Imágenes de MRC empleando la intensidad del modo Raman G del CB de los recubrimientos de sílice-20 % en peso de CB-1 % en peso de NFC tratados térmicamente a a) 300°C 5h, b) 400°C 1h y c) 500°C 1h).

En la figura 6.36 se observan las imágenes de intensidad Raman de los recubrimientos de sílice-20 % en peso de CB-1 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h (figura 6.36a), 400°C 1h (figura 6.36b) y 500°C 1h (figura 6.36c).

Desde el punto de vista de la intensidad de la señal Raman del modo Raman G se puede observar, a bajas temperaturas de tratamiento térmico, una distribución homogénea de los materiales conductores dentro de la matriz de sílice, y a medida que aumenta la temperatura de tratamiento comienzan a aparecer algunas zonas con menor contenido en CB que producen discontinuidades en la red. Sin embargo, estas zonas pueden encontrarse conectadas mediante las NFC. Estas discontinuidades en la distribución de los materiales se hace más relevante al aumentar la temperatura de tratamiento, como se observa en las imágenes MRC de la figura 6.36, debido a que se produce la degradación de las NFC y del CB. Asimismo, el aumento del contenido en NFC hasta el 5 % en peso también podría provocar una mayor aparición de discontinuidades debido a la aglomeración de las NFC que actúa como puntos preferenciales de degradación.

En la figura 6.37a se analiza la distribución de los materiales del composite para diferentes tratamientos térmicos. Se representan por separado mediante diferentes colores los tres componentes del recubrimiento: CB (azul), sílice (verde) y NFC (rosa). En estas imágenes de MRC se puede observar que la sílice se encuentra distribuida homogéneamente por todo el recubrimiento encapsulando los materiales carbonosos. Sin embargo, en el caso del CB y las NFC se observan regiones con una distribución más inhomogénea, que es más acusado para las NFC debido a su bajo contenido en el composite.

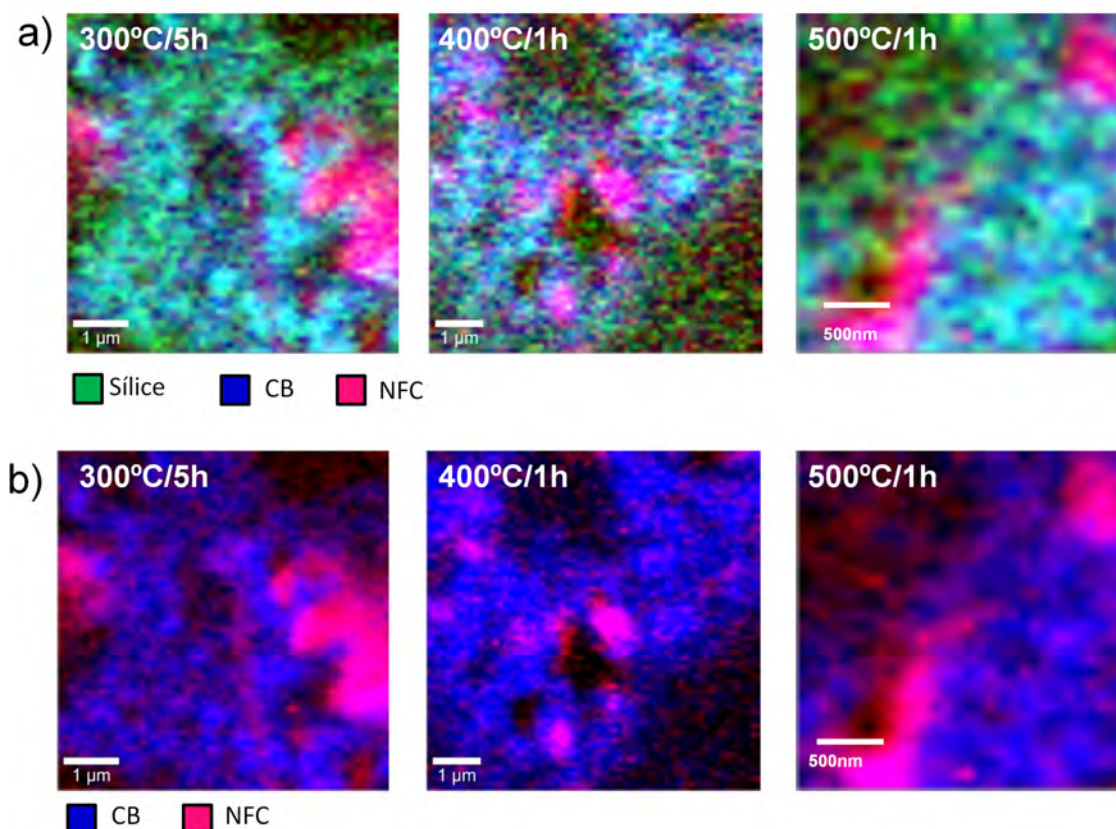


Figura 6.37: Imágenes de MRC de distribución de los materiales del composite: a) Sílice, CB y NFC y b) CB y NFC, con un 20 % y un 1 % en peso de CB y NFC respectivamente, y 2.75 % en peso de surfactante, tratados térmicamente a 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h

En la figura 6.37b se presentan las imágenes MRC donde se han aislado las distribuciones de los materiales carbonosos sin tener en cuenta la sílice (figura 6.37b), con el objetivo de visualizar con mayor claridad cómo se distribuyen estos dos materiales. Esto nos permite observar que tanto el CB como las NFC presentan una distribución más homogénea a lo largo de los recubrimientos que la que se observaba en las imágenes anteriores, sin embargo se puede apreciar la tendencia a la aglomeración de las NFC en algunas zonas. Las regiones con menor contenido de CB están interconectadas mediante las NFC que actúan favoreciendo los caminos de conducción eléctrica.

En la figura 6.38 se muestran los espectros Raman aislados del CB y NFC dentro del composite para las tres temperaturas de tratamiento térmico. Se observa que al aislar los espectros de los dos materiales aparecen mejor definidos los picos de cada uno de ellos,

como ocurre en el caso de las NFC donde aparecen los picos de segundo orden con mayor definición. Los modos D_1 y G correspondientes a las NFC son mucho más estrechos que los de CB debido a su mayor cristalinidad y ordenamiento.

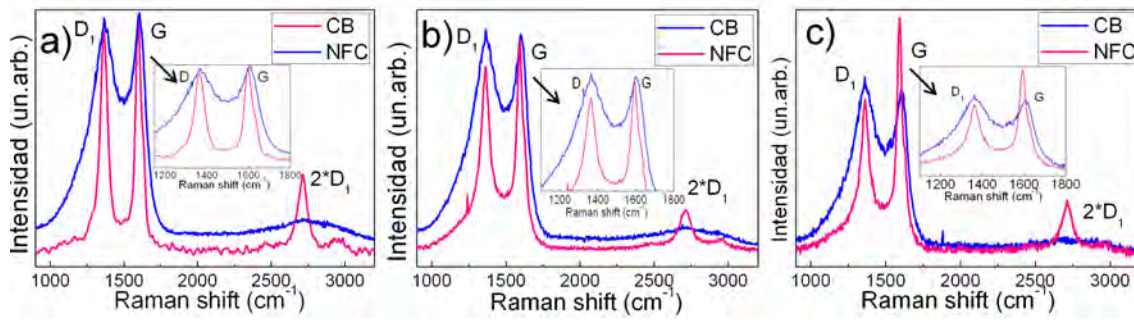


Figura 6.38: Espectros Raman aislados del CB y las NFC dentro del composite sílice con 20 % en peso de CB y 1 % en peso de NFC tratados térmicamente a de a) 300°C 5h, b) 400°C 1h y c) 500°C 1h.

Asimismo, las bandas del CB se encuentran desplazadas hacia mayores números de onda a $\sim 11\text{cm}^{-1}$ respecto a los de las NFC debido a que las fuerzas de compresión generadas por la matriz de sílice no afectan de igual manera a los dos materiales debido a las diferencias en su morfología. De esta manera, los aglomerados de CB estarán comprimidos por la matriz en todas direcciones sufriendo una mayor compactación, mientras que las NFC tendrán una dirección preferente de compresión debido a su anisotropía (la dirección longitudinal), sufriendo por tanto una menor compresión de sus enlaces carbono-carbono que resulta en un menor desplazamiento Raman hacia el azul. Asimismo, se observa que la intensidad del modo Raman G de las NFC aumenta con el incremento de la temperatura de tratamiento térmico, mientras que la del CB permanece o disminuye con respecto a la intensidad del modo Raman D_1 . Esta diferencia de comportamientos se debe a la mayor ordenación de los enlaces en las NFC que en los del CB, debido a que son más cristalinas y reactivas lo que las hace más susceptibles a la temperatura de tratamiento térmico, produciéndose una ordenación mayor de los enlaces correspondientes a la fase ordenada. Es posible, por tanto, separar los espectros de los dos materiales conductores, lo que indica que después del tratamiento térmico ambos materiales permanecen inalterados químicamente a excepción de la interacción que puede tener lugar en los puntos de unión entre ambos o con la matriz.

6.7. Conclusiones parciales

Mediante la caracterización de las propiedades reológicas, termogravimétricas, microestructurales y eléctricas se determina que la composición óptima para obtener recubrimientos delgados altamente conductores en una matriz de sílice obtenida por sol gel es de 50 % en peso de CB y un 2,75 % en peso de Triton X-100. Estas concentraciones proporcionan una estructura tipo polimérica interconectada de sílice-CB que permite alcanzar el límite de percolación, encontrando un equilibrio entre la integridad mecánica de los recubrimientos y su respuesta eléctrica funcional. Asimismo, se determina que la matriz de sílice proporciona un entorno protector al aditivo conductor gracias al recubrimiento homogéneo de la sílice y su interacción con los aglomerados de CB, retrasando térmicamente su degradación durante el tratamiento térmico.

No obstante, se han añadido NFC al composite sílice-CB con el objetivo de reducir la carga conductora (contenido de CB) para mejorar la encapsulación de los aditivos y reducir los costes. Se ha determinado que las NFC actúan favoreciendo la desaglomeración de las nanopartículas de CB durante el proceso de dispersión, además de conectar aglomerados de CB cuando se introducen en la matriz de sílice en forma de recubrimiento delgado. Mediante la caracterización de estos recubrimientos se ha determinado que la concentración adecuada del composite sílice-CB-NFC es de 20 % y 1 % en peso de CB y NFC respectivamente, cuando se le somete a un tratamiento térmico de 400°C 1h, ya que se obtiene una microestructura homogénea, con una buena dispersión de las nanopartículas de CB y sin grietas, que permite obtener una respuesta eléctrica similar a los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB.

Se ha desarrollado una metodología de medición en MRC que permite caracterizar con alta resolución espacial los recubrimientos rugosos de sílice-CB evitando en la medida de lo posible los errores de medida provocados por la rugosidad de la superficie de los recubrimientos. De esta manera se ha conseguido establecer una correlación entre la micro y nanoestructura de los recubrimientos, la temperatura del tratamiento térmico y la interacción de las nanopartículas del CB y con la matriz de sílice.

Capítulo 7

Propiedades eléctricas y térmicas de los recubrimientos de sílice con Negro de Humo y Nanofibras de Carbono

El estudio de las propiedades eléctricas y térmicas es de gran importancia a la hora de entender los mecanismos de conducción y correlacionarlos con la microestructura de los recubrimientos. Los resultados obtenidos en este trabajo son prometedores en el ámbito industrial debido a la diversidad de aplicaciones que presenta, unido a la posibilidad de ajustar la respuesta eléctrica mediante tratamientos térmicos y el contenido del aditivo conductor. Por este motivo, se analizan las propiedades eléctricas de los recubrimientos de sílice-CB y sílice-CB-NFC en función de la temperatura de tratamiento térmico y se exponen algunas de las potenciales aplicaciones que se pueden desarrollar a partir de estos recubrimientos.

7.1. Estudio de las propiedades eléctricas mediante Espectroscopía de Impedancia compleja

La sílice es un material aislante que constituye un importante componente para protección eléctrica y/o térmica tanto en la industria como en la construcción [90,171,222]. Por tanto, además de estudiar las propiedades eléctricas de los composites sílice-CB y sílice-CB-NFC, es necesario también caracterizar la matriz en la que los materiales conductores van a ser encapsulados, para poder establecer su influencia en la conducción del material. Asimismo, es necesario estudiar las propiedades eléctricas de los materiales conductores de partida, para conocer su comportamiento en un amplio rango de frecuencias.

7.1.1. Propiedades eléctricas de los recubrimientos de sílice-CB

En la figura 7.1 se observan las curvas del módulo de impedancia (figura 7.1a) y la fase (figura 7.1b) en función de la frecuencia obtenidas por espectroscopía de impedancia compleja en un rango de frecuencias de 10^{-2} a 10^6 Hz para la sílice, el CB de partida y los composites de sílice-CB a diferentes concentraciones (0-70 % en peso). Todos los composites han sido preparados con un 2.75 % en peso de Triton X-100. Estas medidas se realizaron sobre pastillas de 6.7mm de diámetro y 1.6mm de espesor mediante el método de las dos puntas, donde los electrodos de cobre se disponen a una distancia de 0.5cm [159].

En el rango de bajas frecuencias la respuesta dieléctrica está dominada por fenómenos de relajación interfacial debido al desplazamiento de carga en las intercaras, conocido como *relajación de Maxwell-Wagner-Sillars* [223–225]. Cuando se aplican señales a alta frecuencia, los procesos eléctricos están caracterizados por una rápida respuesta correspondiente a los saltos de las partículas cargadas. Cuando las fases de un composite presentan diferencias importantes en conductividad, la aplicación de un campo eléctrico produce el desplazamiento de las cargas desde la fase más conductora hacia la menos conductora [226,227].

En la figura 7.1a se observa que la sílice tiene un comportamiento dieléctrico puro con un alto valor de $|Z|$ que depende de la frecuencia, de manera que el módulo aumenta cuando la frecuencia disminuye y se vuelve prácticamente constante a frecuencias bajas, con un valor de $\sim 2 \cdot 10^8 \Omega$. El CB de partida se comporta como un material conductor (resistencia

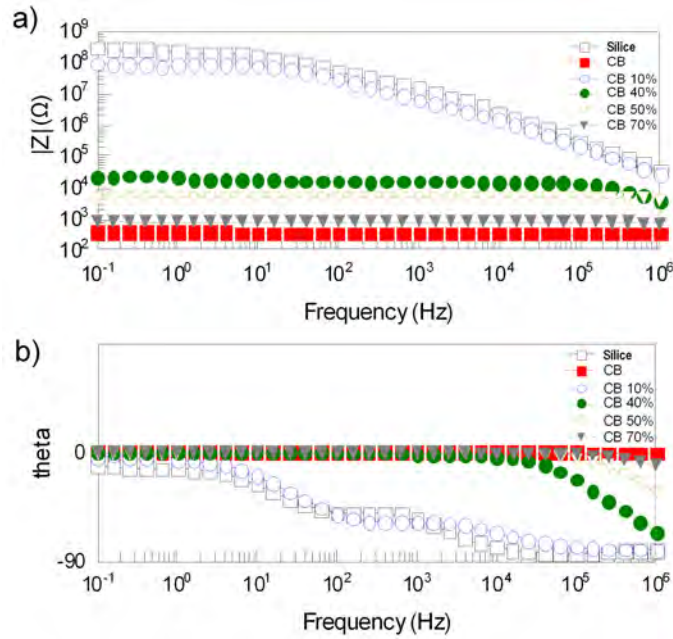


Figura 7.1: a) Impedancia y b) fase frente a la frecuencia de las pastillas preparadas de sílice, CB de partida y los composites de sílice-CB con 0-70 % en peso de CB secadas a temperatura ambiente.

pura con fase cero) con un bajo $|Z| \sim 3 \cdot 10^2 \Omega$ constante en todo el rango de frecuencias. La incorporación de bajas concentraciones de CB, como es el 10 % en peso, en la matriz de sílice proporciona módulos de impedancia similares a la correspondiente a la sílice. Sin embargo, para concentraciones del 40 % en peso de CB se alcanzan valores de $|Z|$ de 4 órdenes de magnitud menor, siendo ésta la concentración a partir de la cual se produce el límite de percolación, y la contribución dieléctrica de la matriz comienza a ser menos significativa. Asimismo, a altas concentraciones de CB su conducción es predominante, alcanzándose valores de $|Z|$ muy similares al correspondiente al CB puro. A partir del 40 % en peso de CB, la fase es prácticamente cero en todo el rango de frecuencias (7.1b), y la impedancia pasa a tener únicamente parte real, comportándose como una resistencia pura, al igual que el CB de partida. En este caso la resistividad puede calcularse con la ecuación $R = \rho L/A$, donde L es la distancia entre electrodos, A es el área por el que circula la corriente, ρ la resistividad y R la resistencia.

La sílice y el composite de sílice-CB con 10 % en peso de CB muestran una respuesta dieléctrica muy similar con un comportamiento capacitor en el rango de frecuencias de $(10^2\text{-}10^6)\text{Hz}$. A bajas frecuencias, $(10^{-1}\text{-}10^2)\text{Hz}$, tiene lugar un incremento de la constante dieléctrica acompañado de un aumento en las pérdidas dieléctricas asociadas a los fenómenos de conducción que pueden ser atribuidos a la presencia de cargas eléctricas confinadas en regiones de la matriz aislante que hacen que la fase tienda a cero, presentando fenómenos capacitivos que aumentan a alta frecuencia. En el caso de estos materiales, la resistividad tendría una componente compleja y se calcula con la ecuación $Z^* = \rho^* L/A$, donde $Z^* = Z' + iZ''$.

El composite se puede asemejar matemáticamente a un circuito RC equivalente constituido por una resistencia en serie con una resistencia en paralelo con un capacitor tal y como se indica en la ecuación 7.1, donde R_p es la resistencia del material, R_s la resistencia de los electrodos, C_p la capacidad que refleja componente compleja del sistema, y Z la impedancia.

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{(R_p^{-1} + i\omega C_p)} \quad (7.1)$$

Los materiales dieléctricos como la sílice pueden representarse como un circuito RC (resistencia en paralelo con una capacidad) o más circuitos RC en serie. En la figura 7.2 se muestran los diagramas de Nyquist donde se representa la variable compleja de la impedancia en función de la variable real ($Z''\text{-}Z'$). La sílice y el composite de sílice-CB con 10 % en peso de CB muestran el comportamiento característico de un material dieléctrico con una distribución de tiempos de relajación asociada a los efectos de polarización de la carga espacial en las interfases, que se representa por uno o más semicírculos correspondientes a los circuitos RC, como se observa en la figura 7.2. En las figuras 7.2b y c se presentan las ampliaciones de las curvas $Z''\text{-}Z'$ a altas frecuencias para los composites de sílice y sílice con 10 % en peso de CB respectivamente, donde se observa la contribución de un pequeño semicírculo. Los semicírculos que aparecen a bajas frecuencias corresponden a los bordes de grano del material aislante, mientras que los que aparecen a frecuencias más elevadas corresponden a fases conductoras dentro de la matriz aislante [197,226]. El arco correspondiente a la sílice a bajas frecuencias podría asociarse a los bordes de grano de diferentes tamaño debido a una posible cristalización de la sílice.

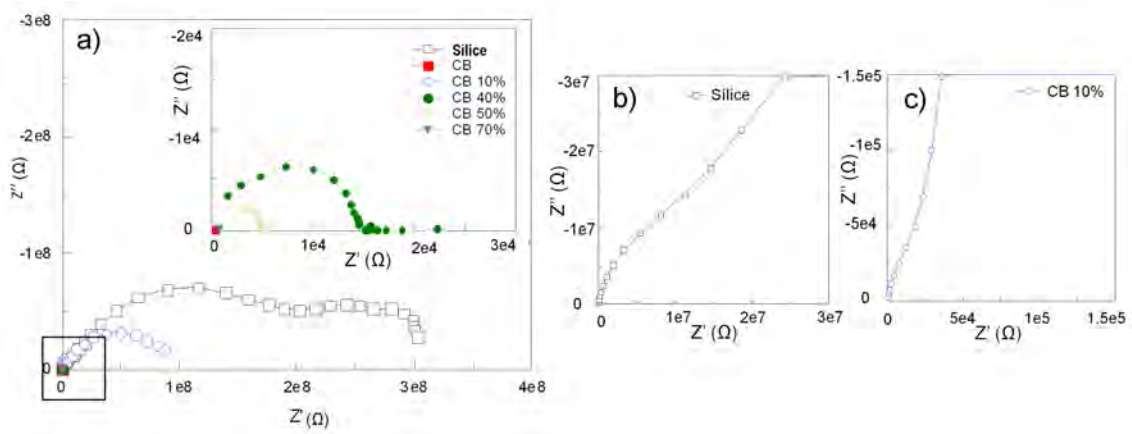


Figura 7.2: a) Diagramas de Nyquist de la sílice, el CB de partida y los composites de sílice-CB con 0-70 % en peso de CB secados a temperatura ambiente. Ampliación a altas frecuencias de b) la sílice y c) la sílice con un 10 % en peso de CB.

Mediante la relación $\omega RC=1$ en el máximo del semicírculo y el punto de corte con el eje real, Z' , se puede obtener la resistencia R_p y la capacidad característica, C_p . En la gráfica insertada en la figura 7.2 se observa la zona de altas frecuencias a mayores aumentos, donde se presentan los pares de valores Z'' - Z' de los composites que contienen una concentración de CB ≥ 40 % en peso. Los composites con un 40 % y 50 % en peso de CB presentan un semicírculo incompleto debido a la baja contribución de la fase dieléctrica. Los composites con mayor concentración de CB no tienen parte imaginaria de impedancia debido a que se comportan como una resistencia pura, por lo que su representación en el diagrama de Nyquist es un punto en el eje x. Los valores de R_p y C_p de estas muestras se pueden observar en la tabla 7.1.

Como se analizó en el capítulo anterior, se debe encontrar un compromiso entre la buena conductividad del composite, la adecuada interacción entre el CB y la matriz de sílice y la buena adhesión del recubrimiento al sustrato. Por ello, se determinó que la concentración de CB que cumple el compromiso entre estos requerimientos es del 50 % en peso.

La caracterización eléctrica de los composites de sílice-CB con un 50 % en peso de CB tratados térmicamente a diferentes temperaturas se observa en la figura 7.3, donde se representan el módulo de la impedancia y la fase en función de la frecuencia. En este

Muestra	$R_{p1}(\Omega)$	$C_{p1} (F)$	$R_{p2}(\Omega)$	$C_{p2} (F)$	$R_{p3}(\Omega)$	$C_{p3} (F)$	$Z (\Omega)$
Sílice	$2,8 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^8$	$4,1 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^8$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^8$
CB	$3,5 \cdot 10^2$	-	-	-	-	-	$3,5 \cdot 10^2$
Sílice-CB 10 %	$2,1 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	-	-	$8,9 \cdot 10^7$
Sílice-CB 40 %	$1,2 \cdot 10^4$	$6,2 \cdot 10^{-11}$	-	-	-	-	$2,2 \cdot 10^4$
Sílice-CB 50 %	$5,0 \cdot 10^3$	-	-	-	-	-	$5,0 \cdot 10^3$
Sílice-CB 70 %	$8,1 \cdot 10^2$	-	-	-	-	-	$8,1 \cdot 10^2$

Tabla 7.1: Valores de R_p , C_p y Z de las composites de sílice y sílice-CB con una concentración de CB entre 0-70 % en peso

caso las medidas se hacen sobre recubrimientos delgados depositados sobre los sustratos cerámicos con un tratamiento térmico posterior. Los electrodos de cobre, de 2.5cm de longitud, están colocados en superficie a una distancia de 0,5cm entre ellos.

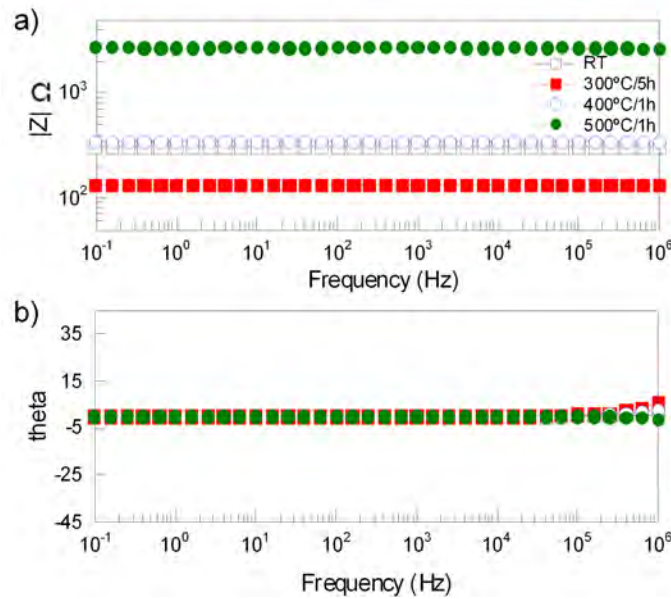


Figura 7.3: a) Módulo de impedancia y b) fase en función de la frecuencia de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratados térmicamente a temperatura ambiente, 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h.

Se observa que los recubrimientos tratados térmicamente a menores temperaturas tienen módulos de impedancia más bajos, $\sim 10^2 \Omega$, mientras que el recubrimiento tratado

térmicamente a 500°C 1h es un orden de magnitud mayor. Sin embargo, en todos los recubrimientos $|Z|$ es prácticamente constante en todo el rango de frecuencias y la fase igual a cero, siendo indicativo del comportamiento puramente resistivo de los recubrimientos atribuido a la percolación de las partículas de CB. El aumento de la impedancia con la temperatura del tratamiento térmico puede correlacionarse con la evolución de la microestructura analizada en el capítulo anterior, ya que se produce una pérdida de conectividad en el composite como efecto del reordenamiento durante la densificación de la matriz, que reduce el tamaño de los aglomerados de CB y los hace más susceptibles a su volatilización lo que genera defectos en la red que reducen el área de conducción de las nanopartículas de CB. Este efecto es más significativo en los recubrimientos tratados térmicamente a 500°C 1h de acuerdo con el aumento de la impedancia a estas temperaturas.

Debido al comportamiento puramente resistivo de los recubrimientos, la resistividad se puede calcular aplicando la ecuación $R = \rho L/A$, donde $L = 0,5cm$, $d = 2,5cm$ y $A = t \cdot d$, donde t es el espesor del recubrimiento y d la longitud de los electrodos. Los valores de resistividad de los recubrimientos tratados térmicamente a diferentes temperaturas están recogidos en la tabla 7.2.

Temperatura de tratamiento	Impedancia $ Z $ (Ω) (a 1kHz)	Resistividad ρ (Ωm)
Temperatura ambiente	309.97 ± 0.01	$(8,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$
300°C/5h	133.52 ± 0.01	$(3,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$
400°C/1h	338.24 ± 0.01	$(8,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$
500°C/1h	2678.12 ± 0.01	$(6,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$

Tabla 7.2: Valores del módulo de impedancia y resistividad de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB para diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

Se observa que la resistividad de los recubrimientos aumenta con el incremento de la temperatura del tratamiento térmico, de acuerdo con la disminución de la percolación de las nanopartículas de CB. Por tanto, la resistividad del composite se puede modificar hasta en un orden de magnitud con tan solo variar el tratamiento térmico al que es sometido.

Es importante tener en cuenta el tipo de conducción que está teniendo lugar en los recubrimientos. Cuando se aplica una corriente eléctrica sobre la superficie de un material

siempre existe una contribución en volumen debido a la curvatura de las líneas de corriente que penetran en el recubrimiento [228]. Esta contribución en volumen es, normalmente, despreciable en comparación con la conducción total del material. Sin embargo, en recubrimientos submicrónicos, como es el caso en estudio, y con la distribución de los electrodos en superficie explicada anteriormente, esta contribución se vuelve muy significativa debido a que las líneas de corriente al curvarse atraviesan todo el espesor del recubrimiento para distancias entre electrodos y el espesor del recubrimiento con una relación $L/t > 1000$, y, como consecuencia, la respuesta eléctrica puede atribuirse al volumen del mismo.

Esta aproximación de conducción en volumen con la disposición de los electrodos en superficie puede resultar muy útil para gran cantidad de aplicaciones en las que la configuración de los electrodos debe localizarse en la superficie, pero obteniendo las ventajosas propiedades de una conductividad en volumen, evitando así la complejidad del diseño de los electrodos en volumen, y también la posibilidad de cortocircuitos debido al bajo espesor de los recubrimientos.

7.1.2. Propiedades eléctricas de los recubrimientos de sílice-CB-NFC

Se analizaron los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y con diferentes contenidos de NFC, 0-5 % en peso, tratados térmicamente a 400°C 1h por espectroscopía de impedancia compleja como se observa en la figura 7.4.

En estas medidas se puede destacar el mismo comportamiento de resistencia pura observada en los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB, con una fase de $\theta=0$, verificando al carácter conductor de los composites. Asimismo, el módulo de impedancia disminuye al aumentar el contenido de NFC hasta alcanzar el límite de percolación, que como se estudió en el capítulo anterior, se obtiene para un 1 % en peso de NFC. Al añadir 0.5 % en peso de NFC, el módulo de impedancia disminuye más de un orden de magnitud respecto al recubrimiento de sílice-CB con 20 % en peso de CB, y al aumentar el contenido hasta el 1 % en peso de NFC disminuye 2 órdenes de magnitud alcanzando valores similares a los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB, pero con un ~ 30 % menos de contenido en sólidos. Ésto es posible gracias a la interconexión que proporcionan las NFC entre los aglomerados de nanopartículas de CB y a una mejor dispersión de las mismas. Sin embargo, al aumentar la concentración de NFC por encima del 1 % en peso, se observa

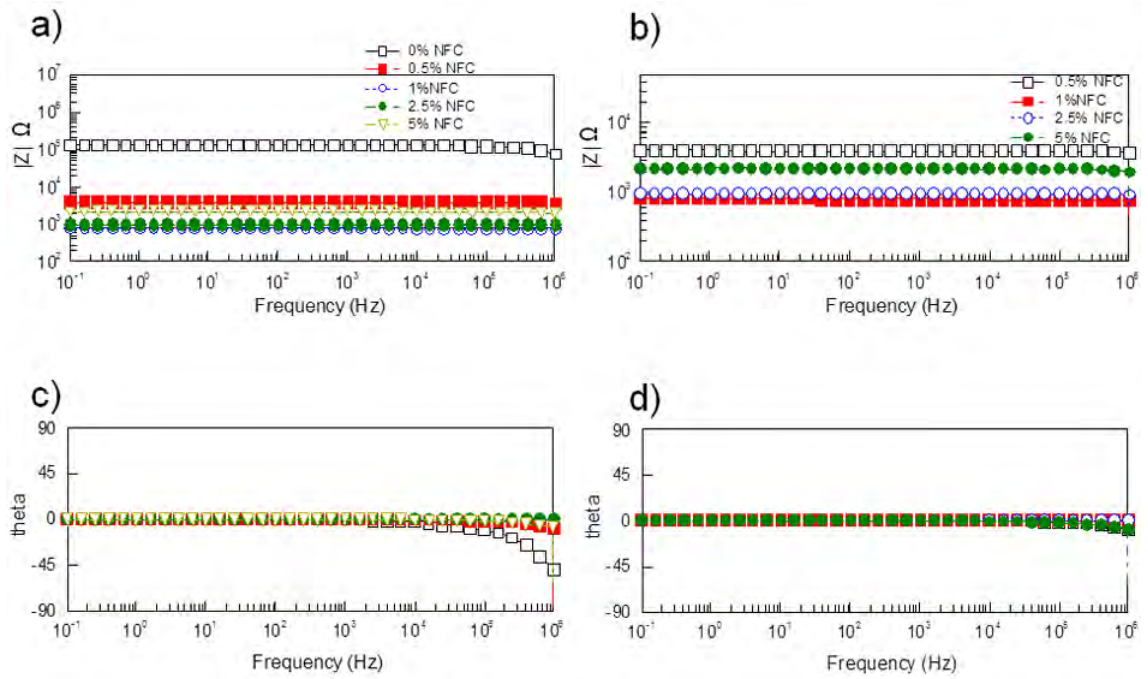


Figura 7.4: a) y b) Módulo de la impedancia y c) y d) fase en función de la frecuencia, de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y diferentes concentraciones de NFC tratados térmicamente a 400°C 1h. En las figuras b) y d) se observan las mismas figuras sin tener en cuenta el recubrimiento que no contiene NFC.

que los valores del módulo de impedancia se incrementan de nuevo gradualmente debido a la tendencia que las NFC presentan por aglomerarse, lo que produce una disminución de la conductividad eléctrica. Los valores del módulo de impedancia y resistividad de estos recubrimientos pueden observarse en la tabla 7.3.

Por tanto, mediante la incorporación de 1-2.5 % en peso de NFC en los composites de sílice-CB con 20 % en peso de CB se obtiene una respuesta eléctrica similar a la correspondiente para contenidos del 50 % en peso de CB. Esta disminución del contenido en sólidos del composite proporciona una mejor adhesión del recubrimiento al sustrato cerámico, así como una reducción de los costes asociados a la incorporación de la fase conductora.

Como se puede observar en la figura 7.5, donde se muestra la espectroscopía de impedancia del recubrimiento de sílice-CB con 20 % en peso de CB y un 1 % en peso de NFC tratado térmicamente a diferentes temperaturas, los recubrimientos tratados a 500°C 1h no presentan una respuesta eléctrica de resistencia pura, sino un comportamiento capacitivo

Concentración NFC % en peso	Impedancia $ Z $ (Ω) (a 1kHz)	Resistividad ρ (Ωm)
0	64000.23 ± 0.01	$(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-1}$
0.5	4032.71 ± 0.01	$(1,0 \pm 1,1) \cdot 10^{-2}$
1	800.52 ± 0.01	$(1,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$
2.5	950.70 ± 0.01	$(2,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$
5	2235.23 ± 0.01	$(5,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$

Tabla 7.3: Valores del módulo de impedancia y resistividad de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y con diferentes contenidos de NFC tratados térmicamente a 400°C 1h.

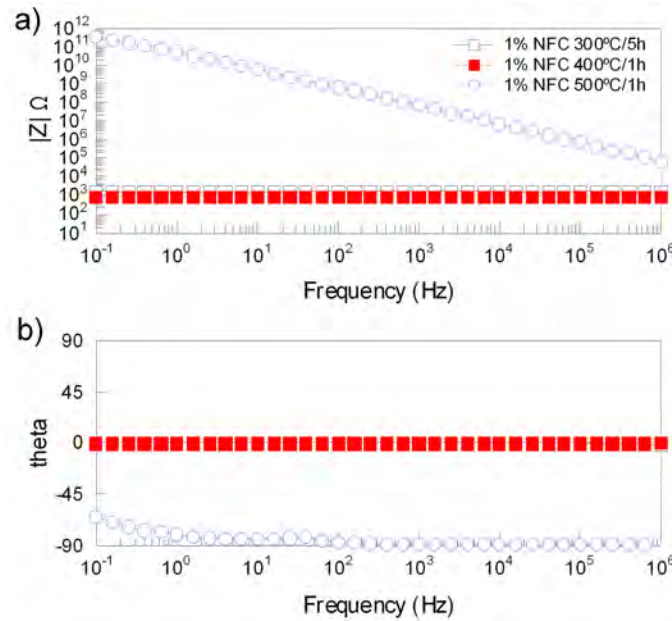


Figura 7.5: a) Módulo de impedancia y b) fase en función de la frecuencia de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y 1 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h.

como se observa en la fase distinta de cero, lo que indica una pérdida de percolación. Para esta temperatura de tratamiento térmico las NFC presentan una fuerte degradación que provoca la presencia de defectos por la volatilización de las mismas aumentando la resistividad de los recubrimientos. Los recubrimientos tratados térmicamente a 300°C 5h

presentan impedancias similares a los tratados a 400°C 1h pero ligeramente mayores ya que a bajas temperaturas la red de sílice presenta una consolidación menor que hace que la conexión entre las NFC y el CB sea más débil.

7.2. Caracterización de la conductividad mediante AFM con punta conductora (C-AFM)

Mediante esta técnica se puede obtener la imagen superficial de la distribución de la respuesta eléctrica y la topografía de los recubrimientos, lo que permite conocer cualitativamente la homogeneidad de la conducción en la superficie y correlacionarla directamente con su microestructura y establecer los caminos de conducción pudiendo extrapolarlo a la respuesta eléctrica global de los recubrimientos [229, 230].

En la figura 7.6 se representa la topografía (figura 7.6a) y el mapa de corriente de la superficie (figura 7.6b) de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratados térmicamente a 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h. En las imágenes de topografía las regiones más brillantes indican los puntos más altos de la superficie de los recubrimientos mientras que las zonas más oscuras muestran los valles más profundos. Previamente se obtuvo la rugosidad cuadrática media (RMS) de los esmaltes del sustrato cerámico sanitario que resultó ser $\sim 40\text{nm}$, y a partir de estas imágenes se determinó la RMS de los recubrimientos funcionales basados en sílice y CB, que es un orden de magnitud mayor que la del sustrato y es similar para todas las temperaturas de tratamiento térmico, siendo 354nm, 355nm y 400nm para 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h respectivamente. Estos datos están en concordancia con los datos obtenidos mediante la caracterización MEB determinada previamente (Capítulo 6).

Además, la imágenes de topografía muestran la presencia de defectos locales y las regiones con mayor o menor altura. El recubrimiento con mayor proporción de defectos y regiones sin recubrir corresponde al tratamiento térmico de 500°C 1h debido a la volatilización del CB que produce irregularidades en la superficie provocando un mayor perfil de rugosidad. La diferencia entre el pico más alto y el más bajo, rugosidad media, R_t , puede alcanzar hasta $\sim 1.2\mu\text{m}$ en dicho recubrimiento, figura 7.7. Este valor de R_t supera el espesor medio de los recubrimientos de sílice-CB lo que también puede atribuirse a las

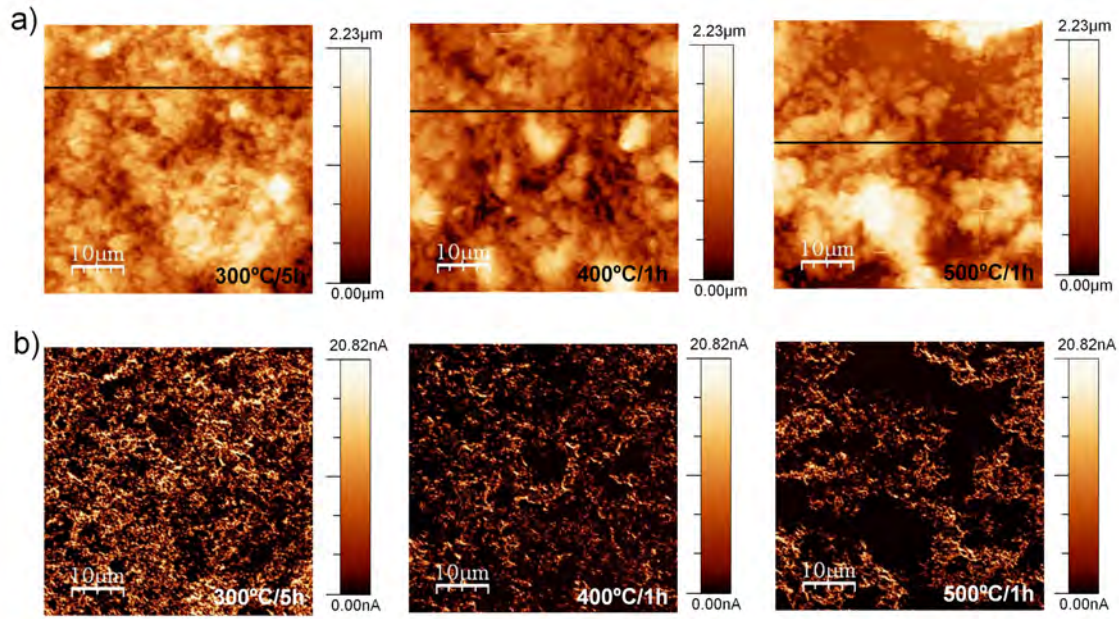


Figura 7.6: Imágenes de C-AFM: a) topografía y b) mapas de corriente de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratados térmicamente a 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h.

irregularidades de la superficie del sustrato cerámico, que a pesar de tener una baja rugosidad cuadrática media, RMS, presenta una alta R_t debido a la presencia de las partículas de zircón que sobresalen del esmalte, originando defectos localizados en el recubrimiento durante la deposición por spray, o debido a la volatilización del CB por las altas temperaturas de tratamiento térmico. En las curvas de la figura 7.7 pueden observarse los perfiles de rugosidad correspondientes a las líneas dibujadas en las imágenes de topografía (figura 7.6a) de los recubrimientos tratados térmicamente a 300°C 5h (7.7a), 400°C 1h (7.7b) y 500°C 1h (7.7c), donde se observa que la rugosidad media, R_t de los recubrimientos a lo largo de la línea está comprendida entre 600-800nm, excepto para el recubrimiento de 500°C 1h que alcanza, como ya se ha mencionado, hasta $\sim 1.2\mu\text{m}$ de altura.

En las imágenes de conducción (figura 7.6b) las regiones amarillas brillantes muestran las regiones con la máxima corriente mientras que las regiones oscuras son las zonas aislantes donde la conducción es prácticamente despreciable. Las zonas de corriente más baja aparecen debido a la existencia de zonas donde la proporción de sílice es mayor que la de CB produciendo regiones más resistivas o debido a un defecto de superficie. Estos dos

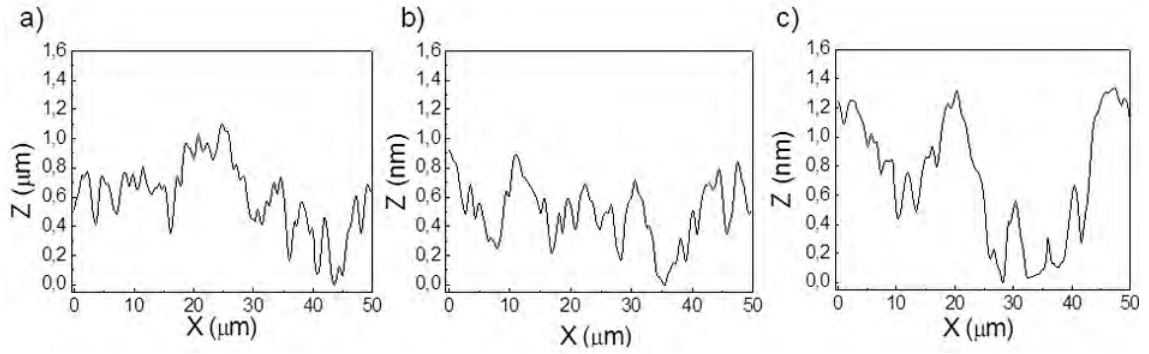


Figura 7.7: Perfil de rugosidad correspondiente a la línea observada en la topografía de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratados térmicamente a a) 300°C 5h, b) 400°C 1h y c) 500°C 1h.

efectos que producen menor señal de corriente son fácilmente observables en las imágenes correspondientes al recubrimiento tratado térmicamente a 500°C 1h, donde se observan zonas con menor contenido en CB y zonas donde el recubrimiento está deteriorado, produciendo en ambos casos menos señal de corriente en el mapa superficial de conducción. Estas zonas de menor corriente en la superficie de los recubrimientos aumentan en proporción y tamaño a medida que se incrementa la temperatura del tratamiento térmico, haciendo que los caminos de conducción sean más tortuosos y reduciendo la sección eficaz de la conductividad. Este efecto proporciona una explicación para la abrupta diferencia que se observa en la resistividad con la temperatura de tratamiento térmico, teniendo para los recubrimientos tratados térmicamente a 300°C 5h una distribución eléctrica superficial muy homogénea y volviéndose menos uniforme para mayores temperaturas debido a la aparición de defectos.

Los histogramas que se representan en la figura 7.8 para los recubrimientos tratados térmicamente a 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h corroboran cuantitativamente la información obtenida de las imágenes de conducción mostrando la distribución de la corriente a lo largo del área seleccionada para la medida, y por tanto proporcionando el número de eventos que presentan conductividad en los mapas de corriente.

Los recubrimientos tratados a 300°C 5h muestran mayor número de eventos en la imagen con una corriente mayor a 10nA, mientras que en los histogramas de los recubrimientos tratados térmicamente a 400°C 1h y 500°C 1h menos de la mitad de eventos

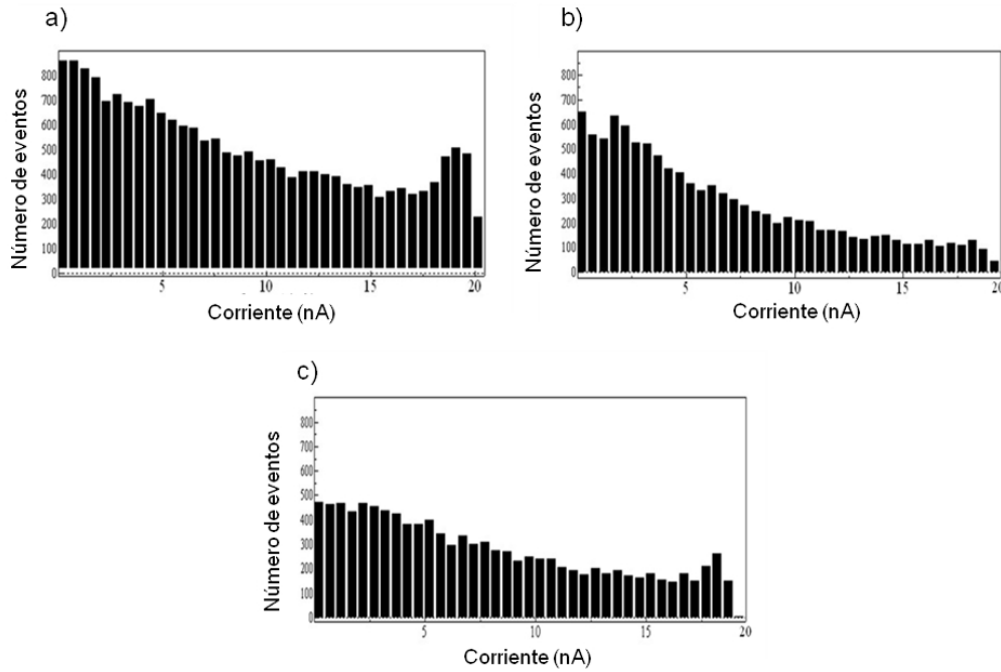


Figura 7.8: Histogramas de las imágenes de corriente de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratados térmicamente a a) 300°C 5h, b) 400°C 1h y c) 500°C 1h.

presentan corrientes mayores a 10nA. El número total de eventos puede relacionarse en parte con la mayor cantidad de defectos que aparecen en los recubrimientos tratados térmicamente a mayores temperaturas, especialmente para 500°C 1h, y la reducción en la corriente puede explicarse por la reordenación de los aglomerados de CB que produce una interposición de la sílice con las partículas primarias de los aglomerados de CB y por su volatilización, que se hacen más acusados con el aumento de la temperatura de tratamiento. Las incipientes interacciones del CB con la sílice (mediante la aparición de interacciones Si-O-C estudiados en el capítulo anterior) así como los defectos generados, parecen limitar el flujo de corriente eléctrica a lo largo del recubrimiento. Por tanto, tal y como se esperaba, los efectos de la temperatura del tratamiento térmico en la microestructura afectan significativamente a la conductividad eléctrica de los recubrimientos, generando caminos de conducción a bajas temperaturas debido a la buena interconexión de los aglomerados de CB en la matriz de sílice, y degradándolos a las temperaturas de tratamiento más altas. Por tanto, los recubrimientos tratados a 500°C 1h presentan una conductividad eléctrica significativamente más baja debido al menor contenido de CB por su volatilización, lo

que limita la creación de caminos de conducción y a la interposición de la sílice entre las partículas primarias de CB en los aglomerados.

La figura 7.9 muestra las imágenes de topografía y los mapas de corriente de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y un contenido de NFC del 1 % y 2.5 % en peso tratados térmicamente a 300°C 5h (figuras 7.9a y b respectivamente) y con 1 % y 2.5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 400°C 1h (figuras 7.9c y d respectivamente).

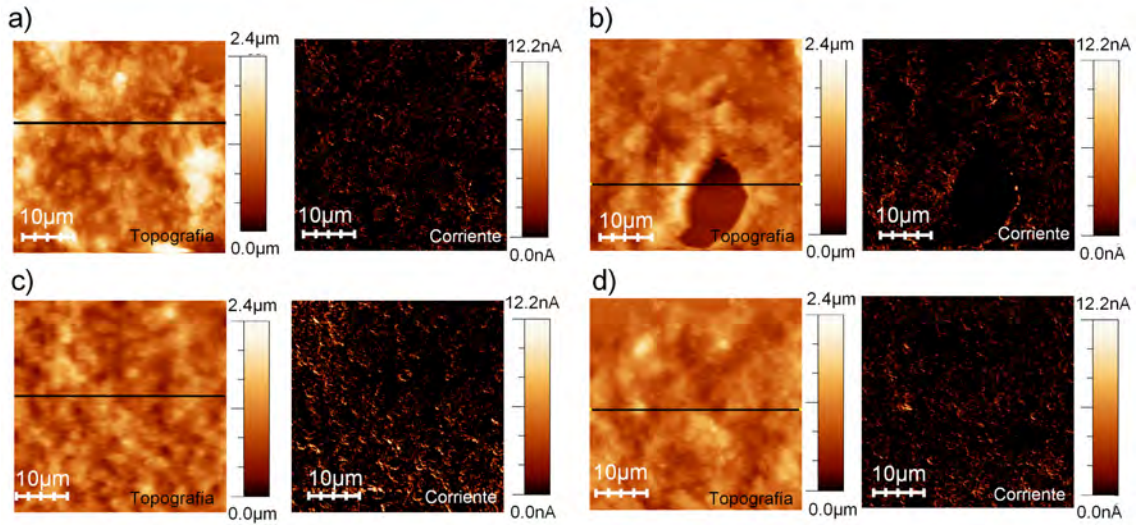


Figura 7.9: Imágenes de C-AFM: topografía y mapas de corriente de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y a) 1 % y b) 2,5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h, y c) 1 % y d) 2,5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 400°C 1h.

Se observa que los recubrimientos que contienen un 1 % en peso de NFC poseen una superficie homogénea con pocos defectos a ambas temperaturas de sinterización, siendo un poco más uniforme a 400° 1h, lo cual se traduce en una distribución de la respuesta eléctrica homogénea en toda la superficie, como se observa en el mapa de corriente, debido a la interconexión que se produce entre los aglomerados de CB a través de las NFC, favoreciendo los caminos de conducción. En el caso de los recubrimientos que contienen un 2.5 % en peso de NFC se observa que para el tratamiento térmico de 300°C 5h la superficie presenta mayor cantidad de defectos exhibiendo zonas sin contenido de CB y zonas donde el recubrimiento se ha levantado debido a algún defecto de superficie. La aparición de estos defectos podría deberse a una mayor aglomeración de las NFC al aumentar su concentra-

ción en el composite. Esta inhomogeneidad de la superficie afecta a la conducción de los recubrimientos ya que los defectos limitan los caminos de conducción como se observa en el mapa de corriente. Sin embargo, en el recubrimiento con un 2.5 % en peso de NFC tratado térmicamente a 400°C 1h se observa una superficie más homogénea, con menor cantidad de defectos que podría deberse a una mayor consolidación de la matriz de sílice que protege a los polimorfos de carbono de la oxidación con la temperatura y los dispersa más efectivamente, proporcionando una mejor interconexión entre ellos mejorando la conducción del recubrimiento.

Los perfiles de rugosidad a lo largo de las líneas que se observan en las imágenes de topografía de los recubrimientos se presentan en la figura 7.10.

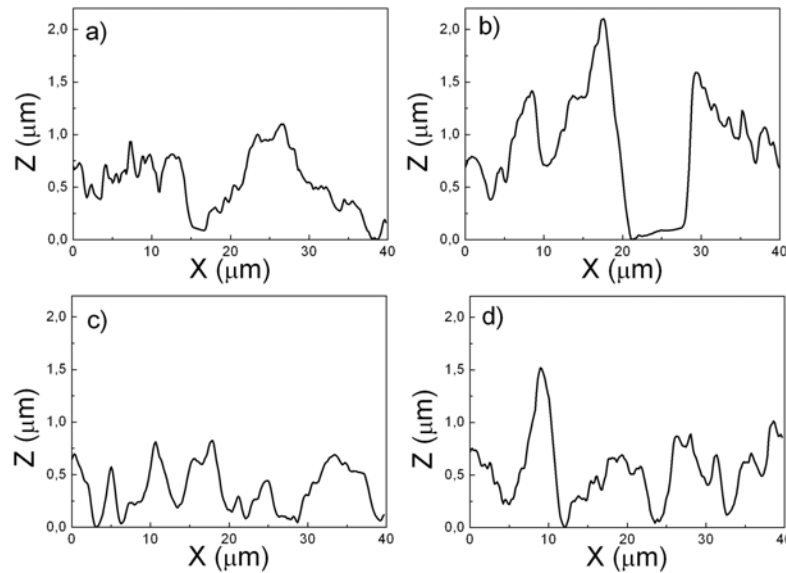


Figura 7.10: Perfil de rugosidad correspondiente a la línea observada en la topografía de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y a) 1 % y b) 2.5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h, y c) 1 % y d) 2.5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 400°C 1h.

En estos perfiles se observa que los recubrimientos con un contenido del 1 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h y 400°C 1h poseen una menor rugosidad media comprendida entre 600-700nm, mientras que los recubrimientos con 2.5 % en peso de NFC a las mismas temperaturas presentan mayor rugosidad media, alcanzando en algunos puntos, $\sim 1.5\text{-}2\mu\text{m}$ debido a los defectos superficiales.

En la figura 7.11 se muestran los histogramas pertenecientes a los mapas de corriente de los distintos recubrimientos donde se observa que los que los recubrimientos que contienen un 1 % en peso de NFC tienen menor número de eventos con bajas corrientes que los recubrimientos que contienen un 2.5 % en peso de NFC.

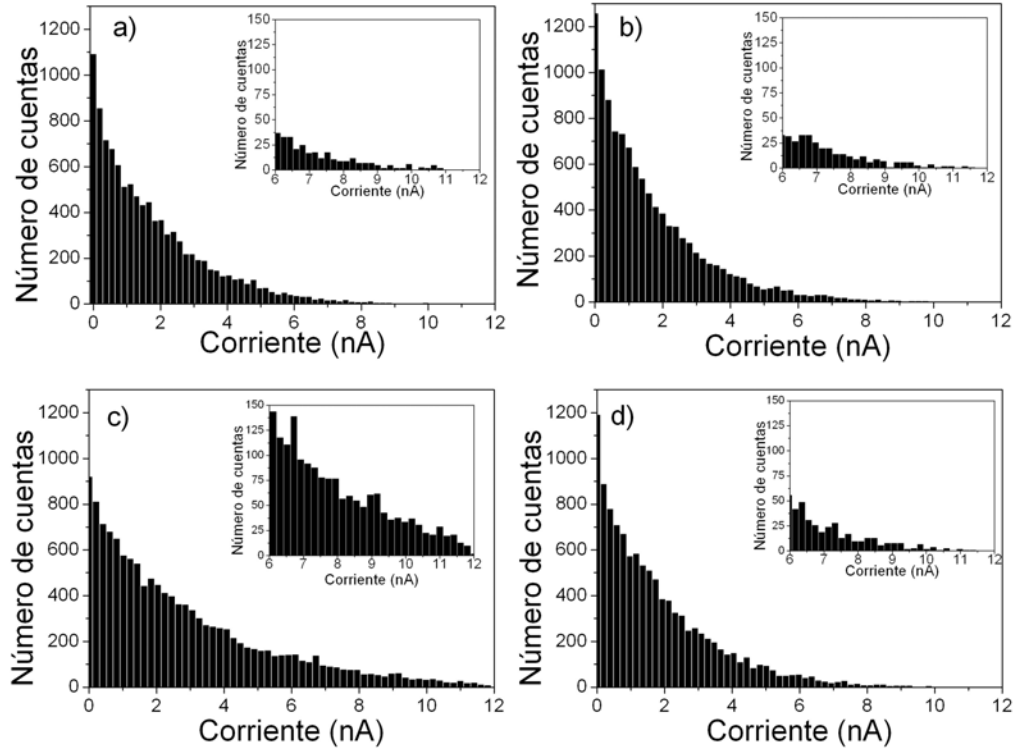


Figura 7.11: Histogramas de los mapas de corriente de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y a) 1 % y b) 2.5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h, y c) 1 % y d) 2.5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 400°C 1h.

Asimismo, se observa que para temperaturas de tratamiento térmico de 400°C 1h, el recubrimiento con 1 % en peso de NFC alcanza mayores corrientes con valores $>12\text{nA}$ a diferencia de los demás recubrimientos que sólo alcanzan valores de $\sim 10\text{nA}$, como se observa en las ampliaciones insertadas en cada gráfica. Asimismo, el recubrimiento con un 2.5 % en peso de NFC tratado térmicamente a 400°C 1h presenta mayores valores de corriente que el tratado a 300°C 5h debido a la disminución de los defectos en superficie.

De estos resultados se concluye, por tanto, que los recubrimientos de sílice-CB con un 20 % en peso de CB que contienen NFC con mejor respuesta eléctrica son aquellos

tratados térmicamente a 400°C 1h y en particular el recubrimiento que contienen 1 % en peso de NFC con el que se obtiene una respuesta eléctrica similar a la obtenida para los recubrimientos de sílice-CB con un 50 % en peso de CB tratado térmicamente a 400°C 1h, lo que permite reducir el contenido en aditivos mejorando la adhesión al sustrato y reduciendo los costes.

7.3. Propiedades térmicas de los recubrimientos

Cuando una corriente eléctrica pasa a través de un material resistivo, las colisiones de los portadores con los átomos del material son responsables del incremento de la temperatura del mismo. Este efecto es ampliamente conocido como el efecto Joule, que se expresa matemáticamente por la ecuación 7.2,

$$Q = P \cdot t = I^2 \cdot R \cdot t = I \cdot V \cdot t \quad (7.2)$$

donde Q es el calor emitido por la muestra, P la potencia, I es la intensidad de corriente, R es la resistencia del material, V el potencial aplicado y t el tiempo durante el cual la corriente fluye a través del material.

7.3.1. Propiedades térmicas de los recubrimientos de sílice-CB

En este trabajo se han determinado las curvas características V-I para todos los recubrimientos en corriente continua, manteniendo constante cada valor de voltaje (o corriente) durante un minuto, tiempo después del cual se mide la temperatura que alcanza el recubrimiento con una cámara de infrarrojos. La figura 7.12 muestra las dobles curvas V-I-T (voltaje-intensidad de corriente-temperatura) medidas para los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratados térmicamente a diferentes temperaturas. El rango de medida está comprendido entre 0-60mA.

Para una intensidad de corriente de ~55mA, los recubrimientos alcanzan temperaturas de calentamiento de 37.9°C, 33.7°C, 49.3°C y 105°C para tratamientos térmicos a temperatura ambiente, 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h respectivamente, figura 7.12. También se puede comprobar que los recubrimientos más resistivos, y que por tanto, disipan

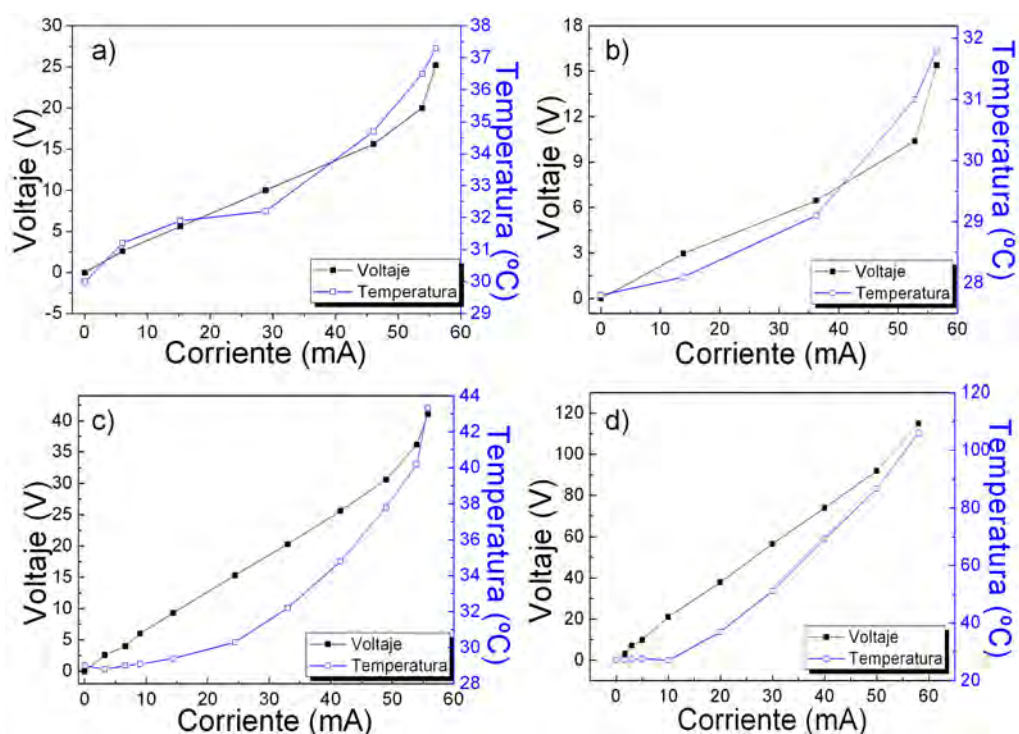


Figura 7.12: Curvas características V-I-T de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB a) secadas a temperatura ambiente y tratados térmicamente a b) 300°C 5h, c) 400°C 1h y d) 500°C 1h.

más calor por efecto Joule, requieren valores más altos de voltaje para alcanzar los 55mA. Por tanto, el calentamiento de los recubrimientos puede ser eléctricamente modulado de acuerdo con su resistividad, que a su vez puede ser modificada con la temperatura del tratamiento térmico. Tal y como era predecible por el efecto Joule, los recubrimientos más resistivos alcanzan temperaturas de calentamiento más altas. Es interesante observar que el incremento de la temperatura con la corriente no es lineal, lo cual podría deberse a la inercia térmica del recubrimiento que produce que a voltajes más bajos el calentamiento sea más lento. La tabla 7.4 muestra los valores de resistencia y resistividad obtenidos a partir de las curvas V-I en corriente continua (DC), los valores de calor disipado por efecto Joule y el incremento total de temperatura desde temperatura ambiente para cada tratamiento térmico, cuando se aplica una corriente de ~ 55 mA.

Los valores de resistencia obtenidos en corriente continua (DC) son ligeramente menores a los que se obtuvieron mediante espectroscopía de impedancia compleja (AC), debido

Tratamiento térmico	Resistencia $R (\Omega)$	Resistividad $\rho (\Omega m)$	Calor disipado $Q (J)$	ΔT ($^{\circ}C$)
Temperatura ambiente	350 ± 30	$(9.0 \pm 2.0) \cdot 10^{-4}$	85 ± 2	7.8 ± 0.1
300 $^{\circ}C$ /5h	191 ± 11	$(4.8 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$	51 ± 1	5.1 ± 0.1
400 $^{\circ}C$ /1h	615 ± 14	$(2.0 \pm 2.0) \cdot 10^{-3}$	137 ± 1	21.6 ± 0.1
500 $^{\circ}C$ /1h	1908 ± 35	$(4.8 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$	400 ± 3	78.8 ± 0.1

Tabla 7.4: Valores de resistencia, resistividad, calor disipado e incremento total de la temperatura a $\sim 55mA$ de los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

a la acumulación de carga que se produce por efectos de la frecuencia y que contribuye al valor del módulo de la impedancia de los composites. Asimismo, se observa que el mayor incremento de temperatura es $\sim 70^{\circ}C$, y por tanto, la mayor disipación de calor se obtiene para el recubrimiento más resistivo tratado térmicamente a 500 $^{\circ}C$ 1h.

En la figura 7.13 se observan las imágenes de las isothermas obtenidas empleando la cámara de infrarrojos para los recubrimientos tratados térmicamente a las diferentes temperaturas cuando se le aplica una intensidad de corriente de $\sim 55mA$. Como se puede observar, dichas imágenes sólo muestran la parte del recubrimiento por la que circula corriente que, como se indicó previamente en la descripción de la configuración de los electrodos en superficie, comprende un área de 2.5cmx0.5cm (longitud x distancia de los electrodos).

Las imágenes de las isothermas muestran cualitativamente la uniformidad de la temperatura alcanzada por el recubrimiento mediante un mapa de distribución de color, que a su vez es consecuencia de la homogeneidad estructural y microestructural del recubrimiento y de su conductividad. Los recubrimientos con una distribución de temperatura más uniforme son los tratados térmicamente a temperatura ambiente y a 300 $^{\circ}C$ 5h (figuras 7.13a y b respectivamente). En las imágenes de distribución de isothermas se observa una ligera disminución de la temperatura cerca de los electrodos debido a una mayor conducción eléctrica en esas zonas, siendo este efecto más pronunciado para mayores temperaturas de tratamiento térmico. En el recubrimiento tratado térmicamente a 500 $^{\circ}C$ 1h (figura 7.13d) las isothermas muestran una distribución de temperatura menos uniforme, que puede co-

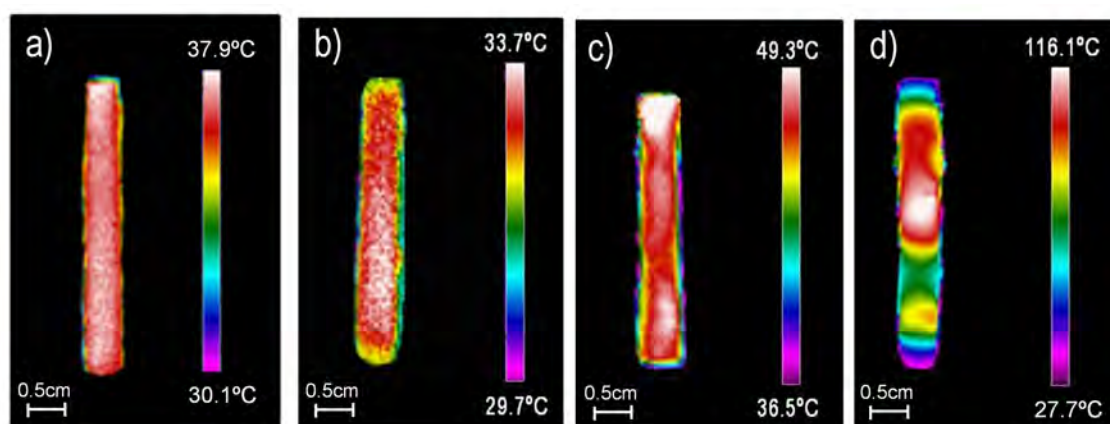


Figura 7.13: Imágenes de las isotermas de los recubrimientos de sílice-CB al 50 % en peso de CB a) secadas a temperatura ambiente y tratados térmicamente a b) 300°C 5h, c) 400°C 1h y d) 500°C 1h, cuando se le aplica una corriente de $\sim 55\text{mA}$.

relacionarse con la disminución y degradación de los caminos de conducción tal y como se establece a partir del C-AFM. Además, a esta temperatura de tratamiento se observan gradientes de temperaturas de hasta $\sim 80^\circ\text{C}$.

Asimismo, se ha estudiado el aumento de la temperatura de los recubrimiento tratados térmicamente a diferentes temperaturas en función del tiempo al aplicarle una corriente eléctrica de $\sim 55\text{mA}$, tal y como se representa en la figura 7.14a. Inicialmente, los recubrimientos experimentan un rápido incremento de la temperatura que es más relevante para los recubrimientos más resistivos. Más tarde, a los pocos segundos, se alcanza una velocidad de calentamiento más estable que corresponde a valores de 0.02°C/s , $9 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C/s}$, 0.04°C/s y 0.13°C/s para los recubrimientos secados temperatura ambiente y tratados térmicamente a 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h respectivamente. Por tanto, podemos concluir que para las muestras con mayor resistividad, el calentamiento por efecto Joule se produce más rápidamente.

También se ha estudiado el tiempo que tarda en transmitirse el calor através del soporte cerámico de 1cm de grosor, obteniéndose la curva de calentamiento por el reverso del soporte cerámico recubierto con sílice-CB con 50 % en peso de CB y tratado térmicamente a 500°C 1h. Es conocido que las porcelanas cerámicas poseen una baja conductividad térmica $\sim 0.5\text{W/m}^\circ\text{C}$ [231] y tienen una alta inercia térmica. No obstante, en la curva de

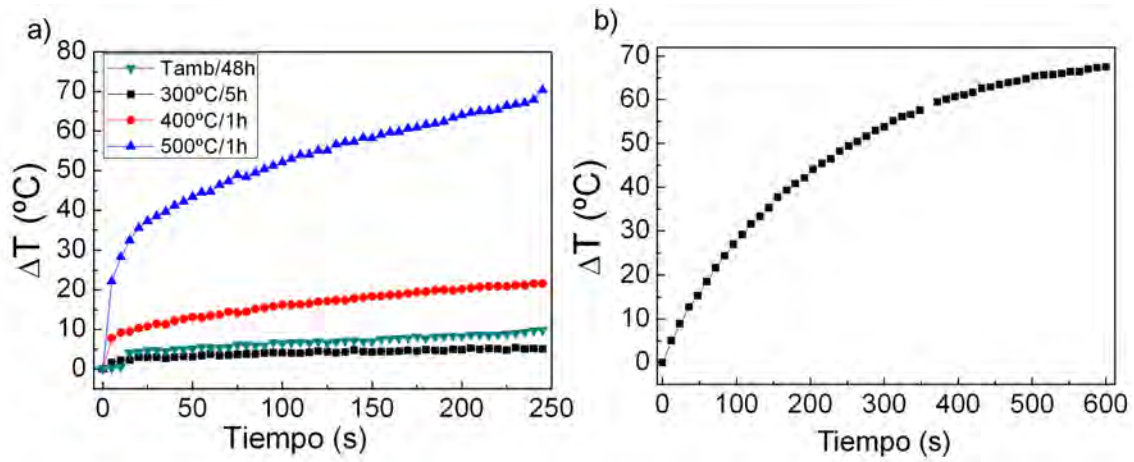


Figura 7.14: Incremento de temperatura en función del tiempo para a) los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB secados a temperatura ambiente y tratados térmicamente a 300°C 5h, 400°C 1h y 500°C 1h, y para el reverso del sustrato cerámico recubierto con sílice-CB con 50 % en peso de CB y tratado a 500°C 1h, cuando se le aplican ~ 55 mA.

calentamiento mostrada en la figura 7.14b, se observa que el reverso del sustrato cerámico experimenta un incremento de temperatura de $\sim 67.5^\circ\text{C}$ en 10min, alcanzando una temperatura de $\sim 99^\circ\text{C}$ cuando se le aplica una corriente eléctrica de ~ 55 mA al recubrimiento situado en la cara opuesta. Esta temperatura es similar a la obtenida en el recubrimiento ($\sim 105^\circ\text{C}$). El aumento de la temperatura del sustrato cerámico demuestra la eficiencia calefactora de los recubrimientos de sílice-CB teniendo en cuenta el bajo espesor de los mismos, lo que puede resultar muy interesante para una gran variedad de aplicaciones. Es relevante indicar que los datos de calentamiento por efecto Joule del sustrato porcelánico a través de los recubrimientos confirman que en los recubrimientos se produce conducción en volumen.

7.3.2. Propiedades térmicas de los recubrimientos de sílice-CB-NFC

Se realizó el mismo estudio de las propiedades térmicas para los recubrimientos de sílice-CB con un 20 % en peso de CB y con las diferentes concentraciones de NFC. Se midieron las curvas características, V-I y T-I, en corriente continua de los recubrimientos que contienen un 1 % y un 2.5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h y 400°C 1h por tratarse de los recubrimientos que presentan mejores propiedades eléctricas.

Por tanto, los recubrimientos con un contenido de 0.5 % y 5 % en peso de NFC y los recubrimientos tratados térmicamente a 500°C 1h se descartaron por no presentar propiedades mecánicas y eléctricas adecuadas. En la figura 7.15 se observan las curvas V-I (figura 7.15a) y las curvas T-I (figura 7.15b) de estos recubrimientos medidos en un rango de corriente de (0-60)mA.

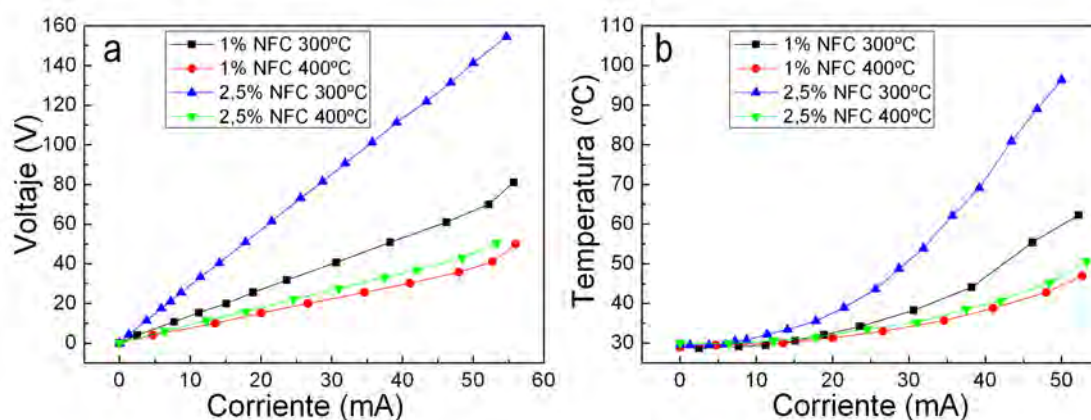


Figura 7.15: Curvas características a) V-I y b) T-I de los recubrimientos de sílice-CB con un 20 % en peso de CB y 1 % y 2.5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h y 400°C 1h.

En las curvas V-I se observa un comportamiento lineal (ley de Ohm) para todas los recubrimientos siendo los más resistivos aquellos tratados térmicamente a 300°C 5h, especialmente los que contienen un 2.5 % en peso de NFC. Estos datos coinciden con las medidas del incremento de temperatura para cada valor de corriente eléctrica (figura 7.15b), ya que son estos recubrimientos más resistivos los que disipan más energía en forma de calor por efecto Joule, alcanzando temperaturas de ~96°C al aplicar ~55mA, como es el caso del recubrimiento con un contenido en NFC de 2,5 % en peso tratado a 300°C 5h. El comportamiento térmico de este recubrimiento es similar al correspondiente al recubrimiento de sílice-CB con el 50 % en peso de CB tratado térmicamente a 500°C 1h. Los recubrimientos menos resistivos alcanzan temperaturas más bajas, ~47°C. En este caso también se observa que el incremento de la temperatura con la corriente no es lineal debido a la inercia térmica del recubrimiento a bajas corrientes. Los valores de resistencia, resistividad, calor disipado e incremento de temperatura al aplicar ~55mA en corriente continua se resumen en la tabla 7.5.

Contenido de NFC	Tratamiento térmico	Resistencia R (Ω)	Resistividad ρ (Ωm)	Calor disipado Q (J)	ΔT ($^{\circ}C$)
1 % en peso	300 $^{\circ}C$ /5h	1375 \pm 29	(3.4 \pm 1.1)·10 ⁻³	250 \pm 1	33.3 \pm 0.1
	400 $^{\circ}C$ /1h	811 \pm 40	(2.0 \pm 0.3)·10 ⁻³	147 \pm 2	18.0 \pm 0.1
2.5 % en peso	300 $^{\circ}C$ /5h	2807 \pm 6	(7.0 \pm 1.9)·10 ⁻³	509 \pm 4	66.7 \pm 0.1
	400 $^{\circ}C$ /1h	906 \pm 17	(2.3 \pm 0.6)·10 ⁻³	164 \pm 3	20.6 \pm 0.1

Tabla 7.5: Valores de resistencia, resistividad, calor disipado e incremento total de la temperatura a $\sim 55mA$ de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y con 1 % y 2.5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300 $^{\circ}C$ 5h y 400 $^{\circ}C$ 1h.

En este caso los valores de resistencia medidos en DC también son ligeramente inferiores a los obtenidos en AC, como ocurría en los recubrimientos de sílice-CB con 50 % en peso de CB. Sin embargo, en este caso los valores de calor disipado para $\sim 55mA$ son más elevados, alcanzando valores de $\sim 500J$, mientras que en el caso anterior no se superaban los 400J.

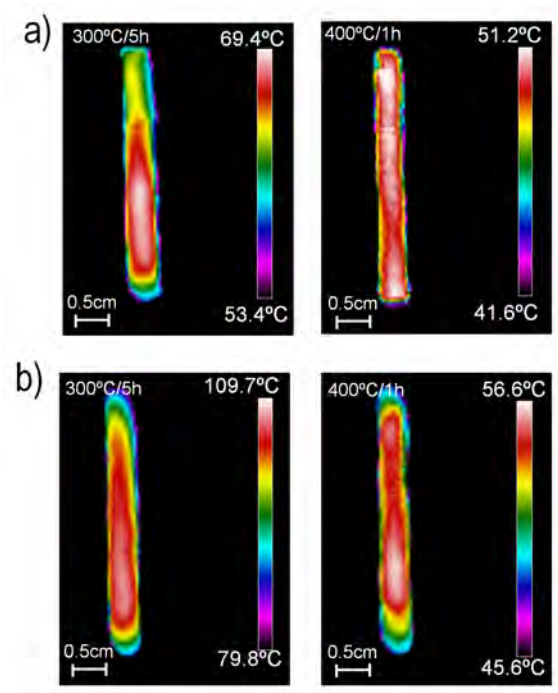


Figura 7.16: Imágenes de las isotermas de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y un a) 1 % y b) 2.5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300 $^{\circ}C$ 5h y 400 $^{\circ}C$ 1h.

En la figura 7.16 podemos observar la distribución de la temperatura mediante las imágenes de isotermas de los recubrimientos que contienen un 1 % en peso de NFC (figura 7.16a) y 2.5 % en peso de NFC (figura 7.16b) tratados térmicamente a 300°C 5h y 400°C 1h. Mediante estas imágenes se comprueba que los recubrimientos tratados térmicamente a 400°C 1h presentan una distribución de temperaturas más uniforme que los tratados térmicamente a 300°C 5h ya que disipan calor de forma continua por toda la superficie del recubrimiento, indicando también una homogeneidad mayor de los recubrimientos debido a una mejor densificación, de acuerdo con la caracterización microestructural. Los recubrimientos que contienen un 1 % en peso de NFC presentan ligeras diferencias de temperatura por efecto Joule al variar la temperatura de tratamiento térmico, mientras que los recubrimientos con una concentración de 2.5 % en peso de NFC muestran una disminución de la temperatura de calentamiento mucho más apreciable al aumentar el tratamiento térmico. Esta diferencia de comportamientos podría deberse a que a bajas temperaturas de tratamiento térmico la matriz de sílice no es capaz de dispersar y encapsular las NFC de forma efectiva pudiendo favorecer su aglomeración, efecto que se acentúa cuando aumenta la concentración de NFC, dificultando que actúen como conexión entre los aglomerados de CB. Sin embargo, al aumentar la temperatura del tratamiento, estos aglomerados de NFC se rompen favoreciendo dichas interconexiones. Estas medidas corroboran la posibilidad de controlar la respuesta térmica y eléctrica del material mediante el tratamiento térmico del mismo modo que ocurría en los recubrimientos de sílice-CB, pero además, en este caso, también se pueden controlar dichas propiedades con el contenido de NFC que se introduzca en el composite, ya que una mayor concentración a bajas temperaturas produce un aumento en la resistividad y por tanto un mayor calentamiento del material.

Asimismo, se ha realizado el estudio de calentamiento de los diferentes recubrimientos en función del tiempo cuando se aplica una corriente eléctrica de $\sim 55\text{mA}$, figura 7.17. De forma similar a los recubrimientos de sílice-CB, se produce un rápido incremento inicial de la temperatura que es más acusado para los recubrimientos más resistivos. Posteriormente, se produce un calentamiento más continuo y gradual, a velocidades de $0.079^\circ\text{Cs}^{-1}$ y $0.047^\circ\text{Cs}^{-1}$ para los recubrimientos con 1 % en peso de NFC tratados a 300°C 5h y 400°C 1h respectivamente, y de $0.150^\circ\text{Cs}^{-1}$ y $0.053^\circ\text{Cs}^{-1}$ para los recubrimientos con 2.5 % en peso de NFC a 300°C 5h y 400°C 1h respectivamente. Por tanto, se concluye que los recubrimientos más resistivos se calientan más rápidamente alcanzando temperaturas

más elevadas. La posibilidad de control en las propiedades eléctricas y térmicas mediante la concentración de la fase conductora y el tratamiento térmico permite ampliar en gran medida el rango de aplicaciones de los recubrimientos en estudio.

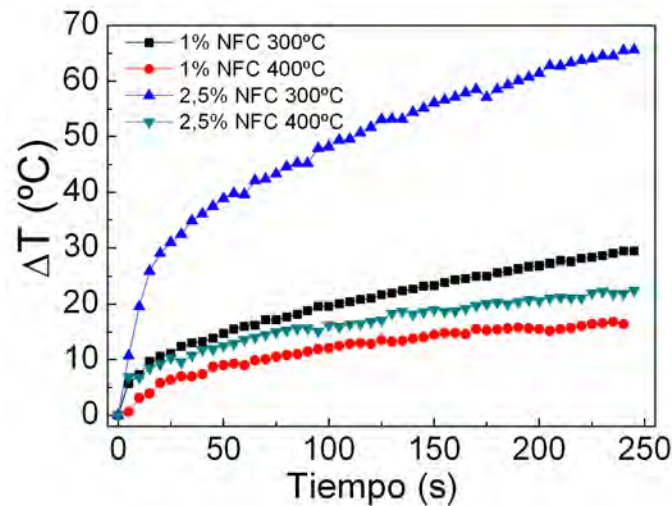


Figura 7.17: Calentamiento en función del tiempo de los recubrimientos de sílice-CB con 20 % en peso de CB y con un 1 % y 2,5 % en peso de NFC tratados térmicamente a 300°C 5h y 400°C 1h.

En resumen, la incorporación de pequeñas concentraciones de NFC permite reducir notablemente el contenido de CB en el nanocompuesto obteniendo resultados eléctricos y térmicos similares. Esta disminución del contenido en sólidos favorece la incorporación de las fases conductoras, en particular de las nanopartículas de CB y reduce los costes de los mismos para la fabricación de los recubrimientos.

7.4. Aplicaciones basadas en las propiedades eléctricas y térmicas

7.4.1. Calefactores térmicos

Los recubrimientos térmicos tienen gran interés tanto en el campo tecnológico como en el industrial. La posibilidad de conseguir un calentamiento mediante un recubrimiento submicrónico abre una gran cantidad de aplicaciones en el mercado, como pueden ser las

prendas calefactoras para equipamiento deportivo, las placas calefactoras, o superficies anticongelantes. Esta última aplicación tiene especial relevancia tecnológica ya que se puede emplear en diversos campos para evitar la formación de hielo en superficies que pondrían en peligro la integridad del equipo y por tanto su funcionamiento, como son las alas de los aviones, o en las palas de los aerogeneradores [232, 233]. Los recubrimientos calefactores basados en sílice-CB y sílice-CB-NFC permitirían evitar la formación de hielo en dichas superficies, sin apenas incrementar el peso debido a su bajo espesor. Asimismo, la aplicación mediante el método de spray asistido por aire permite una fácil deposición de los recubrimientos en grandes superficies y con formas complejas, así como las posteriores operaciones de mantenimiento.

Se ha realizado un demostrador de la capacidad de los recubrimientos para evitar la formación de hielo sobre su superficie. En este demostrador se ha utilizado un sustrato cerámico de 3cmx2cm con un recubrimiento de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratado térmicamente a 300°C 5h, y se han colocado en su superficie dos electrodos de cobre separados 0.5cm. Se han soldado a los electrodos dos cables para poder aplicar corriente desde una fuente de alimentación externa. La superficie del dispositivo así como los electrodos y las soldaduras con los cables fueron pasivados mediante una capa delgada de un barniz de poliuretano secado a temperatura ambiente, para evitar cortocircuitos. A continuación, la muestra descrita fue sumergida en un baño de agua, que contiene un colorante azul para facilitar la visión del efecto, cubriendo la superficie del recubrimiento y dejando libres los cables por los que se aplica la tensión al recubrimiento. La muestra fue congelada durante 24h, tiempo después del cual se procedió al experimento conectando los cables a una fuente de voltaje y un multímetro que indica la intensidad de corriente que circula entre los electrodos. Se aplicó una corriente eléctrica de $\sim 59\text{mA}$ de acuerdo con las medidas eléctricas realizadas en este capítulo, y se grabó el proceso de descongelación del hielo en la superficie del recubrimiento. La secuencia de fotografías presentadas en las figuras 7.18 y 7.19 muestran tanto el montaje del experimento como la secuencia de operación para diferentes tiempos.

Al aplicar $\sim 59\text{mA}$ a los electrodos del recubrimiento se observa que, transcurridos 2 minutos del experimento, comienza a derretirse la capa de hielo que se encuentra en contacto con la superficie conductora formándose una burbuja que se desplaza a lo largo



Figura 7.18: a) Esquema del montaje del experimento, b) ejemplo de posibles aplicaciones, c) fotografía del montaje experimental, d) corriente eléctrica que se hace pasar por el recubrimiento y e) dispositivo calefactor formado por el sustrato porcelánico y el recubrimiento de sílice-CB con 50 % en peso de CB tratado a 300°C 5h introducido en el bloque de hielo.

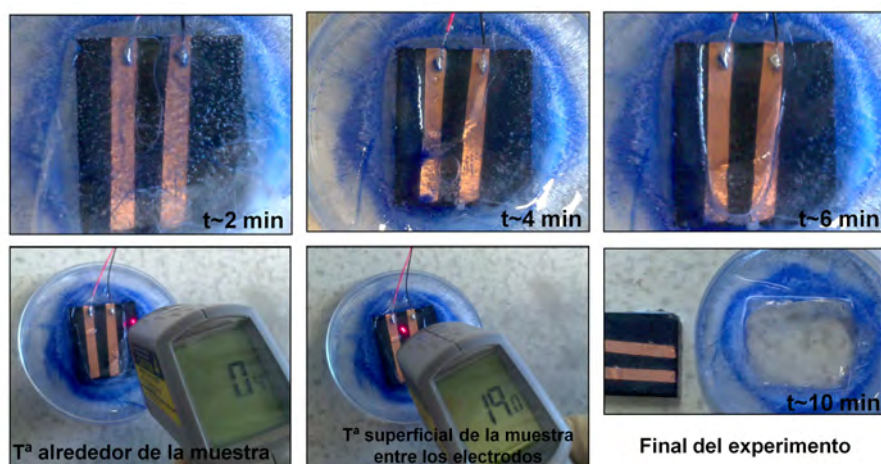


Figura 7.19: Secuencia de fotografías del experimento realizado para diferentes tiempos.

del recubrimiento. A los 4 minutos de haber comenzado el experimento se puede observar que parte de la capa de hielo en contacto con la superficie del recubrimiento por la que circula corriente se ha descongelado completamente, efecto que se completa a los 6 minutos

de comenzar el experimento. Se puede observar en la secuencia de fotografías cómo la capa de hielo que se encuentra en las proximidades de la superficie por la que circula la corriente se mantiene a 0°C, es decir, continúa en fase sólida, mientras que la superficie del recubrimiento aumenta gradualmente su temperatura por efecto Joule. Finalmente, se observa que debido a la propagación del calor a lo largo de toda la muestra, recubrimiento y sustrato, transcurridos 10 minutos del comienzo del experimento, la muestra puede ser extraída del bloque de hielo en la que se encontraba embebida, sin sufrir deterioro.

7.5. Conclusiones parciales

En este capítulo se han determinado las propiedades eléctricas de los recubrimientos de sílice-CB para diferentes concentraciones de CB, y se ha corroborado que el límite de percolación se alcanza para concentraciones superiores al 40 % en peso de nanopartículas de CB. Asimismo, se ha estudiado el efecto de la temperatura de tratamiento en la respuesta eléctrica de los recubrimientos de sílice con un 50 % en peso de nanopartículas de CB determinando que se obtienen recubrimientos con mayor conductividad eléctrica a bajas temperaturas de tratamiento térmico, con una resistividad de hasta $8 \cdot 10^{-4} \Omega \text{m}$. Por el contrario, a temperaturas de tratamiento térmico más elevadas los recubrimientos son más resistivos debido a la degradación de la fase conductora que genera defectos estructurales en el recubrimiento y en consecuencia en los caminos de conducción eléctrica. Se ha estudiado la incorporación de NFC en los recubrimientos de sílice-CB con un 20 % en peso de CB con el objetivo de reducir la carga del aditivo conductor para una mejor encapsulación de los materiales en la matriz de sílice, y se ha determinado que el porcentaje adecuado de NFC es 1 % en peso tratado térmicamente a 400°C 1h, obteniéndose recubrimientos más homogéneos, con menor cantidad de defectos y respuesta eléctrica similar a la obtenida en los composites con mayor concentración de CB. Se ha estudiado la respuesta térmica de los recubrimientos y se obtiene que los recubrimientos más resistivos disipan mayor cantidad de calor por efecto Joule, aumentando la temperatura del recubrimiento rápidamente y transmitiéndola a lo largo del sustrato sanitario. De acuerdo con estas propiedades se ha realizado un prototipo demostrador de la capacidad de los recubrimientos para evitar la formación de hielo sobre su superficie.

Capítulo 8

Conclusiones

8.1. Conclusiones

De acuerdo con los resultados experimentales y las discusiones generales en este trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se ha demostrado la eficacia del método sol-gel para obtener recubrimientos de sílice sobre sustratos sanitarios mediante deposición por el método de spray asistido por aire. Para ello, se propone un mecanismo de deposición efectiva de gotas de sol que forman recubrimientos sobre los sustratos sanitarios basado en los enlaces de Hidrógeno y fuerzas de Van der Waals entre el sol preparado y parcialmente hidrolizado con los grupos OH^- presentes en la superficie de los sustratos. A partir de este proceso es posible obtener mayores espesores que mediante el método de inmersión-extracción sin que aparezcan grietas ni defectos en superficie por falta de adhesión.
- La introducción de partículas de baja dimensionalidad con diferentes morfologías en la matriz de sílice permite la obtención de nanocomposites. La formación de recubrimientos nanoestructurados está basada en la dispersión homogénea de las partículas de baja dimensionalidad y su encapsulación en la matriz de sílice obtenida por el proceso sol-gel. Los ensayos de resistencia a la abrasión y a los agentes químicos determinan que los recubrimientos nanoestructurados tratados térmicamente presentan unas propiedades adecuadas para su uso en porcelana sanitaria. Se ha comprobado que añadiendo un 1 % en peso de nanopartículas de alúmina y/o nanofibras de carbono a estas temperaturas de tratamiento se produce una mejora en las propiedades mecánicas $>50\%$. La obtención de recubrimientos funcionales que cumplen los requerimientos exigidos para una porcelana sanitaria potencia a las cerámicas tradicionales con funcionalidades de alto valor añadido. Los recubrimientos nanocompuestos proporcionan propiedades estéticas innovadoras con brillo y color inusuales, además de interaccionar con el entorno y ser sensibles a factores externos como indicadores de pH, fluorescencia, hidrofobicidad, respuesta bactericida, etc.
- Se han obtenido recubrimientos delgados, con espesores de $\approx 600\text{nm}$, por el proceso sol-gel mediante deposición por spray, con elevada conducción eléctrica basados en sílice mediante la incorporación de un aditivo conductor, nanopartículas de Negro de Humo (CB). Los recubrimientos conductores se depositan asimismo mediante el

proceso de spray sobre sustratos cerámicos sanitarios y son tratados térmicamente a bajas temperaturas. Estos recubrimientos conductores son fácilmente aplicables en grandes superficies y con formas complejas, lo que abre su aplicación a muchos campos tecnológicos. Asimismo, es posible ajustar la respuesta eléctrica del recubrimiento mediante la composición y el tratamiento térmico aplicado pudiendo obtener recubrimientos conductores eléctricos o recubrimientos conductores térmicos en relación con la microestructura que se forma durante el tratamiento térmico y el contenido de CB, proporcionando una gran versatilidad de los recubrimientos conductores para diferentes campos de aplicación.

- Ha sido posible reducir la carga del aditivo conductor en los recubrimientos de sílice-CB mediante la adición de otro polimorfos de carbono, las Nanofibras de Carbono, de manera que se obtienen recubrimientos conductores con respuesta eléctrica similar a los recubrimientos preparados con mayor concentración de CB. De esta manera, no sólo se consigue una mejor incorporación de las partículas de baja dimensionalidad en la matriz de sílice, mejorando las propiedades mecánicas del recubrimiento, sino que además se permite reducir sensiblemente los costes económicos de los mismos.
- Se ha llevado a cabo la realización de prototipos demostradores sobre sanitarios a escala preindustrial con los diferentes recubrimientos funcionales. Asimismo, se han desarrollado prototipos demostradores a escala de laboratorio que permiten confirmar la gran versatilidad y funcionalidad a nivel tecnológico de los recubrimientos obtenidos con respuesta eléctrica modulable, así como la posibilidad de su escalado industrial.

Bibliografía

- [1] Brinker J.C. and Scherer G.W. *Sol gel science: the physics and chemistry of sol gel processing*. Academic Press, Boston, 1990.
- [2] E Nieto, F Fernandez, and P Duran C Moure. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. *Boletín de la Sociedad de Ceramica y Vidrio*, 33(5):245–258, 1994.
- [3] S.V. Roth, M. Schwartzkopf, and Jan Perlich. Analysis of Spray Deposition Technique. *Desy Sumer Student Program*, 2010.
- [4] Octavio Giovanniello, Andrea Méndez, and Silvia Rondinone. *Biología celular y molecular*. Editorial médica Panamericana, Montevideo, 2005.
- [5] Vega Crespo and M.E. Álvarez. La industria española: situación actual y perspectivas de recuperación. *Revista de estudios empresariales.Segunda época*, 2:58–72, 2012.
- [6] Melissa J Paterson, Dougal G McCulloch, Peter J K Paterson, and Besim Ben-nissan. The morphology and structure of sol-gel derived zirconia films on stainless steel. *Thin Solid Films*, 311:196–206, 1997.
- [7] M.A. Villegas, M.A. García, S.E. Paje, and J. Llopis. Incorporation and optical behaviour of 4-dimethylaminazobencene in sol-gel thon coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 22:1475–1482, 2002.
- [8] M.A. García, S.E. Paje, M.A. Villegas, and J. Llopis. Characteristic UV luminiscence from sol-gel silica coatings. *Materials Letters*, 43:23–26, 2000.
- [9] V.A. Valcárcel, F. Guitián, and C. Cerecedo. Procedimiento para la obtención de piezas cerámicas con propiedades mecánicas mejoradas mediante precipitación sol-gel

- in situ de una sustancia. *Universidad de Santiago de Compostela*, España:ES 2 206 035 A1, 2004.
- [10] I.J. Gallardo, P.G. Galliano, R. Moreno, and Alicia Durán. Recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos resistentes a la corrosión, oxidación y procedimiento para su producción a partir de suspensiones sol-gel. *Consejo Superior de Investigaciones Científicas*, España:ES 2 185 449 A1, 2003.
- [11] Oscar de Sanctis, Liliana Gómez, Nora Pellegrini, and Alicia Durán. Recubrimientos protectores sobre acero inoxidable producidos por sol-gel. *Consejo Superior de Investigaciones Científicas*, España:ES 2 063 696 A1, 1995.
- [12] Xuzhi Zhang, Yi Cui, Zhilin Lv, Meng Li, Shaosai Ma, Zhengguo Cui, and Qing Kong. Carbon nanotubes , Conductive Carbon Black and Graphite Powder Based Paste Electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6:6063–6073, 2011.
- [13] Alexander Wokaun, Roy Richner, and Stefan Muller. Grafted and crosslinked carbon black as an electrode material for double layer capacitors. *Carbon*, 40:307–314, 2002.
- [14] J Sun, W Gerberich, and L Francis. Transparent, conductive polymer blend coatings from latex-based dispersions. *Progress in Organic Coatings*, 59(2):115–121, May 2007.
- [15] E. Enríquez, J.F. Fernández, and M.A. de la Rubia. Highly conductive coatings of carbon black/silica composites obtained by a sol gel process. *Carbon*, 50(12):4409–4417, October 2012.
- [16] Huang-Hao Yang, Qing-Zhi Zhu, Hui-Ying Qu, Xiao-Lan Chen, Ma-Tai Ding, and Jin-Gou Xu. Flow injection fluorescence immunoassay for gentamicin using sol-gel-derived mesoporous biomaterial. *Analytical biochemistry*, 308(1):71–6, September 2002.
- [17] M.R. Shahriari and J.Y. Ding. *Doped sol-gel films for fiber optic chemical sensors. Sol-gel optics: Processing and applications*. Kluwer Academic Publishers, Norwell, 1994.
- [18] P. Lavin, C.M. McDonagh, and B.D. Maccraith. Optimization of Ormosil Films for Optical Sensor Applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 13:641–645, 1998.

- [19] Rivka Zusman, Claudio Rottman, Michael Ottolenghi, and David Avnir. Doped sol-gel glasses as chemical sensors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 122:107–109, 1990.
- [20] M.A. Villegas, J. Llopis, M.A. García, and J.M. Fernández Navarro. Optical Spectroscopy of Hybrid Sol-Gel Coatings Doped with Noble Metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 11:251–265, 1998.
- [21] E. Herrero, N. Carmona, J. Llopis, and M.a. Villegas. Sensitive glasslike sol-gel materials suitable for environmental light sensors. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(16):4589–4594, January 2007.
- [22] N. Carmona, E. Herrero-Hernandez, J. Llopis, and M.a. Villegas. Novel sol-gel reversible thermochromic materials for environmental sensors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 47(1):31–37, April 2008.
- [23] I.J. Gallardo, P.G. Galliano, R. Moreno, and Alicia Durán. Recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos bioactivos y procedimiento para su obtención a partir de soluciones sol-gel con partículas vítreas o cerámicas. *Consejo Superior de Investigaciones Científicas*, España:ES 2 185 450 A1, 2003.
- [24] Suárez Oropesa, Eulalia Elisa, Navarrete Martinez, Carlos Manuel, Hidalgo Neyra, Mirta Aurora, Hernández Martínez, Alejandra Naida, Joelis Rodríguez Hernández, Antonio Vera Blanco, Ileana Cabrera Díaz, Jose Antonio Alonso Pérez, and Pilar Pacheco Cabrera. Pocesamiento para la síntesis de un material compuesto cerámico con contenido de cordierita empleando el método sol-gel. *Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CU)*, República:C04B 35/00, 2007.
- [25] Begoña Ferrari, M.Y. Castro, I.J Gallardo, R. Moreno, and Alicia Durán. Procedimiento para la obtención de recubrimientos por deposición electroforética (EPD) a partir de soluciones y suspensiones sol-gel. *Consejo Superior de Investigaciones Científicas*, España:ES 2 186 4, 2003.
- [26] Michel Langlet and Jean-Claude Joubert. Sol-gel deposition process for thin layers by ultrasonic spraying. *Centre National de la Reserche Scientifique*, Francia:EP 0 486 393 A1, 1991.

- [27] Christian Biehl. Method for spin coating including sol-gel processing. *Fachhochschule Kiel*, Alemania:EP 1 371 620 A2, 2002.
- [28] Chao Huang and Jian Li. Sol-gel coated cathode side hardware for carbonate fuel cells. *FuelCell Energy INC.*, Estados Un:WO 02/091501 A1, 2002.
- [29] A. Naoumidis and A. Kontogeorgakos. Product of an anode for high temperature fuel cells by a sol-gel method. *Forschungszentrum Julich GMBH*, Alemania:WO 98/11618, 1996.
- [30] JJ. Ebelmen. *Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers*, volume serie 3. Ann. Chim. Et Phys. XVI, 1846. 129–166 pp.
- [31] Rustum Roy. Ceramics by the solution sol gel route. *Science*, 238:1664–1669, 1987.
- [32] E M Rabinovich, J B Macchesney, D W Johnson, J R Simpson, B W Meagher, F V Dimarcello, D L Wood, and E A Sigety. Sol-gel preparation of transparent silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 63:155–161, 1984.
- [33] R.K. Iler. *The chemistry of silica*. J. Wiley and Sons, New York, 1979.
- [34] B.S. Shukla and G.P. Johari. Effect of ethanol on the density and morphology of monolithic SiO₂ glass prepared by the sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 101:263–270, 1988.
- [35] M.W. Colby, A Osaka, and J.D. Mackenzie. Effect of temperature on formation of silica gel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 82:37–41, 1986.
- [36] S.Y. Chang and T.A. Ring. Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane, ethanol and water. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 148&148:56–61, 1992.
- [37] M.J. van Bommel, T.N.M. Bernards, and A.H. Boonstra. The influence of the addition of alkyl substituted ethoxysilane on the hydrolysis condensation process of TEOS. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 128(3):231–242, May 1991.
- [38] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, and F. Babonneau. Chemical modification of alkoxide precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1-3):65–76, March 1988.
- [39] L L Hench and Gerard Orsel. Physical-chemical and biochemical factors in silica sol-gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 82:1–10, 1986.

- [40] C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley. Sol-gel thin films formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121:294–302, 1990.
- [41] C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, and C.S. Ashley. Sol-gel transition in simple silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48:47–64, 1982.
- [42] C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, and C.S. Ashley. Sol-gel transition in simple silicates II. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 63:45–59, 1984.
- [43] E.M. Rabinovich. Review: Preparation of glass by sintering. *Journal of Materials Science*, 20:4259–1297, 1985.
- [44] M.D. Sacks and R.S. Sheu. *In Science of Ceramic Chemical Processing*. Wiley, New York, 1986.
- [45] G. Grimmett. *Percolation*. Springer-Verlag, New York, 1989.
- [46] G.W. Scherer. Correction of drying gels: I. General theory. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 92:375–382, 1987.
- [47] T.K. Sherwood. Drying of Solids I. *Industrial and engineering chemistry*, 21(1): 12–16, 1929.
- [48] T.K. Sherwood. The Drying of Solids II. *Industrial and engineering chemistry*, 21 (10):976–980, 1929.
- [49] T K Sherwood. The drying of Solids III. *Industrial and engineering chemistry*, 22 (2):132–136, 1930.
- [50] G.W. Scherer. Drying gels. I. General theory. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87: 199–225, 1986.
- [51] George W Scherer. Recent progress in drying of gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147 and 14:363–374, 1992.
- [52] C.J. Brinker, G.W. Scherer, and E.P. Roth. Sol-gel-glass: II. Physical and structural evolution during constant heating rate experiment. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 72:345–368, 1985.

- [53] D.R. Uhmman, M.C. Weinberg, and G. Teowee. Crystallization of gel-derived glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100:154–161, 1988.
- [54] George W Scherer, C Jeffrey Brinker, and E Peter Roth. Sol-gel-glass: III. Viscous sintering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 72:369–389, 1985.
- [55] G Leftheriotis, S Papaefthimiou, and P Yianoulis. Development of multilayer transparent conductive coatings. *Solid State Ionics*, 136-137:655–661, 2000.
- [56] Sang Hun Nam, Jae-Sung Hyun, and Jin-Hyo Boo. Synthesis of TiO₂ thin films using single molecular precursors by MOCVD method for dye-sensitized solar cells application and study on film growth mechanism. *Materials Research Bulletin*, 47(10):2717–2721, October 2012.
- [57] Michael Tsionsky, Genia Gun, Victor Giezer, and Ovadia Lev. Sol-Gel-Derived Ceramic-Carbon Composite Electrodes: Introduction and Scope. *Analytical Chemistry*, 66(10):1747–1753, 1994.
- [58] Andrei Vorobiev, John Berge, and Spartak Gevorgian. Thin film Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO₃ voltage tunable capacitors on fused silica substrates for applications in microwave microelectronics. *Thin Solid Films*, 515(16):6606–6610, June 2007.
- [59] C. Popov, W. Kulisch, M. Jelinek, A. Bock, and J. Strnad. Nanocrystalline diamond-amorphous carbon composite films for applications in tribology, optics and biomedicine. *Thin Solid Films*, 494(1-2):92–97, January 2006.
- [60] V. Mattoli, V. Pensabene, T. Fujie, S. Taccola, A. Menciassi, S. Takeoka, and P. Dario. Fabrication and characterization of ultra-thin magnetic films for biomedical applications. *Procedia Chemistry*, 1(1):28–31, September 2009.
- [61] Lijie Zhong, Shiyu Gan, Xingguo Fu, Fenghua Li, Dongxue Han, Liping Guo, and Li Niu. Electrochemically controlled growth of silver nanocrystals on graphene thin film and applications for efficient nonenzymatic H₂O₂ biosensor. *Electrochimica Acta*, 89:222–228, February 2013.
- [62] Xiaochao Zhang, Xiaoxia Liu, Caimei Fan, Yawen Wang, Yunfang Wang, and Zhenhai Liang. A novel BiOCl thin film prepared by electrochemical method and its

- application in photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 132-133:332–341, March 2013.
- [63] Nguyen Duy Ha, Anh-Tuan Le, Manh-Huong Phan, Heebok Lee, and Chong-Oh Kim. High resistive Co-Fe-Hf-O magnetic thin films for high-frequency applications. *Materials Science and Engineering: B*, 139(1):37–40, April 2007.
- [64] P.I. Nikitin, M.V. Valeiko, A.Yu. Toporov, A.M. Ghorbanzadeh, and A.a. Beloglazov. Deposition of thin ferromagnetic films for application in magnetic sensor microsystems. *Sensors and Actuators A: Physical*, 68(1-3):442–446, June 1998.
- [65] K H Young, G V Negrete, E J Smith, M M Eddy, J Z Sun, T W James, and Mcd Robinson. Comparisons of high temperature superconductor various substrates for microwave applications thin films on. *Thin Solid Films*, 206:116–121, 1991.
- [66] J Laco, F Villota, and F Mestres. Corrosion protection of carbon steel with thermoplastic coatings and alkyd resins containing polyaniline as conductive polymer. *Progress in Organic Coatings*, 52(2):151–160, February 2005.
- [67] P Zarras. Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings. *Radiation Physics and Chemistry*, 68(3-4):387–394, November 2003.
- [68] A.C. López, J. Gallardo, and A. Durán. Síntesis y estructura de recubrimientos híbridos de ZrO₂ SiO₂ obtenidos por sol gel. *Bol. Soc. Esp. Ceram*, 40(6):429–434, 2001.
- [69] Melissa J. Paterson and Besim Ben-Nissan. Multilayer sol gel zirconia coatings on 316 stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 86-87:153–158, December 1996.
- [70] J Orlikowski, S Cebulski, and K Darowicki. Electrochemical investigations of conductive coatings applied as anodes in cathodic protection of reinforced concrete. *Cement and Concrete Composites*, 26(6):721–728, August 2004.
- [71] J. a. Luna López, G. García Salgado, a. Ponce Pedraza, D. E. Vázquez Valerdi, J. Carrillo López, a. Morales Sánchez, T. Díaz Becerril, E. Rosendo Andrés, and H. Juárez Santiesteban. Structural and Optical Properties of SiO_x Films Deposited by HFCVD. *Procedia Engineering*, 25(2010):304–308, January 2011.

- [72] E. Enríquez, M. A. Garcia, N. Carmona, J. F. Fernández, and M. A. de la Rubia. Quinine doped hybrid sol gel coatings for wave guiding and optical applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 62(3):324–332, March 2012.
- [73] Yang-Yen Yu and Po-Kan Chen. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles prepared by focused microwave polymerization for optical thin films applications. *Thin Solid Films*, May 2013.
- [74] G.E- McGuire. Physical vapor deposition. In *Semiconductor Materials and Process Technology Handbook*, chapter 6. Noye Publications, 1988.
- [75] John R. Arthur. Molecular beam epitaxy. *Surface Science*, 500(1-3):189–217, March 2002.
- [76] J.M. Albella. *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, Madrid, 2003.
- [77] Ireneusz Piwoński and Katarzyna Soliwoda. The effect of ceramic nanoparticles on tribological properties of alumina sol-gel thin coatings. *Ceramics International*, 36: 47–54, January 2010.
- [78] Larry L. Hench and Jon K. West. The sol gel process. *Chemical Reviews*, 90(1): 33–72, January 1990.
- [79] Nilima V. Hullavarad and Shiva S. Hullavarad. Synthesis and characterization of monodispersed CdS nanoparticles in SiO₂ fibers by sol-gel method. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 5(4):156–163, November 2007.
- [80] M. Sánchez and M.E. Rincón. Sensor response of sol gel multiwalled carbon nanotubes TiO₂ composites deposited by screen printing and dip coating techniques. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 140(1):17–23, June 2009.
- [81] E Nieto, J F Fernandez, P Duran, and C Moure. Obtención de láminas delgadas de materiales piezoeléctricos. *Boletín de la Sociedad de Cerámica y Vidrio*, 31(7): 355–361, 1992.
- [82] Sumino Sakka. *Handbook of Sol gel science and technology: processing characterization and applications*. Kluwer Academic Publishers, New York, 2005 edition, 2004.

- [83] R. Azouani, A. Michau, K. Hassouni, K. Chhor, J.-F. Bocquet, J.-L. Vignes, and A. Kanaev. Elaboration of pure and doped TiO₂ nanoparticles in solgel reactor with turbulent micromixing: Application to nanocoatings and photocatalysis. *Chemical Engineering Research and Design*, 88:1123–1130, September 2010.
- [84] Enid Keil Sichel, JI Gettleman, and Ping Sheng. *Carbon black-polymer composites*. Marcel Dek, New York, 1982. 51–76 pp.
- [85] Zhanhu Guo, Tony Pereira, Oyoung Choi, Ying Wang, and H. Thomas Hahn. Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties. *Journal of Materials Chemistry*, 16(27):2800, 2006.
- [86] Chee-Sern Lim, A.J. Rodriguez, M.E. Guzman, J.D. Schaefer, and Bob Minaie. Processing and properties of polymer composites containing aligned functionalized carbon nanofibers. *Carbon*, 49(6):1873–1883, May 2011.
- [87] Jing Sun and Lian Gao. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in ceramic matrix by heterocoagulation. *Carbon*, 41:1063–1068, 2003.
- [88] Shanmugam Manivannan and Ramasamy Ramaraj. Synthesis of cyclodextrin-silicate sol-gel composite embedded gold nanoparticles and its electrocatalytic application. *Chemical Engineering Journal*, 210:195–202, November 2012.
- [89] A. Babapour, O. Akhavan, A.Z. Moshfegh, and A.A. Hosseini. Size variation and optical absorption of sol-gel Ag nanoparticles doped SiO₂ thin film. *Thin Solid Films*, 515:771–774, October 2006.
- [90] a. B. Kouna Njiwa, E. Aulbach, J. Rodel, and A. Neubrand. Mechanical Properties of Dry-Pressed Powder Compacts: Case Study on Alumina Nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(8):2641–2644, August 2006.
- [91] N. Wetchakun and S. Phanichphant. Effect of temperature on the degree of anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method. *Current Applied Physics*, 8(3-4):343–346, May 2008.
- [92] G.C. Paucar, Villegas P.A., and C.P. García. Síntesis y caracterización de alfa-alúmina nanométrica. *Boletín de Ciencias de la Tierra*, 28:51–60, 2010.

- [93] L.F Hakim, D.M King, Y. Zhou, C.J. Gump, S.M. George, and A.W. Weimer. Nanoparticle Coating for Advanced Optical, Mechanical and Rheological Properties. *Advanced Functional Materials*, 17(16):3175–3181, November 2007.
- [94] Xi Zhang and Leonardo C. Simon. In Situ Polymerization of Hybrid Polyethylene-Alumina Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290(6):573–583, June 2005.
- [95] Fayna Mammeri, E.L. Bourhis, Laurence Rozes, and Clement Sanchez. Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36):3787, 2005.
- [96] Shang-lin Gao and Edith Mader. Characterisation of interphase nanoscale property variations in glass fibre reinforced polypropylene and epoxy resin composites. *Composites: Part A*, 33:559–576, 2002.
- [97] Karen Davis. Material Review: Alumina (Al_2O_3). *School of Doctoral Studies Journal*, pages 109–114, 2010.
- [98] Lihong Han, Yanchang Chen, Modan You, and Yu Wei. Catalytic synthesis of hematite-mica pearlescent pigments using a low-temperature method. *Journal of Coatings Technology and Research*, 9(6):695–702, May 2012.
- [99] Qiang Gao, Xiaomei Wu, Yueming Fan, and Xiya Zhou. Low temperature synthesis and characterization of rutile TiO_2 -coated mica-titania pigments. *Dyes and Pigments*, 95(3):534–539, December 2012.
- [100] Qiang Gao, Xiaomei Wu, and Yueming Fan. The effect of iron ions on the anatase-rutile phase transformation of titania (TiO_2) in mica-titania pigments. *Dyes and Pigments*, 95(1):96–101, October 2012.
- [101] Berna Burcu Topuz, Güngör Gündüz, Bora Mavis, and Üner Çolak. Synthesis and characterization of copper phthalocyanine and tetracarboxamide copper phthalocyanine deposited mica-titania pigments. *Dyes and Pigments*, 96(1):31–37, January 2013.
- [102] Roman Maisch. New effect pigments from grey to black. *Progress in Organic Coatings*, 22:261–272, 1993.

- [103] Evagelos K. Athanassiou, Hanspeter Gradischnig, Peter Siemsen, and Wendelin J. Stark. Scaling the Long-Term Shear Stability of Aqueous Pigment Dispersions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(19):8944–8949, October 2009.
- [104] Takashi Yasuda, Shuhei Ikeda, and Shoji Furukawa. Synthesis of reflective TiO₂/SiO₂ multilayer flakes for solar cell application. *Dyes and Pigments*, 86(3):278–281, August 2010.
- [105] M Kursawe, R Anselmann, V Hilarius, G Pfaff, Merck Kgaa, Division Pigments Optics, and Mainzer Strasse. Nano-Particles by Wet Chemical Processing in Commercial Applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 33:71–74, 2005.
- [106] T.V. Hugues and C.R. Chambers. Manufacture of Carbon Filaments, 1989.
- [107] W.R. Davis, R.J. Slawson, and G.R. Rigby. An unusual form of carbon. *Nature*, 171:4356–4756, 1953.
- [108] M. Hillert and N.Z. Lang. the structure of graphite filaments. *Kristallographie*, 111: 24–34, 1958.
- [109] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [110] S.G. Prolongo, M. Campo, M.R. Gude, R. Chaos-Morán, and a. Ureña. Thermo-physical characterisation of epoxy resin reinforced by amino-functionalized carbon nanofibers. *Composites Science and Technology*, 69(3-4):349–357, March 2009.
- [111] Tao Liu, Shu-ying Gu, Yi-han Zhang, and Jie Ren. Fabrication and characterization of carbon nanofibers with a multiple tubular porous structure via electrospinning. *Journal of Polymer Research*, 19(6):9882:1–9, May 2012.
- [112] M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. *Carbon Nanotubes. Synthesis, structure, properties and applications*. Springer, Berlin, 2001.
- [113] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. McEuen. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Physical Review Letters*, 87(21):215502.1–4, October 2001.
- [114] M. Tinkham and H. Park. Fabry-Perot Interference in a Nanotube Electron Waveguide. *Nanotechnology Highlight*, 29 and 30:9871810, 2001.

- [115] D.H. Robertson, D.W. Brenner, and J.W. Mintmire. Energetics of nanoscale graphitic tubules. *Physical review B*, 45(21):12592–12595, 1992.
- [116] Gary G Tibbetts and John J Mchugh. Mechanical properties of vapor-grown carbon fiber composites with thermoplastic matrices. *Journal of Materials Research*, 14(7):2871–2880, 1999.
- [117] Eric W Wong, Benjamin W Maynor, Luke D Burns, and Charles M Lieber. Growth of Metal Carbide Nanotubes and Nanorods. *Chemical Materials*, 8:2041–2046, 1996.
- [118] F.W.J. Van Hattum and C.A. Bernardo. Carbon Fiber-Polypropylene Composites. *Polymer composites*, 20(5):683–688, 1999.
- [119] S Azim, a Satheesh, K Ramu, S Ramu, and G Venkatachari. Studies on graphite based conductive paint coatings. *Progress in Organic Coatings*, 55(1):1–4, January 2006.
- [120] D.D.L. Chung. Carbon materials for structural self sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing. *Carbon*, 50(9):3342–3353, August 2012.
- [121] J.A. Johnson, M.J. Barbato, S.R. Hopkins, and M.J O Malley. Dispersion and film properties of carbon nanofiber pigmented conductive coatings. *Progress in Organic Coatings*, 47(3-4):198–206, September 2003.
- [122] Serap Sahin, Päivi Mäki-Arvela, Jean-Philippe Tessonnier, Alberto Villa, Sylvia Reiche, Sabine Wrabetz, Dangsheng Su, Robert Schlögl, Tapio Salmi, and Dmitry Yu. Murzin. Palladium catalysts supported on N-functionalized hollow vapor grown carbon nanofibers: The effect of the basic support and catalyst reduction temperature. *Applied Catalysis A: General*, 408(1-2):137–147, November 2011.
- [123] Alejandro J. Rodriguez, Mauricio E. Guzman, Chee-Sern Lim, and Bob Minaie. Synthesis of multiscale reinforcement fabric by electrophoretic deposition of amine-functionalized carbon nanofibers onto carbon fiber layers. *Carbon*, 48(11):3256–3259, September 2010.
- [124] Jian Zhao, Guangzhe Piao, Xin Wang, Jie Lian, Zhaobo Wang, Hongqi Hu, Li Chen, Xuyun Wang, Yong Tao, and Donglu Shi. Improved dispersion of PEG-functionalized

- carbon nanofibers in toluene. *Materials Science and Engineering: C*, 29(3):742–745, April 2009.
- [125] K. L. Klein, a. V. Melechko, T. E. McKnight, S. T. Retterer, P. D. Rack, J. D. Fowlkes, D. C. Joy, and M. L. Simpson. Surface characterization and functionalization of carbon nanofibers. *Journal of Applied Physics*, 103(6):061301, 2008.
- [126] Jiang Li, Matthew J. Vergne, Eric D. Mowles, Wei-Hong Zhong, David M. Hercules, and Charles M. Lukehart. Surface functionalization and characterization of graphitic carbon nanofibers (GCNFs). *Carbon*, 43(14):2883–2893, November 2005.
- [127] Wei Zhang, Richard S. Blackburn, and Abbas Dehghani-Sanij. Electrical conductivity of epoxy resin-carbon black-silica nanocomposites: Effect of silica concentration and analysis of polymer curing reaction by FTIR. *Scripta Materialia*, 57(10):949–952, November 2007.
- [128] M. Sharif Sh., F. Golestani Fard, E. Khatibi, and H. Sarpoolaky. Dispersion and stability of carbon black nanoparticles, studied by ultraviolet visible spectroscopy. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40(5):524–527, September 2009.
- [129] Yuji Aoki. Rheological characterization of carbon black/varnish suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 308(1-3):79–86, October 2007.
- [130] C L Barrie, P C Griffiths, R J Abbott, I Grillo, E Kudryashov, and C Smyth. Rheology of aqueous carbon black dispersions. *Journal of colloid and interface science*, 272(1):210–7, April 2004.
- [131] K Arshak, E Moore, L Cavanagh, J Harris, B Mcconigly, C Cuniffe, G Lyons, and S Clifford. Determination of the electrical behaviour of surfactant treated polymer/carbon black composite gas sensors. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(4):487–491, April 2005.
- [132] W. Porcher, B. Lestriez, S. Jouanneau, and D. Guyomard. Optimizing the surfactant for the aqueous processing of LiFePO₄ composite electrodes. *Journal of Power Sources*, 195(9):2835–2843, May 2010.

- [133] Chia-ken Leong and D D L Chung. Carbon black dispersions as thermal pastes that surpass solder in providing high thermal contact conductance. *Carbon*, 41:2459–2469, 2003.
- [134] C Leong and D D L Chung. Carbon black dispersions and carbon silver combinations as thermal pastes that surpass commercial silver and ceramic pastes in providing high thermal contact conductance. *Carbon*, 42(11):2323–2327, 2004.
- [135] D.W. Schaefer and K.D. Keefer. Structure of soluble silicates. *Materials Research Society Symposium*, 32:1–11, 1984.
- [136] Chinedum O. Osuji, Chanjoong Kim, and David a. Weitz. Shear thickening and scaling of the elastic modulus in a fractal colloidal system with attractive interactions. *Physical Review E*, 77(6):8–11, June 2008.
- [137] D. Leal, L. García, D. Moronta, and J. Mantilla. Diseño y construcción de un sistema automatizado para la elaboración de películas delgadas por el método de inmersión. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.*, 26:143–148, 2011.
- [138] R P Spiers, C V Subbaraman, and W.L. Wilkinson. Free coating of a newtonian liquid onto a vertical surface. *Chemical Engineering Science*, 29:389–396, 1974.
- [139] L. Landau and B. Levich. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochemical*, 17:42–54, 1942.
- [140] V. B. F. Mathot. *Calorimetry and thermal Analysis of polymers*. Hanser Publishers, New York, 1994.
- [141] C. J. Keatch and D. Dollimore. *An introduction to thermogravimetry*. Heyden, 2nd ed. edition, 1975.
- [142] Douglas A. Skoog, F. James Holler, and Timothy A. Nieman. *Principios de análisis instrumental*. McGraw-Hill/Interamericana de España, Madrid, 5 ed. edition, 2001.
- [143] J. Casas-Vázquez and David Jou-Mirabent. *Física*. Reverté S.A., Barcelona, 2000.
- [144] P.A. Cox. *Transition Metal Oxides*. Clarendon Press Oxford, 1995.
- [145] R. Jenkins and R.L. Snyder, R.L. *Introduction to X-ray powder diffractometry*. John Wiley & Sons Inc., 1996.

- [146] C. Suryanarayana and MG. Norton. *X-ray diffraction: a practical approach*. Plenum Press, New York, 1998.
- [147] A. Guinier. *Théorie et technique de la Radiocristallographie*. Editorial Dunod Paris, Paris, 1964.
- [148] Rodrigo Moreno. *Reología de suspensiones ceramicas*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, Madrid, 2005.
- [149] H.H.J. Girault, D.H. Schiffrin, and B.D.V. Smith. The measurement of interfacial tension of pendant fluid drops by video image processing using a video imagen profile digitizer. *J. Colloid Interface Sci.*, 101:257–259, 1984.
- [150] N. B. Coltup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press,, Boston, 1990.
- [151] C. N. Banwell. *Fundamentals of molecular spectroscopy*. Mac Graw Hill, Londres, 1972.
- [152] K.A. Robinson and J.F. Robinson. *Análisis Instrumental*. Pearson Educación, 2000.
- [153] R.D. Lozano. *El color y su medición: con una introducción a la óptica fisiológica y al estudio de la visión*. Ed. Améric, Buenos Aires, 1978.
- [154] F.W. Billmeyer and M. Saltzaman. *Principles of color technology*. John Wiley, New York, 1981.
- [155] M. Faraldos and C. Goberna. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. Biblioteca de Ciencias (CSIC), Madrid, 2002.
- [156] Tyler Gruber, T Waldek Zerda, and Michel Gerspacher. Raman studies of heat-treated Carbon Blacks. *Carbon*, 32(7):1377–1382, 1994.
- [157] TW. Zerda and T Gruber. Raman study of kinetics of graphitization of carbon blacks. *Rubber Chem Technol*, 73:284–292, 2000.
- [158] R.W. Cahn and E. Lifshin. *Concise encyclopedie of materials characterization*. Pergamos Press, Oxford, 1993.

- [159] Finlay D Morrison, Derek C Sinclair, and Anthony R West. Characterization of Lanthanum-Doped Barium Titanate Ceramics Using Impedance Spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 38(188946):531–538, 2001.
- [160] Rami Al-Oweini and Houssam El-Rassy. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}''\text{Si}(\text{OR}')_3$ precursors. *Journal of Molecular Structure*, 919(1-3):140–145, February 2009.
- [161] J.A. Luna-López and J. Carrillo-López. FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films. *Superficies y Vacío*, 22(1):11–14, 2009.
- [162] Oh Teresa. Comparison between SiOC Thin Film by plasma enhance chemical vapor deposition and SiO₂ Thin Film by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of the Korean Physical Society*, 56(4):1150–1155, April 2010.
- [163] Pragati Galhotra. *Carbon dioxide adsorption on nanomaterials*. PhD thesis, University of Iowa, 2010.
- [164] Chunming Su and Donald L Suarez. In situ infrared speciation of absorbed carbonate on aluminum and iron oxides. *Clays and Clay Minerals*, 45(6):814–825, 1997.
- [165] H. Yoshino, K. Kamiya, and H. Nasu. IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO₂ gels in the early stage of conversion to glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 126:68–78, 1990.
- [166] Hao Chen, Guoping Zhang, Zhongxin Wei, K.M. Cooke, and Jian Luo. Layer-by-layer assembly of sol-gel oxide "glued" montmorillonite-zirconia multilayers. *Journal of Materials Chemistry*, 20(23):4925, 2010.
- [167] Massimo Guglielmi and Stefano Zenezini. The thickness of sol gel silica coatings obtained by dipping. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121:303–309, 1990.
- [168] Montes-Morán Miguel and Young Robert J. Raman spectroscopy study of HM carbon fibres: effect of plasma treatment on the interfacial properties of single fibre / epoxy composites Part I: Fibre characterisation. *Carbon*, 40:845–855, 2002.
- [169] Anyuan Cao, Cailu Xu, Ji Liang, Dehai Wu, and Bingqing Wei. X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 344:13–17, 2001.

- [170] Zhang Yong, Tang Yuan-hong, L I N Liang-wu, and Zhang En-lei. Microstructure transformation of carbon nanofibers during graphitization. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 18:1094–1099, 2008.
- [171] S. Cava, S.M. Tebcherani, I.a. Souza, S.a. Pianaro, C.a. Paskocimas, E. Longo, and J.a. Varela. Structural characterization of phase transition of Al₂O₃ nanopowders obtained by polymeric precursor method. *Materials Chemistry and Physics*, 103(2-3): 394–399, June 2007.
- [172] Zhaogang Teng, Jun Li, Feng Yan, Rui Zhao, and Wensheng Yang. Highly magnetizable superparamagnetic iron oxide nanoparticles embedded mesoporous silica spheres and their application for efficient recovery of DNA from agarose gel. *Journal of Materials Chemistry*, 19(13):1811, 2009.
- [173] M. Parthibavarman, V. Hariharan, and C. Sekar. High sensitivity humidity sensor based on SnO₂ nanoparticles synthesized by microwave irradiation method. *Materials Science and Engineering: C*, 31(5):840–844, July 2011.
- [174] B Moreno, M Carballo, JR Jurado, and E. Chinarro. Una revisión del uso del TiO₂ en terapias e ingeniería tisular. *Bol. Soc. Esp. Ceram*, 48(6):321–328, 2009.
- [175] Radhiyah Abd Aziz and Iis Sopyan. Synthesis of TiO₂ SiO₂ powder and thin film photocatalysts by sol gel method. *Indian Journal of Chemistry*, 48(July):951–957, 2009.
- [176] Pradip Ghosh, Tetsuo Soga, Kaushik Ghosh, Takashi Jimbo, Ryoji Katoh, Kenji Sumiyama, and Yoshinori Ando. Effect of sulfur concentration on the morphology of carbon nanofibers produced from a botanical hydrocarbon. *Nanoscale research letters*, 3(7):242–8, January 2008.
- [177] S. a. Manafi and S. H. Badiiee. Production of Carbon Nanofibers Using a CVD Method with Lithium Fluoride as a Supported Cobalt Catalyst. *Research Letters in Materials Science*, 1(ID 850975):1–5, 2008.
- [178] Hsing-I. Hsiang, Chia-Che Chuang, Tsung-Hao Chen, and Fu-Su Yen. Ti⁴⁺ addition effect on α -Al₂O₃ flakes synthesis using a mixture of boehmite and potassium sulfate. *Ceramics International*, 36(4):1467–1472, May 2010.

- [179] Tae-Min Cheon, Byeong-Seo Cheong, Han-Gook Cho, Jin-Hee Kim, and Kyoung-Soo Kim. Quinine Assay with Home-Built UV-LED Fluorometer: Quantitative Analysis, Photo-Bleaching, Fluorescence Quenching, and Urine Analysis. *Journal of the Korean Chemical Society*, 56(5):577–582, October 2012.
- [180] Wansong Zong, Shutao Cao, Qifei Xu, and Rutao Liu. The use of outer filter effects for Cu(2+) quantitation: a unique example for monitoring nonfluorescent molecule with fluorescence. *Luminescence : the journal of biological and chemical luminescence*, 27(4):292–6, 2012.
- [181] M.E. Rincón, M.E. Trujillo-Camacho, and A.K. Cuentas-Gallegos. Sol gel titanium oxides sensitized by nanometric carbon blacks: Comparison with the optoelectronic and photocatalytic properties of physical mixtures. *Catalysis Today*, 107-108:606–611, October 2005.
- [182] Jiadong Huang, Zhao Song, Jing Li, Yu Yang, Haibin Shi, Baoyan Wu, Jun-ichi Anzai, Tetsuo Osa, and Qiang Chen. A highly sensitive l-lactate biosensor based on sol-gel film combined with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) modified electrode. *Materials Science and Engineering: C*, 27(1):29–34, January 2007.
- [183] Takeshi Amari. Non linear viscoelastic properties of concentrated suspensions. *Progress in Organic Coatings*, 31:11–19, 1997.
- [184] Yujin Hwang, Jae-Keun Lee, Jong-Ku Lee, Young-Man Jeong, Seong-ir Cheong, Young-Chull Ahn, and Soo H. Kim. Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids. *Powder Technology*, 186(2):145–153, August 2008.
- [185] C M González-García, González-Martín ML, Gómez-Serrano V, Bruqye JM, and Labajos-Broncano L. Determination of the Free Energy of Adsorption on Carbon Blacks of a Nonionic Surfactant from Aqueous Solutions. *Langmuir*, 16:3950–3956, 2000.
- [186] Wei Lin, Xiangrong Xi, and Chaosheng Yu. Research of silver plating nanographite filled conductive adhesive. *Synthetic Metals*, 159(7-8):619–624, April 2009.

-
- [187] M.I. Barrena, J.M. Gómez de Salazar, A. Soria, and L. Matesanz. Pre-hydrolysed ethyl silicate as an alternative precursor for SiO₂-coated carbon nanofibers. *Applied Surface Science*, 258(3):1212–1216, November 2011.
- [188] German R.M. *Engineered Materials Handbook. Ceramics and Glasses: Fundamental of sintering*. ASM Intern, Park, OH, 1991.
- [189] R.M. German. *Liquid Phase Sintering*. Plenum Pre, New York, 1985.
- [190] Yoon-Hae Kim, Moo Sung Hwang, Hyeong Joon Kim, Jin Yong Kim, and Young Lee. Infrared spectroscopy study of low dielectric constant fluorine incorporated and carbon incorporated silicon oxide films. *Journal of Applied Physics*, 90(7):3367, 2001.
- [191] Rittirong Pruthikul, Pitcha Liewchirakorn, and Paholyothin Road. Correlation Between Siloxane Bond Formation and Oxygen Transmission Rate in TEOS Xerogel. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 18(2):63–66, 2008.
- [192] a. Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie, and N. Ehsani. A study on sol gel synthesis and characterization of SiC nano powder. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 59(2):205–214, May 2011.
- [193] Mircea Stefanescu, Marcela Stoia, Oana Stefanescu, and Corneliu Davidescu. Synthesis and characterization of poly (Vinyl alcohol)/Ethylene glycol/silica hybrids. Thermal analysis and FT-IR study. *Revue Roumaine De Chimie*, 55(1):17–23, 2010.
- [194] Tsutomu Kaneko, Dai Nemoto, Atsushi Horiguchi, and Nobuaki Miyakawa. FTIR analysis of a-SiC:H films grown by plasma enhanced CVD. *Journal of Crystal Growth*, 275(1-2):e1097–e1101, February 2005.
- [195] J P Li, A J Steckl, L Wang, X J Ning, and P Pirouz. Structural characterization of nanometer Sic films grown on Si. *Thin Solid Films*, pages 3135–3137, 1993.
- [196] Fernando Rubio-Marcos, Adolfo Del Campo, Rigoberto López-Juárez, Juan J. Romero, and José F. Fernández. High spatial resolution structure of (K,Na)NbO₃ lead-free ferroelectric domains. *Journal of Materials Chemistry*, 22(19):9714, 2012.
- [197] M.A. de la Rubia, P. Leret, A. del Campo, R.E. Alonso, A.R. López-Garcia, J.F. Fernández, and J. de Frutos. Dielectric behaviour of Hf-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics

- obtained by conventional synthesis and reactive sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(8):1691–1699, July 2012.
- [198] I. Lorite, A. Campo, J. J. Romero, and J. F. Fernández. Isolated Nanoparticle Raman Spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(7):889–894, July 2012.
- [199] Philippe Colomban, Aurélie Tournie, and Ludovic Bellot-Gurlet. Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(8):841–852, August 2006.
- [200] A Tamayo, F Rubio, M A Rodríguez, J Rubio, and J L Oteo. Caracterización estructural de vidrios del sistema SiO₂- B₂O₃-Na₂O mediante espectroscopía de infrarrojo y raman. *Bol. Soc. Esp. Ceram*, 48(5):237–243, 2009.
- [201] P Yuan. Characterization of diatomaceous silica by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A*, 60:2941–2945, 2004.
- [202] J Krucnra and J Hnvrr. Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. *American Mineralogist*, 79:269–273, 1994.
- [203] H J Reichmann, S Speziale, and Helmholtz Centre Potsdam. High Pressure Raman Spectroscopy on Zircon (ZrSiO₄). *Centre Postdam*, 1(July):4–6, 2010.
- [204] Ming Zhang, Ekhard K H Salje, Ian Farnan, Ann Graeme-barber, Philippe Daniel, Rodney C Ewing, Andrew M Clark, and Hugues Leroux. Metamictization of zircon : Raman spectroscopic study. *J. Phys.: Condens. Matter*, 12:1915–1925, 2000.
- [205] J Schwan, S Ulrich, V Batori, and H Ehrhardt. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *Carbon*, 80(1), 1996.
- [206] G.M. Zhao, Y.Q. Yang, W. Zhang, X. Luo, R.J. Zhang, and Y. Chen. Raman scattering characterization of a carbon coating after low-energy argon ion bombardment. *Physica B: Condensed Matter*, 406(20):3876–3884, October 2011.
- [207] M. Chhowalla, a. C. Ferrari, J. Robertson, and G. a. J. Amaratunga. Evolution of sp^[sup 2] bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 76(11):1419, 2000.

- [208] I Lorite, J J Romero, and J F Fernández. Effects of the agglomeration state on the Raman properties of Co₃O₄ nanoparticles. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43:1443–1448, 2012.
- [209] Christian Thomsen, Stephanie Reich, and Janina Maultzsch. Resonant Raman spectroscopy of nanotubes. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 362:2337–59, November 2004.
- [210] L Bokobza and J Zhang. Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. *eXPRESS Polymer Letters*, 6(7):601–608, 2012.
- [211] C Thomsen and S Reich. Double resonant raman scattering in graphite. *Physical review letters*, 85(24):5214–7, December 2000.
- [212] B Riegel, I Hartmann, W Kiefer, and J Grog. Raman spectroscopy on silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 211:294–298, 1997.
- [213] Marvin Hass. Raman spectra of vitreous silica, germania and sodium silicate glasses. *journal of Physical chemical Solids*, 31:415–422, 1970.
- [214] Nina Hauptman, Alenka Vesel, Vladimir Ivanovski, and Marta Klanj. Electrical conductivity of carbon black pigments. *Dyes and Pigments*, 95:1–7, 2012.
- [215] A Sadezky. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials : Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43:1731–1742, 2005.
- [216] T Jawhari, Universitat De Barcelona, and De Investigacibn. Raman spectroscopy characterization of some commercially available Carbon Black materials. *Carbon*, 33(11):1561–1565, 1995.
- [217] Yu Wang, Santiago Serrano, and Jorge J Santiago-avile. Raman characterization of carbon nanofibers prepared using electrospinning. *Synthetic Metals*, 138:423–427, 2003.
- [218] Zhuo Xu, Qing-rong Zheng, and Gang Su. Thermoelectric Properties of Silicon Carbide Nanowires with Nitrogen Dopants and Vacancies. *Science*, 285:703–712, 1999.

- [219] Zhen Huang, Timothy S. Fisher, and Jayathi Y. Murthy. Simulation of phonon transmission through graphene and graphene nanoribbons with a Green's function method. *Journal of Applied Physics*, 108(9):094319, 2010.
- [220] G.M. Zhao, Y.Q. Yang, W. Zhang, X. Luo, R.J. Zhang, and Y. Chen. Raman scattering characterization of a carbon coating after low-energy argon ion bombardment. *Physica B: Condensed Matter*, 406(20):3876–3884, October 2011.
- [221] Yueli Liu, Chunxu Pan, and Jianbo Wang. Raman spectra of carbon nanotubes and nanofibers prepared by ethanol flames. *Journal of Materials Science*, 39:1091–1094, 2004.
- [222] A E Zuev and S P Rakitin. Powder Metallurgical Materials, Parts and Coatings. *Plenum Publishing Corporation*, 12(312):941–947, 1988.
- [223] J.R. Macdonal and W.B Johnson. Fundamentals of Impedance Spectroscopy. In J.R. Macdonal, editor, *Emphsizing solid Materials and systems*, pages 1–26. John Wiley & Sons Inc., New Jersey (USA), 2005.
- [224] William J. McCarter, Gerry Starrs, Thomas M. Chrisp, and Philip F. G. Banfill. Complex Impedance and Dielectric Dispersion in Carbon Fiber Reinforced Cement Matrices. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(7):1617–1620, July 2009.
- [225] José Ezequiel De Souza and Jean-Claude M'Peko. Dielectric spectroscopic evidence of space-charge dynamic effects in lead oxyfluoroborate glasses during evolution to β -PbF₂ electrocrystallization. *Electrochemistry Communications*, 13(12):1496–1498, December 2011.
- [226] Miguel A. de la Rubia, Pilar Leret, Jose de Frutos, and José F. Fernández. Effect of the Synthesis Route on the Microstructure and the Dielectric Behavior of Ca-Cu₃Ti₄O₁₂ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(6):1866–1870, June 2012.
- [227] R.C Buchanan. *Ceramic Materials for Electronic Processing, Properties and Applications*. Crc. Press, New York, 1991. 114 pp.

- [228] Josep Balcells, Francesc Daura, Rafael Esparza, and Ramón Pallás. *Interferencias Electromagnéticas en Sistemas Electrónicos*. Marcombo S.A., Barcelona, 1992. 71–134 pp.
- [229] R.H. Shin, a.R. Jeong, and W. Jo. Investigation of local electronic transport and surface potential distribution of Cu(In,Ga)Se₂ thin-films. *Current Applied Physics*, 12(5):1313–1318, September 2012.
- [230] a. Minj, D. Cavalcoli, and a. Cavallini. Structural and local electrical properties of AlInN/AlN/GaN heterostructures. *Physica B: Condensed Matter*, 407(15):2838–2840, August 2012.
- [231] J. García Ten, M.J. Orts, a. Saburit, and G. Silva. Thermal conductivity of traditional ceramics. Part I: Influence of bulk density and firing temperature. *Ceramics International*, 36(6):1951–1959, August 2010.
- [232] W. Zhao, M. Li, Z. Zhang, and HX. Peng. Carbon nanotubes based composites film heater for de-icing application. *14th European conference on composite materials*, 14 (545-ECCM14), 2010.
- [233] CC. Hung, ME. Dillehay, and MA. Stahl. A. A heater made from graphite composite material for potential deicing application. *Nasa technical memorandum*, TM-88888 (E-3298), 1987.

