



## El Proceso Stöber: Principios y Actualidad 1ª Parte

E.M. Vega-López, \*U. Morales-Muñoz,

Cuerpo Académico de Química y Tecnología del Silicio, Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato. Universidad de Guanajuato. Guanajuato, Gto. 36050. México \*Autor de correspondencia Tel. (+52) 473-732-0006 Ext. 1423. E-mail: ulises.morales@ugto.mx

**Resumen:** Actualmente las partículas de sílice continúan generando especial interés debido a todas sus aplicaciones, situación potencialmente condicionada, por las características generadas a partir de la forma en que son obtenidas. Existen muy diversas técnicas de síntesis de nanopartículas de sílice cuyo esfuerzo se centra en la obtención de propiedades que sean compatibles, ya sea física o químicamente, con la aplicación en la que serán utilizadas. Técnicas tales como Sol-Gel base del proceso Stöber, CVD, Spray-Pirólisis, o el método de micro-Emulsión, cuyo objetivo es un control en el tamaño, forma y porosidad, continúan generando numerosas publicaciones. La primera parte de este trabajo se enfoca en presentar el proceso Stöber y sus bases para la obtención de partículas de sílice, presencia que continúa generando investigaciones en diversos campos científicos y desarrollos tecnológicos, como sensores, biomateriales, vehículos de transporte de genes y drogas, materiales de construcción, consolidación, catálisis entre otros.

**Palabras clave:** Proceso Stöber, reacción por Sol-Gel, Sílice, nanopartículas, coloides.

**Abstract:** The topic of Silica particles continues to generate special interest in all areas of applications given the characteristics of their resultant products. There are various techniques for the synthesis of Silicon nanoparticles which mainly concentrate on obtaining physical or chemical properties that are compatible with the application under consideration. The techniques like Sol-Gel based on the Stöber process, CVD, Spray-Pyrolysis and the micro-emulsion method, all have the objective of controlling the size, the shape and porosity, and have all led to the publication of numerous articles. The first part of this study focuses on the Stöber process and some issues related to it for obtaining silica particles which are still open to investigation in various areas of scientific and technological developments. Silica particles are used as sensors, biomaterials such as special transport vehicles for genes and medicines, catalysts, construction materials, among others.

Key words: Stöber Process, Sol-Gel reactions, Silica, nanoparticles, colloids.



## 1. Introducción

El término Sol-Gel fue acuñado por Graham en 1864 en un trabajo con soles de sílice. A inicios de 1900 Patrick desarrolló un método para obtener sílica gel a partir de grandes cantidades de silicato de sodio (Patrick, 1888) de una forma económicamente viable, a través de un proceso de Sol-Gel, que lo lleva a desarrollar una industria durante la primera guerra mundial. Kistler en 1931 lleva a cabo la síntesis de sílice altamente porosa, que llamó *aerogel* por obtenerse en condiciones supercríticas de secado, mediante la condensación de ácido silícico (Kistler, 1931). Queda sentado en el libro de Iler de 1979 como la sílice y su amplia variedad de aplicaciones se deben a su química de superficie (Iler 1979). De manera general el proceso de síntesis de nanopartículas por Sol-Gel continúa siendo el más utilizado por permitir un control en el tamaño, distribución y morfología de partícula, todo logrado por medio de un monitoreo sistemático de las variables que involucran a la reacción. Los procesos de síntesis son generalmente llevados a cabo sin necesidad de un aumento de temperatura, situación que trae como ventaja un mayor control en la cinética de la reacción, y con ello la posibilidad de modificación química o física, al poder introducir moléculas que cambien la funcionalidad, y también variar el tamaño de poro, la forma y en suma el área superficial. Un proceso de Sol-Gel de forma genérica en su primer

estado trae consigo la formación de un Sol, que no es más que la suspensión coloidal de partículas en un medio líquido; en un segundo estado las partículas pueden reaccionar entre ellas y formar una red tridimensional, o en su defecto por un mecanismo de sinéresis generar el Gel sin llegar a darse la formación de cadenas de partículas para formar la red tridimensional.

Uno de los métodos de Sol-Gel más citados en la obtención de coloides es el Proceso Stöber 1968, generando múltiples variaciones pero conservando como principio general el uso de un precursor, un tetraalcoxido de silicio (tetra éster del ácido silícico), que es primeramente hidrolizado con una mezcla formada por etanol, hidróxido de amonio y agua. Esta reacción efectuada por un medio en agitación o con ultrasonido. Stöber exploró la influencia de concentraciones de los diferentes componentes de la reacción, obteniendo una correlación con el tamaño y forma de la partícula. Posterior a la hidrólisis se da la reacción de condensación observable debido a un incremento en la opalescencia. El objetivo, producir suspensiones de partículas de sílice monodispersas de tamaño coloidal, con interés enfocado al campo de aplicación en medicina.

## 2. Síntesis de partículas de sílice mediante el proceso Stöber.

El proceso Stöber está formado por dos reacciones una inicial, la hidrólisis y una segunda la condensación. El equilibrio de





transición, el mecanismo es sensible a los efectos inductivos y estéricos. Sustituyentes como  $-\text{OH}$  u  $-\text{OSi}$  funcionan como electroattractores para estabilizar la carga del silicio, y con ello la hidrólisis se facilita. Si por el contrario los

sustituyentes son electrodonadores la hidrólisis se hace más lenta. La cinética de la hidrólisis para  $[\text{OH}^-]$  es de primer orden, de segundo respecto al agua y al silicato (Brinker, 1990).

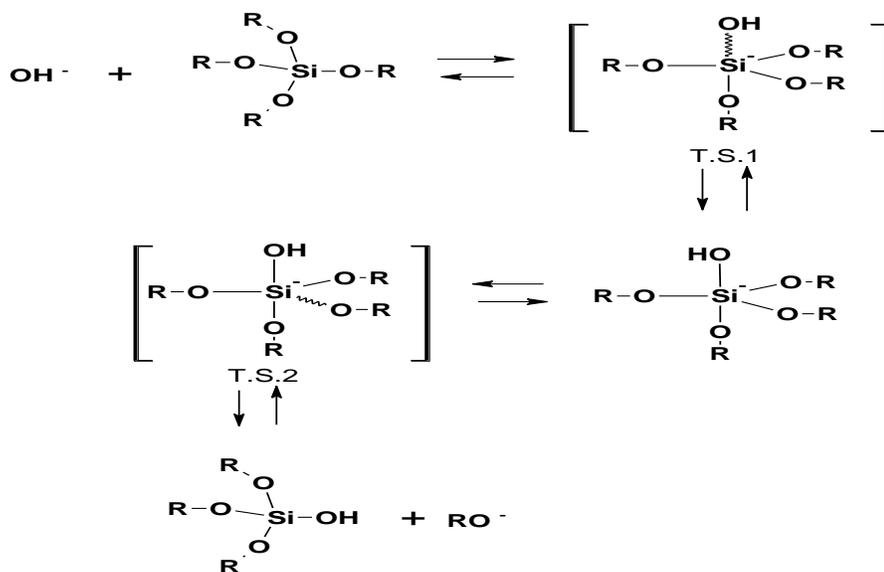


Fig. 2 Mecanismo de Hidrólisis propuesto por Pohl y Osterholtz.

### 2.1.2 Condensación

La formación de enlaces siloxano ocurre en la condensación, durante la cual se producen agua y alcohol (Fig.3). Una secuencia típica de condensación produce primero el monómero, dímero, trímero lineal, trímero cíclico, tetrámero cíclico, y anillos de alto orden. Estos anillos son los que generan partículas. Debido a que la sílice es insoluble bajo condiciones en las que ya existe la condensación, las cadenas poliméricas formadas por puentes siloxano pueden experimentar un rearrreglo para formar partículas (Brinker, 1990).

El mecanismo en medio acuoso más aceptado es el que el silanol deprotonado se comporta como nucleófilo atacando a especies de silicato neutras (Johnson, 1989). Cuando la reacción se lleva a cabo arriba del punto isoeléctrico de la sílice ( $\text{pH} > 4.5$ ), los silanoles se hallan deprotonados, dependiendo de la acidez. Si básicamente se tiene  $\text{OR}$  y  $\text{OH}$  que están siendo reemplazados por  $\text{OSi}$ , se ve reducida la densidad electrónica en  $\text{Si}$ , con un incremento en la acidez de los protones remanentes en los silanoles. Por ello el mecanismo propuesto por Iler (1979) favorece la reacción entre especies más altamente condensadas, sobre



especies pequeñas que contienen más silanoles ácidos. La condensación es máxima cerca de pH neutro, donde existen concentraciones significativas de silanoles protonados y deprotonados. La concentración de silanoles es mínima cerca del punto isoelectrico (Brinker, 1990).

### 2.1.3 Crecimiento de partículas

De acuerdo con Iler, la condensación toma lugar cuando se maximiza el número de enlaces Si-O-Si, y se minimiza el número de grupos hidroxilo terminal por una condensación interna. La adición de monómeros rápidamente forma anillos creando partículas tridimensionales; estas partículas se condensan en una forma compacta en la que los grupos hidroxilo

apuntan hacia afuera, y son los núcleos de crecimiento. El crecimiento ocurre por "Ostwald ripening". Se entiende por proceso de "Ostwald ripening" al crecimiento selectivo de algunas partículas de segunda fase, normalmente las grandes, a costa de otras partículas del mismo tipo, generalmente las más pequeñas, mediante la disolución progresiva de éstas hasta su completa desaparición (Lifshitz, 1961). Durante este proceso no hay cambio sustancial del contenido de soluto en la matriz. El crecimiento se detiene cuando la diferencia en solubilidad entre partículas pequeñas y partículas grandes es sólo de algunas ppm.

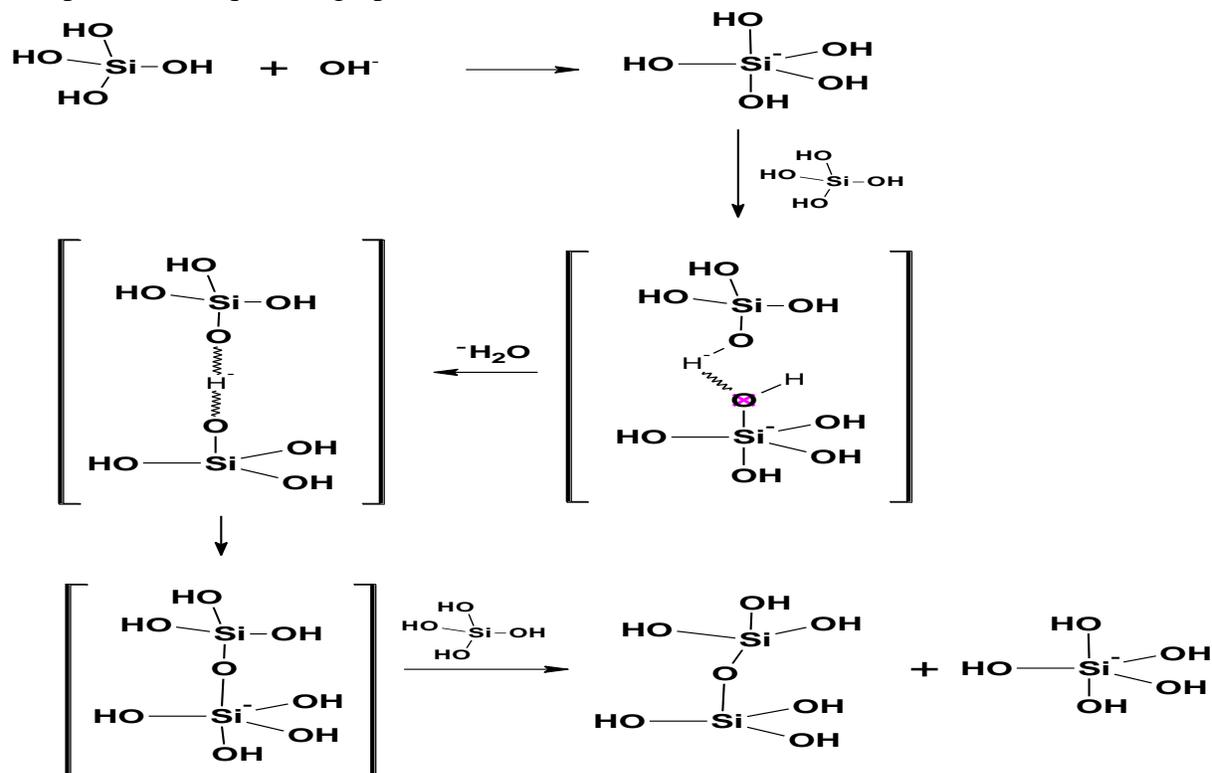


Fig. 3 Mecanismo de Condensación.



La formación de partículas de sílice esféricas y monodispersas es cuantitativamente entendida en términos de la estabilización de la energía superficial, esto es la competencia generada a partir de los procesos de nucleación y crecimiento. A alto pH las partículas se encuentran cargadas en su superficie negativamente y esto crea estabilidad contra la agregación en el sol, una distribución estrecha en el tamaño de partícula es indicativo de que el proceso de nucleación es limitado a los primeros estadios en los que el monómero reacciona preferencialmente con partículas nucleadas que sirven como semillas. La forma esférica de crecimiento puede explicarse en términos

de un modelo en el que los monómeros se adicionan a la superficie de partículas en presencia o ausencia de un potencial coulombico apantallante (Keefer, 1986).

### 3. Experimentando con el Proceso de Stöber

La síntesis sigue el proceso propuesto por Stöber que esencialmente consiste en realizar una disolución de alcohol, hidróxido de amonio concentrado y agua, posteriormente bajo condiciones de agitación se agrega el precursor que en este proceso es el tetraetoxisilano (TEOS). Las condiciones propuestas por (Stöber,1968) y (Bogush,1988) se resumen en el cuadro 1.

SiO <sub>2</sub>	TEOS	EtOH	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH	H <sub>2</sub> O/Si (r)
Stöber	0.83 % mol (1.8 ml)	33.9 % mol (19.7 ml)	44.5 % mol (8 ml)	20.75 % mol (7.3 ml)	53.61
Bogush	3.8 ml	20 ml	3.6 ml	4.6 ml	

**Cuadro 1. Síntesis de partículas de Sílice de acuerdo con Stober y Bogush.**

Bogush realiza una extensión del trabajo de Stöber y obtiene partículas de sílice por medio de una correlación entre tamaños de partícula y las concentraciones de TEOS, agua e hidróxido de amonio. La Fig. 4 corresponde a micrografías obtenidas por AFM y SEM, a partir de las condiciones de síntesis de Stöber imagen izq. y Bogush, imagen derecha.

Con la propuesta de Bogush no se encuentra buena homogeneidad en el tamaño de partícula. Se proponen una serie de variaciones basadas en las condiciones de síntesis propuestas por Stober.

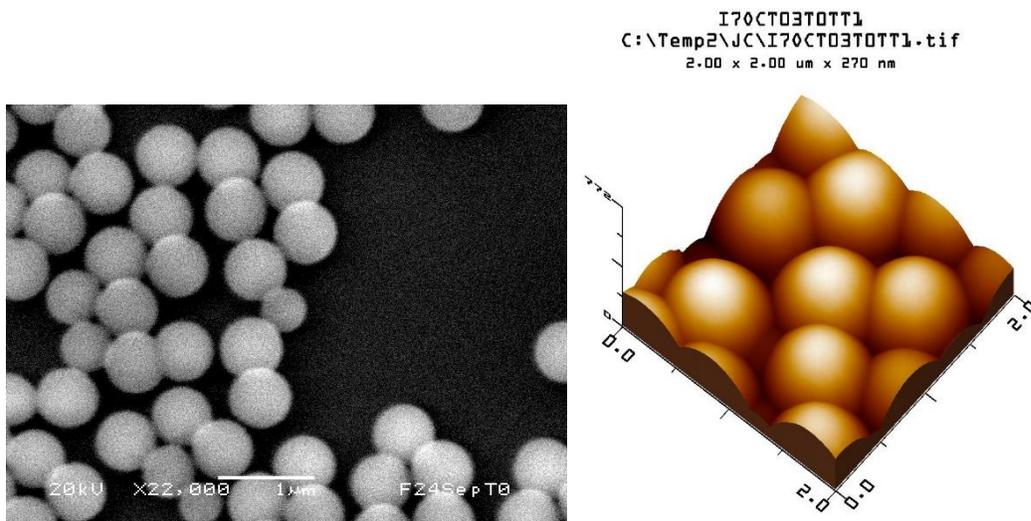
#### 3.1 Variación en la concentración de TEOS

La síntesis se lleva a cabo usando variaciones en la concentración de TEOS

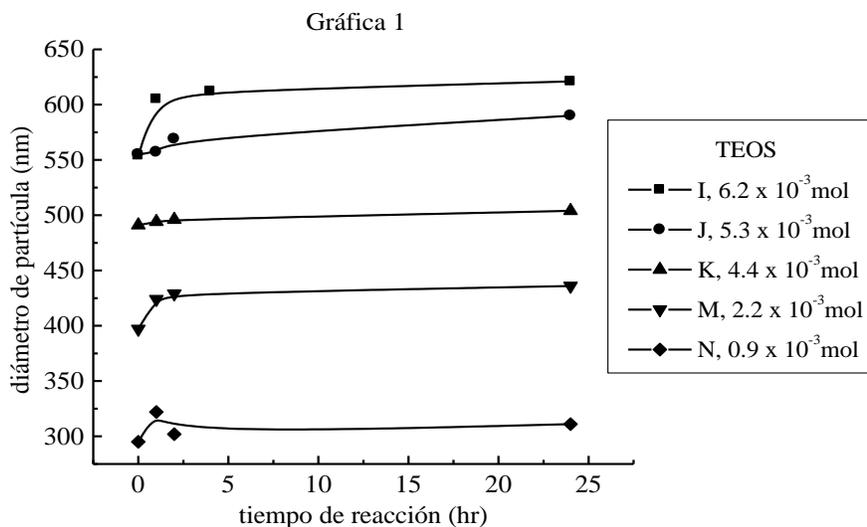


(Gráfica 1), sin modificaciones en la concentración de los demás reactivos ni

del disolvente, y bajo temperatura de laboratorio.



**Fig. 4** Micrografías izq. AFM de partículas de sílice obtenidas de acuerdo con Stöber, y de SEM sintetizadas de acuerdo con Bogush.



**Gráfica 1.** La gráfica muestra las variaciones en el diámetro de la partícula en función del tiempo para diferentes valores de concentración de TEOS.

Los resultados mostrados para las variaciones realizadas en la concentración del TEOS indican una clara tendencia al aumento en el tamaño de partícula

conforme la concentración de éste aumenta, el comportamiento es similar en función del tiempo de reacción. Keefer (1986) usa SAXS para seguir la



formación de pequeñas partículas por hidrólisis de TEOS, en medio básico y usando como disolvente EtOH, concluyendo que el crecimiento está limitado por la hidrólisis. Trabajando a bajas concentraciones de  $H_2O/TEOS$  existe una inhibición de la hidrólisis.

Analizando las diferencias extremas en el volumen de TEOS utilizado, se encuentra que la proporción de agua/TEOS es menor para la reacción I respecto a la N. El paso determinante, la hidrólisis, es más cuantitativo para la reacción N, en la que la proporción de agua/TEOS es mayor. Puesto que el tamaño de partícula está directamente relacionado con la nucleación (Toral, 1973), al tratar de favorecer la nucleación se obtienen como resultado partículas pequeñas. La nucleación está definida como la reacción entre dos monómeros. Cuando las condiciones son de baja concentración de monómero hidrolizado, el proceso que toma lugar es el consumo de monómeros para dar lugar al crecimiento de las partículas. Una promoción de la hidrólisis dará lugar a un mayor número de monómeros que podrán reaccionar para nuclearse, obteniéndose partículas más pequeñas. Finalmente, el tamaño de la partícula dependerá de las velocidades relativas de los procesos de nucleación y crecimiento (Toral, 1973). En otras palabras, si hay mucha hidrólisis, habrá mucha nucleación y las partículas serán pequeñas; si la hidrólisis es lenta, habrá menos nucleación y se favorecerá el crecimiento de partículas grandes. Así, se obtiene un alto grado de dispersión en la

distribución de tamaños de las partículas cuando la velocidad de nucleación es alta y la velocidad de crecimiento es baja. Para preparar soles mono-dispersos es preciso restringir la nucleación a un periodo inicial muy breve, para permitir entonces únicamente el crecimiento de las partículas. Cuando se efectúa la reacción con soluciones concentradas, la nucleación es rápida y produce un sistema poli-disperso, pues en una solución muy sobresaturada ocurren continuamente nucleación y crecimiento.

### **3.2 Variación en la concentración de Hidróxido de Amonio**

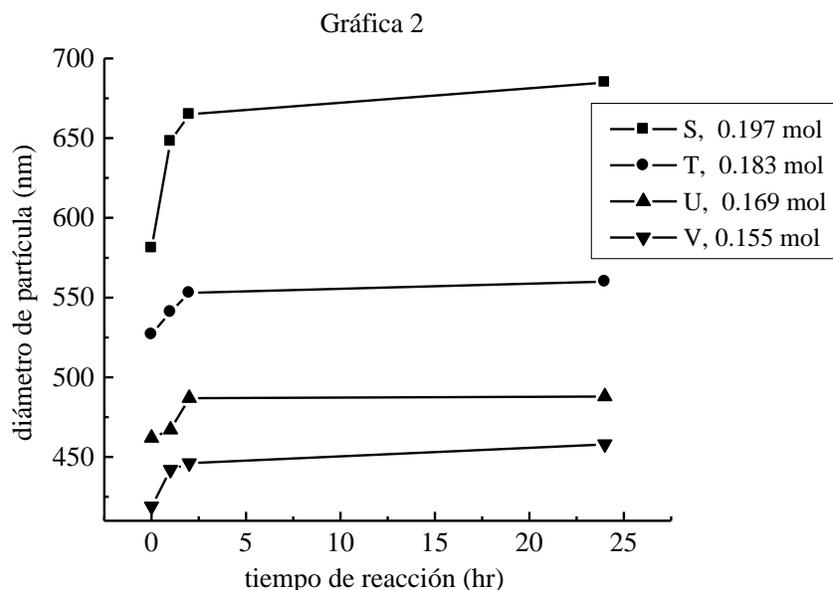
Se procedió a variar la concentración de  $NH_4OH$ , sin modificaciones en la concentración de los demás reactivos ni del disolvente (Gráfica 2).

De acuerdo con Aelion (1950) la reacción de hidrólisis está fuertemente influenciada por la concentración del catalizador, ya sea base o ácido. La reacción es de primer orden en la concentración de  $[OH^-]$ . A diferencia que cuando la concentración de TEOS es aumentada, el orden de la reacción cambia de 1 a otro mayor debido a reacciones secundarias. El ion hidroxilo aumenta la coordinación del silicio arriba de 4, procediendo la reacción de hidrólisis por vía  $S_N2$  (sustitución nucleofílica bimolecular), con la posterior eliminación de EtOH. El  $OH^-$  es un electroattractor, esto ayuda a estabilizar la carga negativa que presenta el silicio durante los estados de transición, causando un incremento en

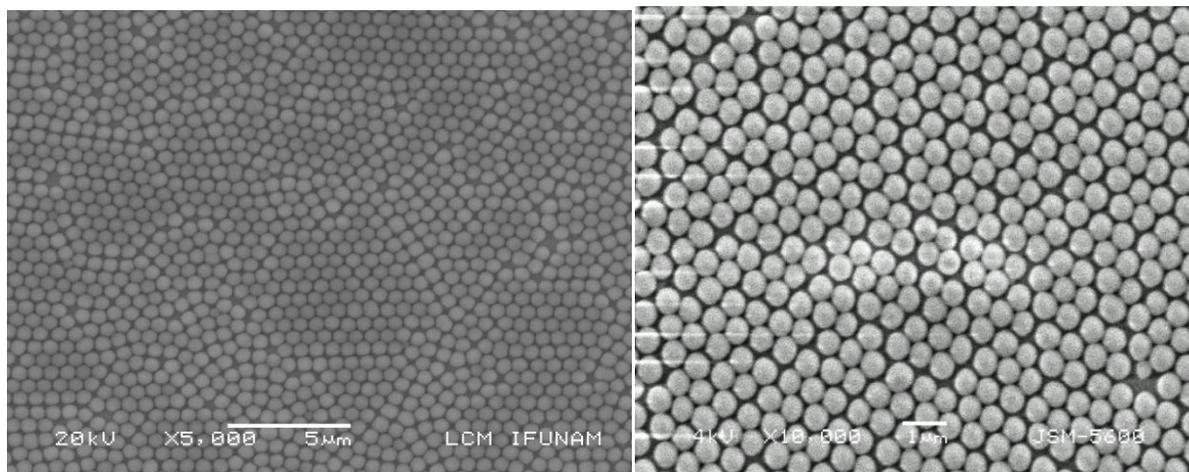


la hidrólisis, y con ello una mayor sustitución por OH. Cuando se tienen altas concentraciones de hidróxido de amonio, la cinética de la reacción es más rápida, existe una promoción de la hidrólisis, provocando un incremento en la cantidad de monómeros disponibles, y favoreciendo así la formación de partículas de mayor tamaño. Este resultado propuesto por Matsoukas (1988) corrobora los resultados obtenidos para la tendencia que presenta nuestra Gráfica 2, en la que a medida que se aumenta la concentración de hidróxido de amonio las partículas formadas son de mayor tamaño. De acuerdo con Voronkov (1978), la condensación aumenta a medida que el número de silanoles se incrementa en el átomo de silicio (incremento en la acidez del

silanol). Así que si el anión OH<sup>-</sup> incrementa la acidez del silanol, lo que más conviene es promover la acidez para propiciar la condensación. Un incremento en la concentración de la base trae consigo un incremento en la carga superficial de la partícula, situación que provoca la disociación del grupo silanol y una estabilización. Por otro lado también se tiene que el incremento en la concentración de hidróxido de amonio, aumenta la concentración de iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>, con una fuerza iónica de la disolución, lo que hace decrecer el espesor la doble capa (Matzoucas, 1988), por esto a altas concentraciones de hidróxido de amonio las partículas tienden a flocular.



Gráfica 2. La gráfica muestra las variaciones en el diámetro de la partícula en función del tiempo para diferentes valores de concentración de Hidróxido de amonio.



**Figura 5. Micrografías SEM representativas de las muestras en las que se varió la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .**

### **3.3 Variaciones en la concentración de TEOS usando como disolvente MeOH**

Se llevó a cabo un cambio del disolvente utilizado en la síntesis, empleando metanol, y se varió la cantidad de TEOS en las mismas proporciones utilizadas en el punto 3.1. Se muestran a continuación una serie de micrografías de SEM que son representativas de las muestras que tienen que ver con las variaciones en la concentración de TEOS, utilizando como disolvente metanol (Fig. 6).

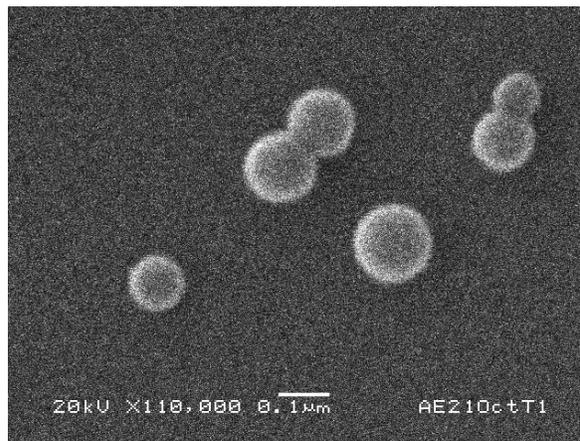
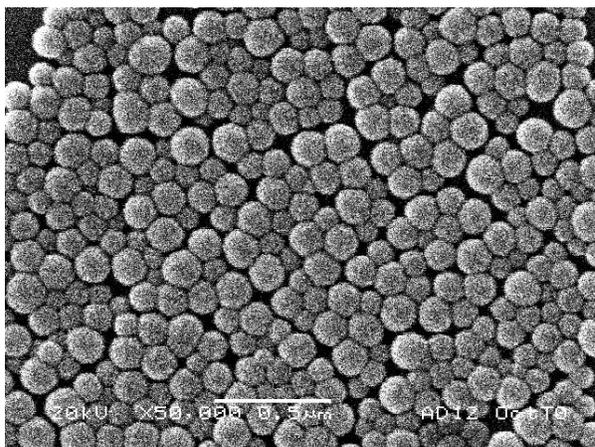
Debido a la inmiscibilidad de los alcoxisilanos y el agua, se usó como disolvente mutuo a un alcohol que actúa como agente homogeneizante. El objetivo esencial es estabilizar electrostáticamente los sistemas, esto es, controlar las

distancias entre especies cargadas. Los disolventes utilizados son próticos, o sea que se tiene la disponibilidad de protones lábiles, y de esta manera se tiene que los iones hidroxilo del catalizador pueden ser solvatados al formarse puentes de hidrógeno entre el  $\text{OH}^-$  y la molécula de disolvente, y con ello disminuyendo el efecto catalítico. La disponibilidad de protones lábiles ejerce influencia sobre la reacción reversa de la hidrólisis, la re-esterificación, y sobre la reversa de la condensación; los disolventes apróticos no participan en estas reacciones. Así se tiene que si se usan mezclas de disolventes próticos y apróticos se puede favorecer la hidrólisis y evitar las reacciones reversas (Brinker, 1990). Los efectos estéricos son importantes en la reacción de hidrólisis, ya que entre más



larga sea la cadena del grupo alcoxi más lenta será la hidrólisis. Una cadena larga provee de mayor densidad electrónica al silicio, incrementándole la basicidad, volviéndose más estables los enlaces con los ligantes, y esto trae como consecuencia una hidrólisis más lenta. En el pH en el que se realiza la reacción ( $\text{pH} = 9-12$ ), los silanoles se encuentran deprotonados y actúan como nucleófilos al interactuar con el solvente prótico; este último retarda la condensación en medio básico de la misma forma en que retarda la hidrólisis. Los dos disolventes utilizados son próticos (MeOH y EtOH), y son capaces de formar puentes de hidrógeno, con igual fuerza ya que su momento dipolar es el mismo (1.7 Debyes). La diferencia la hace el impedimento estérico, ya que etanol es un

escudo más efectivo que impide una mayor condensación. De acuerdo con Iler (1979), los enlaces siloxano no son posibles de hidrolizar una vez formados, así que la reacción reversa a la condensación no procede. Un incremento en la viscosidad del medio (decremento en el coeficiente de difusión), trae consigo una reducción de los coeficientes de difusión de las especies reactivas en solución. Puesto que el etanol es dos veces más viscoso que el metanol, se pueden esperar partículas de mayor tamaño en etanol (Brinker, 1990). La difusión de sílice en metanol deja atrás al etanol. Si se comparan los dos disolventes para una disolución con la misma concentración de reactivos, se tiene que la nucleación es del orden de 16 veces mayor en metanol respecto a etanol.



**Fig. 6** Se muestra en la micrografía izq. que existe in-homogeneidad en la forma y tamaño de partícula. En la imagen der. Se aprecia como algunas partículas tienden a la coalescencia

## CONCLUSIONES

La síntesis de partículas coloidales de sílice vía el proceso Stöber sigue siendo

la ruta favorable, para producir sistemas con alto grado de mono-dispersión en tamaño y forma. Como la reacción guarda dependencia con diversas condiciones de



síntesis, sobre las cuales se pueden realizar modificaciones, se tiene que la hidrólisis y condensación son función de la composición de la mezcla de reacción. En función de lo anterior, se realizaron variaciones en la concentración de TEOS, hidróxido de amonio, y del disolvente (MeOH y EtOH). Todo lo anterior para controlar la cinética de crecimiento de las partículas. El aumento en la concentración de TEOS e hidróxido de amonio trae como resultado partículas de mayor tamaño, aunque aquí es conveniente comentar que la interrelación de las proporciones que guardan estos, y a su vez con el agua, es lo que puede dar las condiciones deseadas para la obtención de sistemas homogéneos. Las motivaciones de este trabajo son las potenciales aplicaciones científicas y tecnológicas, que serán mostradas en la segunda parte del artículo.

## REFERENCIAS

- Aelion, R., Loebel A., Eirich F., (1950) J. American Chemical Society 72, 5705.
- Bogush G.H., Zukoski C.F., (1988) J. Non-Crystalline Solids 104, 95.
- Brinker C.J., Scherer G.W., (1990) *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston.
- Graham, T. J. Chem. Soc. (1864), 17, 318.
- Iler, R. K. (1979). *The Chemistry of Silica*; Wiley-Interscience: New York.
- Johnson S.E., Deiters J.A., Day R., (1989), J. American Chemical Society 111, 3250.
- Keefer K.,(1986), Materials Research Society Symposium Proceedings 73, 295.
- Kistler, S. S. Nature 1931, 127, 741.
- Lifshitz I.M., Sylozov V.V., (1961), J. Phys. Chem. Solids 19, 35.
- Matsoukas T., Gulari E., (1988) , J. Colloid and Interface Science 124, 252.
- Patrick, W. A. 1888–1969. Papers 1901–1968. The Milton S. Eisenhower Library, The Johns Hopkins University. See at the URL: <http://ead.library.jhu.edu/ms113.xml>
- Pohl E.R., Osterholtz F.D., (1985), in *Molecular Characterization of Composite Interfaces*, Eds. H Ishida and G. Kumar, Plenum, New York, p. 157.
- Rodriguez R., Rojas G., Estevez M., (2002), J. of Sol-gel Science and Technology, 23, 99-105.
- Stöber W., A. Fink, (1968), J. Colloid and Interface Science 26, 62.
- Toral M.T., (1973), *Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos*, Ed. URMO, España.
- Voronkov M.G., Mileshekevich V.P.,(1978), *The Siloxane Bond: Physical Properties and Chemical Transformations*, Consultants Bureau, New York.