

# Preparación y caracterización de materiales de oxycarburo de silicio mixtos

L. TÉLLEZ<sup>1</sup>, A. TAMAYO<sup>2</sup>, M. A. MAZO<sup>3</sup>, F. RUBIO<sup>3</sup>, J. RUBIO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>- ESQIE-Instituto Politécnico Nacional, UPALM-Zacatenco, 07738 México D. F. México.

<sup>2</sup>- Fachbereich Materialwissenschaft. Fachgebiet Disperse Feststoffe Petersenstr. 23, 64287 Darmstadt. Deutschland

<sup>3</sup>- Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. c/Kelsen, 5. Campus Cantoblanco. Madrid. España.

Se han preparado materiales del tipo de oxycarburo de silicio mixtos de Si-Ti, Si-Zr y Si-Al por pirólisis de materiales precerámicos obtenidos a partir de alcóxidos de Si, Ti, Zr y Al y PDMS. La pirólisis se ha llevado a cabo a 1000 °C y 1300 °C, habiéndose observado la formación de unidades X, D y T de la estructura del oxycarburo en donde existen enlaces Si-C y Si-O. Los estudios se han llevado a cabo mediante FT-IR, Raman, RMN <sup>29</sup>Si, RMN <sup>13</sup>C y DRX. La formación de enlaces Si-Ti, Si-Zr y Si-Al se ha estimado por el descenso de la posición del enlace Si-O-Si en los respectivos materiales. Mientras que los materiales de Si y Si-Ti no cristalizan cuando son pirolizados a 1000 °C ó a 1300 °C, los de Si-Zr y Si-Al cristalizan en diferentes fases embebidas en una matriz vítrea de oxycarburo. En todos los materiales pirolizados se ha observado la presencia de carbono libre además de carbono en red. Durante la pirólisis a 1300 °C el carbono libre reacciona con los enlaces Si-O para formar grupos SiC<sub>4</sub>, precursores de β-SiC

*Palabras clave:* precerámico, pirólisis, oxycarburo mixto, cristalización.

## Preparation and characterisation of mixed silicon oxycarbide materials

In this work different mixed Silicon oxycarbide materials have been prepared. Si, Si-Ti, Si-Zr and Si-Al oxycarbide materials have been obtained from pyrolysis at 1000 °C and 1300 °C of the respective preceramic materials. After pyrolysis X, D and T units of the oxycarbide structure have been observed in such materials. They show the presence of Si-C and Si-O bonds in a given material. The characterization has been carried out by means of FT-IR, Raman NMR <sup>29</sup>Si, NMR <sup>13</sup>C and XRD. The formation of Si-Ti, Si-Zr and Si-Al bonds has been estimated in accordance with the decrease of the Si-O-Si wave number observed in the FT-IR spectra. Si and Si-Ti oxycarbide materials do not lead to crystallisation after pyrolysis at highest temperatures, however for Si-Zr and Si-Al oxycarbide materials different crystalline phases have been observed. All pyrolysed materials present free and carbidic carbon. After pyrolysis at 1300 °C the free carbon reacts with Si-O bonds to form SiC<sub>4</sub> groups which must be assigned to nucleus of the β-SiC crystals.

*Key words:* preceramic, pyrolysis, mixed oxycarbide, crystallisation

## 1. INTRODUCCIÓN

El oxycarburo de silicio (SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) es una fase vítrea en donde los átomos de silicio están simultáneamente enlazados al oxígeno y al carbono formando una estructura similar a la de la sílice, estructura en la cual algunos de los átomos divalentes de oxígeno se han sustituido por átomos de carbono tetravalente [1,2,3]. Cuando el oxycarburo se ha sintetizado a temperaturas inferiores a 1000 °C, la fase vítrea es metaestable ya que a mayores temperaturas da lugar a un proceso irreversible de separación de fases como resultado de una redistribución de los enlaces Si-C y Si-O [3].

La sustitución aniónica de átomos de oxígeno divalente por átomos de carbono tetravalente en una red de sílice para formar vidrios de oxycarburo puede consolidar la estructura de la red y mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del vidrio resultante [2,4]. El oxycarburo de silicio tiene una densidad atómica mayor a la del SiO<sub>2</sub>, proporcionando mayor estabilidad térmica y química. Esto es causado por

la sustitución parcial de carbono en la red Si-O, es decir, sustitución parcial de los enlaces Si-O de la sílice pura por enlaces Si-C, incrementando la densidad del enlace y fortaleciendo la red del vidrio. Estos materiales presentan también propiedades físicas elevadas tales como: alto modulo elástico, alta resistencia, buena resistencia a la oxidación a alta temperatura (1000-1200 °C) y buena resistencia a la cristalización. Son excelentes materiales para ser usados a altas temperaturas. Para los vidrios de Si-C-O se estima una estabilidad térmica a 1300 °C. En un gran intervalo de composiciones, las fases de oxycarburo formadas por pirólisis a temperaturas moderadas (<1000 °C) se pueden describir como una estructura en la que unidades de tetraedros CSi<sub>4</sub> están distribuidas aleatoriamente entre puentes Si-O-Si [5]. La estructura de los vidrios de oxycarburo de silicio se ha discutido en términos de un orden local alrededor de núcleo de silicio. A estos materiales se les conoce comercialmente

como "blackglass", es decir, vidrios negros. La introducción de metales tales como Ti, Al, Zr, etc., dentro de la red de oxycarburo mejora la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas de estos materiales.

La obtención de vidrios de oxycarburo de silicio no se restringe solamente al silicio pues, al igual que ocurre en los vidrios convencionales, es posible preparar vidrios de sílice en los que entren a formar parte de la estructura otros elementos como el Ti, Al, Zr, B, Ta, etc. No obstante, las investigaciones realizadas hasta la fecha son bastante escasas y se han centrado solo en aquellos en los que se incorpora Ti, Zr, Al o B (5,6,7,8). La incorporación de pequeñas cantidades (generalmente inferiores al 10%) de Ti, Zr o Al a vidrios de sílice da lugar a un cambio de las propiedades físicas de dichos vidrios (9). Por ejemplo, la incorporación de Zr hace a los vidrios más resistentes al ataque alcalino, la incorporación de Ti produce un aumento del índice de refracción así como una disminución del coeficiente de expansión térmica, igualmente pequeñas cantidades de Al evitan la desvitrificación del vidrio a la vez que aumentan su microdureza, etc. Estos cambios se han observado también en vidrios de oxycarburo de silicio (2,4, 10, 11).

La obtención de materiales de oxycarburo de silicio conlleva siempre una etapa de pirólisis en atmósfera neutra a temperaturas iguales o superiores a 1000 °C (12). En general, la obtención de vidrios de oxycarburo de silicio mixtos conteniendo Zr o Al se ha llevado a cabo a partir de alcóxidos o alquil-alcóxidos de Si, y alcóxidos de Zr o de Al. A su vez, la utilización de siliconas de tipo metilo o fenilo también puede servir para obtener oxocarburos de silicio, con lo que al añadir alcóxidos de Zr o de Al, o bien partículas o nanopartículas inorgánicas de Zr o de Al, el resultado final es el oxycarburo mixto correspondiente. La sustitución de los alquil-alcóxidos de Si por metil-polisiloxanos conlleva no solo un aumento en la cantidad de enlaces Si-O-Si(CH<sub>3</sub>), sino también un rápido proceso de exudación del agua empleada en la hidrólisis, debido a la hidrofobicidad de los grupos metilo, así como también un relativo menor coste económico, debido a la relación de precios entre los polisiloxanos (siliconas) y los alquil-alcóxidos. En este sentido, el presente trabajo se ha centrado en preparar y caracterizar oxocarburos de silicio mixtos conteniendo Ti, Zr o Al cuando son obtenidos por pirólisis a 1100 y 1300 °C utilizando alcóxidos de Si, Ti, Zr o Al y polidimetil siloxano (PDMS). El estudio ha sido llevado a cabo mediante espectroscopías FT-IR, Raman y RMN <sup>29</sup>Si y RMN <sup>13</sup>C y difracción de Rayos X.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparación de los Materiales

Los materiales de oxycarburo de silicio mixtos fueron obtenidos a partir de la pirólisis de materiales precerámicos también conocidos como ormosiles (sílices modificadas orgánicamente). Estos materiales se obtuvieron mediante el proceso sol-gel utilizando tetraetilortosilicato (TEOS, Merck p.a.), tetrabutóxido de titanio (TBOT, Aldrich p.a.), tetrapropóxido de zirconio (TPOZ, Aldrich, p.a.), isopropóxido de aluminio (iPrOAl, Aldrich, p.a.) y polidimetil siloxano (PDMS, Gelest, p. a.) de un peso molecular de 1700 mol.g<sup>-1</sup>. Se utilizó alcohol isopropílico como disolvente, y agua y ácido

clorhídrico para la hidrólisis de los alcóxidos. En todos los casos la relación alcóxido metálico (Ti, Zr, Al)/TEOS fue del 5% molar. Por otro lado, para todos los materiales la relación alcóxido/PDMS fue de 70/30 en peso. Las relaciones molares de HCl, H<sub>2</sub>O y alcohol respecto al contenido total de alcóxidos fue de 0,2, 3 y 4,5, respectivamente. Con el fin de evitar variaciones en las condiciones de reacción, todas las muestras se prepararon con un volumen total de 300 cm<sup>3</sup>.

El proceso sol-gel seguido fue el siguiente para todos los materiales. Se prepararon tres disoluciones conteniendo 1/3 del volumen total de alcohol. En la primera disolución se mezclaron TEOS y PDMS, en la segunda HCl y H<sub>2</sub>O, y en la tercera el alcóxido metálico respectivo. Todas las disoluciones se agitaron durante 3 horas a temperatura ambiente. Posteriormente la disolución de TEOS-PDMS se calentó a 80 °C durante 1 hora y, transcurrido este tiempo se añadió la disolución del alcóxido respectivo. Se continuó la agitación durante 30 minutos más y se comenzó a añadir la disolución de HCl-H<sub>2</sub>O gota a gota durante 30 minutos. Terminado este paso se continuó la agitación durante 60 minutos más y la disolución resultante se traspasó a un recipiente de plástico, el cual se cerró y selló y se dejó a temperatura ambiente hasta la observación del gel correspondiente. El exudado se eliminó cuidadosamente durante 7 días y finalmente los materiales se secaron a 50 °C durante 7 días y a 120 °C otros 7 días más. Transcurridos estos tiempos no se observó ninguna pérdida de peso en dichos materiales híbridos o precerámicos.

Los oxocarburos de silicio mixtos se obtuvieron pirolizando cada material precerámico por separado. Para ello se utilizó un horno tubular de alúmina por el cual circulaba una corriente de nitrógeno seco a 150 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. Antes de realizar el tratamiento de pirólisis se purgó el horno durante 2 horas con dicha corriente. Las temperaturas de pirólisis fueron de 1000 °C y 1300 °C en todos los casos. Se eligieron estas temperaturas porque a 1000 °C ya se ha formado el material de oxycarburo de silicio mediante las reacciones de ceramización, mientras que a 1300 °C se puede producir la reacción de reducción carbotérmica de la sílice.

### 2.2 Caracterización de los materiales

La estructura de los materiales de oxycarburo de silicio mixtos se ha analizado mediante las espectroscopías FT-IR, Raman, RMN-<sup>29</sup>Si y RMN-<sup>13</sup>C, así como mediante difracción de rayos X (DRX). Los espectros FT-IR se obtuvieron en un equipo Perkin-Elmer modelo 1720 X, utilizando una resolución de 2 cm<sup>-1</sup> y el método de la pastilla de KBr. El intervalo analizado fue de 4000-400 cm<sup>-1</sup>. En todos los casos se restó el fondo del espectro. Se realizaron 10 medidas para cada muestra. Los espectros Raman se obtuvieron con un equipo Renishaw *in via* en el intervalo 4000 – 100 cm<sup>-1</sup>, utilizando una fuente láser de 514 nm y potencia de 100 mW. Se realizaron 10 acumulaciones para cada espectro.

Los espectros de RMN-<sup>29</sup>Si y RMN-<sup>13</sup>C se obtuvieron con un equipo Varian *Infinity plus* para muestras sólidas a una frecuencia de resonancia del protón de 400 MHz con sondas para <sup>29</sup>Si o de <sup>13</sup>C de triple canal y 4 mm. Las condiciones de análisis fueron diferentes dependiendo del núcleo analizado; para el caso de <sup>29</sup>Si se utilizó una frecuencia de 79,41 MHz, pulso (π/2) = 3.5 μs, tiempo de relajación = 60s, con una velocidad de giro de 6kHz; para <sup>13</sup>C los espectros se realizaron en modo CP (Polarización cruzada) con una frecuencia de 100,525, pulso

$(\pi/2) = 4.5 \mu s$ , tiempo de contacto = 3ms, tiempo de relajación = 2s, con una velocidad de giro de 6kHz. Se realizaron distintas acumulaciones variando desde 3000 en los materiales precerámicos hasta las 25000 acumulaciones en los pirolizados a 1300 °C. Los difractogramas de DRX se obtuvieron con un equipo Siemens D-5000 acoplado con un ánodo de Cu y se utilizó la radiación  $K\alpha$ . El contenido en carbono de cada material se determinó con un analizador elemental Leco CS-200. Este equipo se basa en el calentamiento de la muestra en un horno de inducción con atmósfera de oxígeno utilizando un campo eléctrico de alta frecuencia para el calentamiento. La presencia de oxígeno puro y el calentamiento da lugar a la combustión de cualquier tipo de carbono existente en la muestra así como a la transformación del posible CO en CO<sub>2</sub>. Este CO<sub>2</sub> se analiza mediante un detector IR. Los análisis se han hecho por triplicado en todos los casos.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Contenido en carbono.

En los materiales obtenidos se ha analizado el carbono existente en ellos durante los distintos tratamientos de pirólisis sometidos. En la Tabla 1 se recogen los resultados obtenidos, observándose que prácticamente todos los materiales originales poseen alrededor del 20 % de carbono. En el tratamiento de pirólisis a 1000 °C se produce un importante descenso en el contenido en carbono debido a que gran parte de los grupos CH<sub>3</sub> del PDMS se eliminan por las reacciones de redistribución entre grupos Si-O y Si-C (13). Es de notar que el material de Si-Al posee la mitad de carbono que el resto, lo que indica que tales reacciones de redistribución están bastante impedidas.

TABLA 1. ANÁLISIS ELEMENTAL (%) DE CARBONO EXISTENTE EN LOS MATERIALES ESTUDIADOS

Temperatura (°C)	Material			
	Si	Si-Ti	Si-Zr	Si-Al
120	22.4 +/- 0.07	20.4 +/- 0.30	18.1 +/- 0.01	19.9 +/- 0.10
1000	9.3 +/- 0.03	8.2 +/- 0.23	8.3 +/- 0.27	4.1 +/- 0.09
1300	8.6 +/- 0.02	8.1 +/- 0.12	7.8 +/- 0.68	2.7 +/- 0.14

Al pirolizar a 1300 °C el contenido en carbono disminuye muy poco respecto al que poseen los materiales pirolizados a 1000 °C, excepto de nuevo para el de Si-Al, en el cual dicho contenido continúa disminuyendo aún más. Las disminuciones de carbono observadas son debidas a la reacción de reducción carbotérmica de la sílice en la que el carbono reacciona el SiO<sub>2</sub> para dar SiC y CO(g) que se elimina (14). Según los resultados de la Tabla 1, la reducción carbotérmica es más importante en el material de Si-Al ya que el descenso observado es del 1.4 %, mientras que en los otros tres el descenso no sobrepasa el 0.7%.

#### 3.2 Espectroscopía FT-IR

En la Figura 1 se muestran los espectros FT-IR de varios de los materiales antes y después de ser pirolizados a 1000 °C ó a 1300 °C. Para una temperatura determinada los espectros FT-IR son similares para cualquiera de los materiales preparados. Así, en los materiales sin pirolizar aparecen las bandas típicas de los enlaces Si-O-Si a 1097, 807 y 417 cm<sup>-1</sup>, bandas atribuidas a la tensión asimétrica Si-O, a la tensión simétrica Si-O-Si (ya sea debida a enlaces SiO<sub>4</sub> del TEOS o SiO<sub>2</sub>C<sub>2</sub> del PDMS) y a la flexión Si-O-Si, respectivamente (15). Además aparecen las bandas atribuidas a la tensión Si-CH<sub>3</sub> situada a 1265 cm<sup>-1</sup>, y la asignada a la copolimerización TEOS-PDMS y debida al enlace Si-O-Si-CH<sub>3</sub> situada a 850 cm<sup>-1</sup> (16).

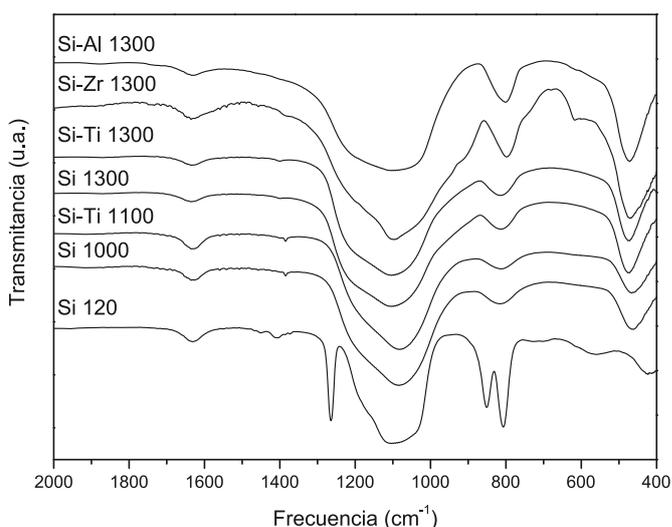


Figura 1.- Espectros IR de materiales sin pirolizar y pirolizados a 1000 y 1300 °C

Al llevar a cabo la pirólisis de estos materiales a 1000 °C, se observa la desaparición de las vibraciones de tensión en las que toman parte los enlaces Si-CH<sub>3</sub>, es decir las de 1265 y 850 cm<sup>-1</sup>, fundamentalmente, a la vez que la de 807 cm<sup>-1</sup> decrece en intensidad, se ensancha y se desplaza a 804 cm<sup>-1</sup>, lo que es debido a la desaparición de los grupos CH<sub>3</sub> del PDMS, y la situada a 417 cm<sup>-1</sup> se desplaza a 452 cm<sup>-1</sup>, debido a la formación de una red de sílice más interconectada (16). A esta temperatura de pirólisis parte de los grupos CH<sub>3</sub> se han eliminado, pero también parte de los átomos de C han quedado unidos a los de Si, sin embargo esto no se puede apreciar bien mediante los espectros FT-IR ya que las posiciones de dichos enlaces son prácticamente las mismas. La formación de la estructura de oxycarburo se puede predecir mediante el pequeño pico que aparece a 1380 cm<sup>-1</sup> y que se atribuye a la formación de enlaces O-Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-O (17).

Cuando se piroliza a 1300 °C las bandas que aparecen son prácticamente las mismas que aparecían cuando se pirolizaba a 1000 °C, si bien ahora ya ha desaparecido la situada a 1380 cm<sup>-1</sup>, confirmando que todo el H de los grupos CH<sub>3</sub> ha sido eliminado (17). La banda asignada a la flexión Si-O-Si situada a 452 cm<sup>-1</sup> ahora se ha desplazado en todos los materiales a 466 cm<sup>-1</sup>, indicando una mayor interconexión en la red vítrea. Sin embargo, la banda atribuida a la tensión simétrica Si-O-Si situada a 804 cm<sup>-1</sup> sigue apareciendo a esta frecuencia en los

oxicarburos de Si y de Si-Ti, pero se desplaza a  $794\text{ cm}^{-1}$  en los oxycarburos de Si-Zr y Si-Al. Este desplazamiento a menores números de onda también ocurre para la banda debida a la tensión asimétrica Si-O-Si, la cual ahora está situada a  $1099\text{ cm}^{-1}$  y que para los oxycarburos de Si-Zr y Si-Al aparece desplazada  $4\text{ cm}^{-1}$ . Este desplazamiento se ha atribuido a que en los enlaces Si-O-Al y el Si-O-Zr, los elementos Al y Zr son menos electronegativos, siendo el valor desplazado del número de onda proporcional al número de enlaces Si-O-Zr o Si-O-Al (18). Este resultado confirmaría la formación de tales enlaces mixtos, resultado que para el caso del oxycarburo de Si-O-Zr se corrobora por la presencia del hombro a  $1020\text{ cm}^{-1}$  atribuido también a la formación de dichos enlaces (19). A  $610\text{ cm}^{-1}$  aparece un hombro en el espectro del oxycarburo de Si-Zr, hombro que ha sido asignado a la presencia de  $\text{ZrO}_2$  tetragonal (20).

### 3.3 Espectroscopía Raman

La Figura 2 muestra los espectros Raman de los materiales precerámicos de partida. En ellos aparecen las bandas debidas a los grupos  $\text{CH}_3$  del PDMS, tanto las tensiones situadas a  $2964$  y  $2906\text{ cm}^{-1}$ , como las flexiones situadas a  $1435$  y  $1409\text{ cm}^{-1}$ . A  $1258$ ,  $840$  y  $791\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas asignadas a los enlaces Si- $\text{CH}_3$  del PDMS, bien libres o bien unidos a grupos enlaces Si-O procedentes del TEOS. Tanto la posición como la asignación de estas tres bandas son las mismas que se han hecho para los espectros FT-IR, aunque en los espectros Raman aparecen algo desplazadas a menores números de onda. A  $700\text{ cm}^{-1}$  aparece la tensión Si-C del PDMS la cual lleva asociado un hombro sobre los  $630\text{ cm}^{-1}$  debido a la vibración rocking del  $\text{CH}_3$  (21). Finalmente a  $492$  y  $430\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas comúnmente denominadas  $\omega_1$  y  $D_1$ , asociadas a la vibración de flexión de los átomos de oxígeno en enlaces Si-O-Si o a modos de vibración de anillos de 4 miembros de tetraedros de  $\text{SiO}_2$ , respectivamente (22). La posición, intensidad y anchura de estas bandas dependen del ángulo de enlace Si-O-Si en la estructura de sílice formada a partir del TEOS hidrolizado (23).

El efecto de la incorporación de otros elementos distintos al Si en la estructura de los materiales precerámicos se aprecia solamente en la intensidad de las bandas  $\omega_1$  y  $D_1$ . En la sílice

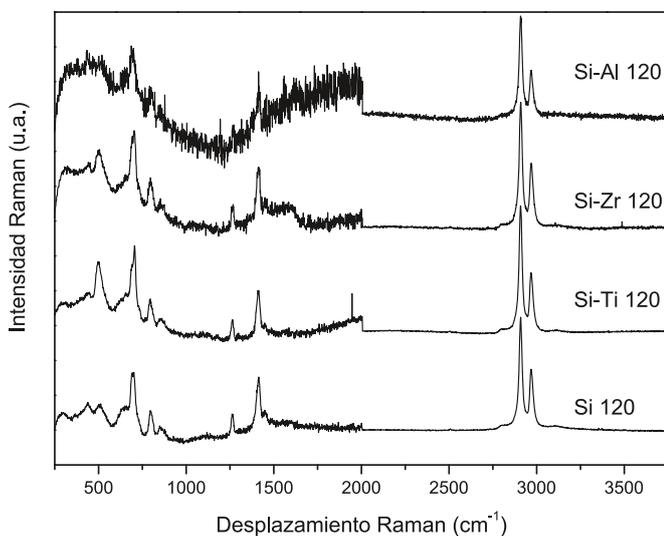


Figura 2. Espectros Raman de los materiales precerámicos iniciales (entre  $250$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$  están multiplicados por 10).

vítrea la más intensa y ancha es la  $\omega_1$ , apareciendo la  $D_1$  como un pico muy estrecho (22) lo que implica una amplia distribución de ángulos de enlace en la estructura vítrea y la presencia de agrupaciones aisladas de anillos de 4 miembros. Sin embargo en los materiales precerámicos esta relación no se cumple y ahora ambas son de intensidad similar, en los materiales de Si y de Si-Al, o bien es más intensa la  $D_1$  en los materiales de Si-Ti y Si-Zr, lo que implica una redistribución estructural durante el proceso de formación de los materiales precerámicos.

Los espectros Raman correspondientes a los materiales pirolizados a  $1000\text{ °C}$  presentan gran fluorescencia y no se aprecia ninguna banda, resultado que es debido al comienzo de la formación de una fase de carbono libre ya sea amorfo o tipo grafito. Algunos autores consideran que dicha fluorescencia es debida a la presencia de radicales libres en átomos de carbono producidos por la eliminación de átomos de H de los grupos  $\text{CH}_3$  del PDMS (24). Sin embargo, al pirolizar a  $1300\text{ °C}$  los espectros Raman, mostrados en la Figura 3, presentan dos bandas típicas del carbono grafitico con un cierto grado de ordenamiento (8). Estas dos bandas aparecen sobre los  $1340$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ , y son denominadas comúnmente como D y G, siendo asignadas a la formación de carbono grafitico desordenado y ordenado, respectivamente. En concreto, la banda D es típica de materiales grafiticos desordenados, mientras que la banda G corresponde con la vibración de tensión del enlace C-C en el plano grafitico. Para grafito altamente ordenado la banda G se desplaza a  $1580\text{ cm}^{-1}$ , pero cuando el orden grafitico aumenta dicha banda puede sobrepasar los  $1600\text{ cm}^{-1}$  (25).

Tanto la posición como anchura media e intensidad de ambas bandas están relacionadas con el grado o índice de grafitización del carbono en la estructura del oxycarburo (26). Este índice de grafitización será comentado más en la discusión de resultados.

### 3.4 RMN $^{13}\text{C}$

La evolución del tipo de carbono se ha seguido también mediante RMN  $^{13}\text{C}$ . Sin embargo, el problema que presentan

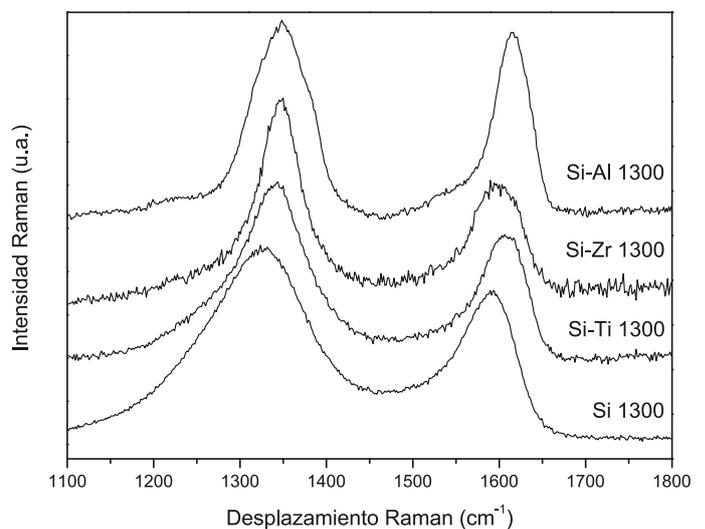


Figura 3. Espectros Raman de materiales pirolizados a  $1300\text{ °C}$

estos espectros es que los núcleos a analizar tienen tiempos de relajación muy elevados y requieren tiempos de análisis muy grandes. El resultado es que, para los materiales con poco carbono, los espectros poseen mucho ruido y los picos están muy mal definidos. Este problema se elimina bien utilizando elevados tiempos de análisis o bien mediante polarización cruzada en donde se aprovecha el tiempo de relajación de los protones para aumentar la señal, sin embargo en los materiales pirolizados a más de 1000 °C el número de protones debe ser nulo y los espectros vuelven a tener los problemas comentados. Por lo tanto, dadas las características de esta técnica, los espectros de los materiales de partida son cuantitativos ya que poseen gran cantidad de núcleos de hidrógeno, pero a partir de 1000 °C los resultados deben considerarse solamente como cualitativos (27).

En la Figura 4 se muestran los espectros RMN <sup>13</sup>C en los que se observa que para los materiales precerámicos todos son similares, resultado que es lógico ya que el PDMS es el único compuesto que origina bandas en estos espectros y su concentración es la misma en todos los materiales. Así, en todos ellos aparece un pico muy intenso a 1 ppm debido a los grupos metilo del PDMS. El resto de los picos que aparecen entre 0 y 60 ppm son también debidos a los grupos CH<sub>3</sub> como CH<sub>2</sub> correspondientes a algunos grupos etóxido, propóxido o isopropóxido de moléculas de TBOT, TPOA e iPrAl que no se han hidrolizado completamente (28).

Cuando los materiales se pirolizan a 1000 °C los anteriores picos desaparecen debido a la pérdida de la mayoría de los grupos CH<sub>3</sub> a la vez que se forma carbono amorfo el cual origina una amplia banda comprendida entre -25 y 225 ppm con un máximo sobre los 125 ppm. Esta amplia banda se asigna a la presencia de átomos de carbono con hibridación sp<sup>2</sup> en estructuras de grafeno (28). La presencia de estructuras de grafeno ha sido demostrada en diferentes trabajos (3). Finalmente, cuando se piroliza a 1300 °C dicha amplia banda disminuye en intensidad ya que el material pierde carbono libre bien sea porque reacciona con la sílice para formar SiC, tal y como se verá a partir de los espectros RMN <sup>29</sup>Si que a continuación se comentan, o bien por eliminación, tal y como se ha mostrado en la Tabla 1.

### 3.5 RMN <sup>29</sup>Si

Los espectros de RMN <sup>29</sup>Si son bastante informativos respecto al proceso de pirólisis de los materiales estudiados y, sobre todo, en relación a los cambios estructurales que tienen lugar en la red de sílice. En las Figuras 5 y 6 se muestran dichos espectros.

En todos los espectros de los materiales precerámicos aparecen dos bandas situadas a -20 y -110 ppm debidas a unidades D y Q, respectivamente. Las D corresponden a unidades estructurales O<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> no terminales de la estructura del PDMS bien esté unido a o no a unidades Q, mientras que las Q son asignadas a unidades estructurales SiO<sub>4</sub> que provienen del TEOS una vez hidrolizado y polymerizado. En concreto, dentro del pico observado a -20 ppm se encuentran englobados los debidos a unidades D(Q), que aparecen a -19 ppm y que derivan de la copolimerización entre las especies de TEOS y PDMS o mejor dicho entre los grupos silanoles derivados de la hidrólisis del TEOS y las cadenas de PDMS; está también englobado un pico situado entre -21 ppm atribuido a oligómeros cíclicos de cuatro miembros que provienen de

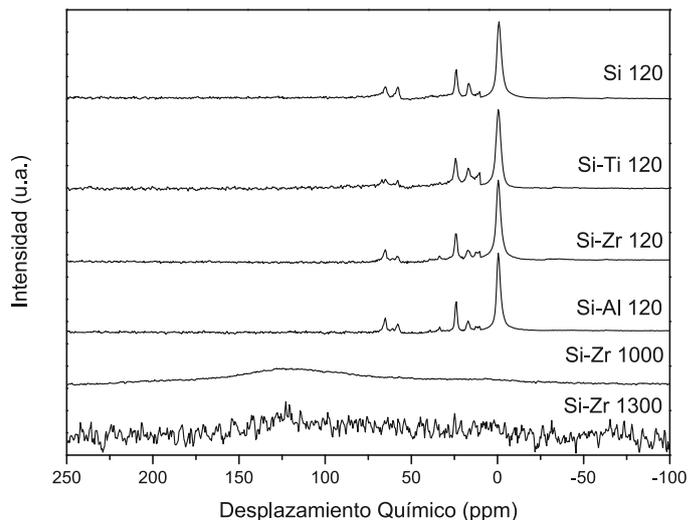


Figura 4. Espectros de RMN <sup>13</sup>C de materiales precerámicos y pirolizados a 1000 y 1300 °C (para los materiales originales los espectros entre -10 y 250 ppm están multiplicados por 5).

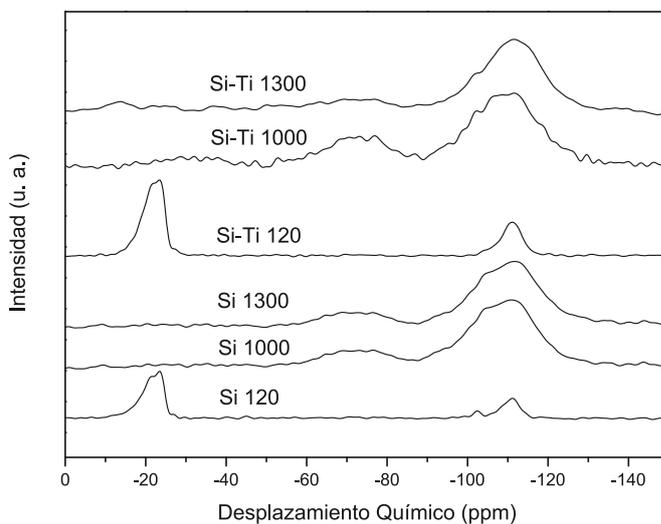


Figura 5. Espectros RMN <sup>29</sup>Si de materiales de Si y Si-Ti

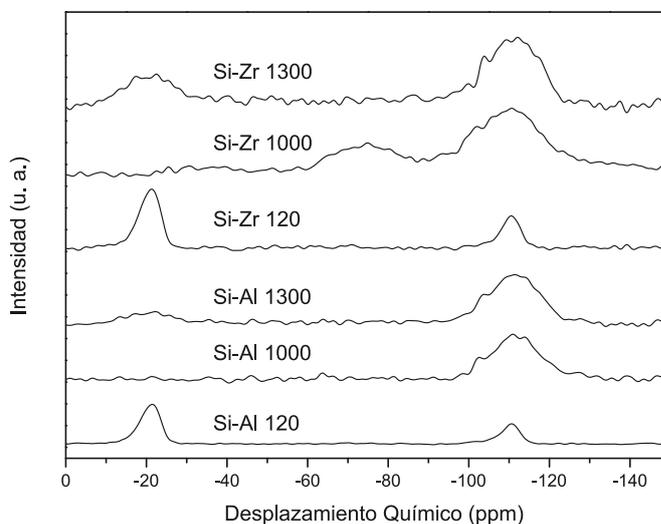


Figura 6. Espectros RMN <sup>29</sup>Si de materiales de Si-Zr y Si-Al

la estructura del PDMS y por último, a -22 ppm aparece la señal que corresponde a las cadenas lineales de PDMS (29). Por otro lado, el pico situado a -110 ppm es relativamente ancho y en él se encuentran las señales atribuidas a unidades  $Q_{2f}$ ,  $Q_3$  y  $Q_{4f}$ , situadas a -101, -104 -109 ppm respectivamente, donde el subíndice representa el número de oxígenos puente que están situados alrededor del silicio en la matriz de sílice. Estas especies se forman a partir de la hidrólisis del TEOS, que forma grupos silanoles los cuales posteriormente se condensan para formar enlaces Si-O-Si en el transcurso de la reacción (31).

En los materiales pirolizados a 1000 °C el principal efecto observado es la desaparición del pico de -20 ppm y la aparición de uno nuevo muy ancho a -70 ppm. Este nuevo pico corresponde a unidades  $SiO_3C$  denominadas como T, lo que indica que el carbono se ha incorporado a la red de sílice formando la estructura de oxycarburo. La concentración de estas unidades es, sin embargo, nula en el material de Si-Al, lo que indica que este no es estrictamente un oxycarburo de silicio. Este resultado está de acuerdo con el bajo contenido en carbono obtenido para este material, tal y como se indicó en la Tabla 1 y que implica la pérdida de grupos Si-C durante la pirólisis. Por otro lado, en los materiales de Si, Si-Ti y Si-Zr también se observa un pico poco intenso y muy ancho situado a -33 ppm, el cual es debido a unidades  $SiO_2C_2$  del oxycarburo.

Para los materiales pirolizados a 1300 °C se observa que las unidades Q situadas a -110 ppm se mantienen en todos ellos pero las unidades T ( $SiO_3C$ ) solo aparecen en los de Si y Si-Ti. En estos dos materiales a su vez el pico situado a -33 ppm prácticamente desaparece indicando la eliminación de las unidades D ( $SiO_2C_2$ ). Por el contrario, en los materiales de Si-Zr y Si-Al aparece un nuevo pico muy ancho a -19 ppm debido a las unidades  $SiC_4$  (denominadas como X) las cuales serían núcleos de formación de carburo de silicio (27). Estas unidades  $SiC_4$  pueden provenir de reacciones entre unidades  $SiO_2C_2$ ,  $SiO_3C$  o  $SiO_4$  con carbono libre existente en el material, tal y como se había indicado a partir de los espectros Raman. Es de tener en cuenta que en el material de Si-Al que a 1000 °C solamente posee unidades  $SiO_{4f}$ , sin embargo a 1300 °C posee también las unidades  $SiC_{4f}$ , corroborando la reacción de aquellas con el carbono libre (5).

### 3.6 DRX

En las Figuras 7 y 8 se muestran los espectros de cada uno de los materiales pirolizados a 1000 °C y a 1300 °C. Los materiales precerámicos iniciales presentaban todos espectros sin ningún pico típicos de materiales desordenados o amorfos, si bien siempre aparece el ancho halo sobre los 22° asignado a la estructura desordenada de la sílice amorfa (8). Esta estructura desordenada y el halo a 22° se mantiene también para los oxycarburos de Si y Si-Ti pirolizados a 1000 °C y 1300 °C y para los de Si-Zr y Si-Al pirolizados a 1000 °C, sin embargo en estos dos últimos materiales cuando se pirolizan a 1300 °C muestran la presencia de picos de difracción asignados a la formación de especies cristalinas en el material.

En prácticamente todos los espectros DRX aparece también un débil halo sobre 35° correspondiente a la formación de  $\beta$ -SiC (30). Para el caso del oxycarburo de Si-Al pirolizado a 1300 °C este halo se convierte en un pico ahora asignado a la formación de mullita en el material. En este último material también aparece un pico intenso a 22° indicativo de la formación de cristobalita (5), pico que se intuye en el oxycarburo de Si-Zr pirolizado a 1300 °C. Por otro lado, en el oxycarburo de Si-Ti aparece a 1300 °C la formación de TiC.

### 4. DISCUSIÓN

En este trabajo se ha mostrado como materiales precerámicos obtenidos a partir de alcóxidos de Si, Ti, Zr y Al junto con polidimetil siloxano pueden dar lugar a oxycarburos de silicio mixtos cuando se tratan en atmósfera inerte a temperaturas iguales o superiores a 1000 °C. Durante el proceso se pierde carbono e hidrógeno en cantidades similares en el caso de los materiales de Si, Si-Ti y Si-Zr, aunque para los de Si-Al la pérdida de carbono es prácticamente el doble del de los otros. Los cambios estructurales que se producen tras la pérdida de C e H a 1000 °C se observan claramente mediante las espectroscopías FT-IR, RMN  $^{29}Si$  y RMN  $^{13}C$ , no obstante es la RMN  $^{29}Si$  la que aporta más información sobre la formación del material de oxycarburo. Mediante espectroscopía FT-IR se puede observar un desplazamiento de las bandas atribuidas

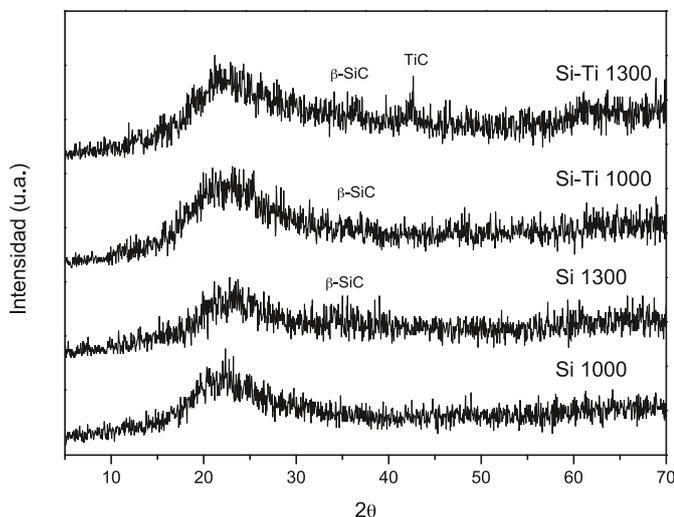


Figura 7. Espectros DRX de oxycarburos de Si y Si-Ti pirolizados a 1000 y 1300 °C

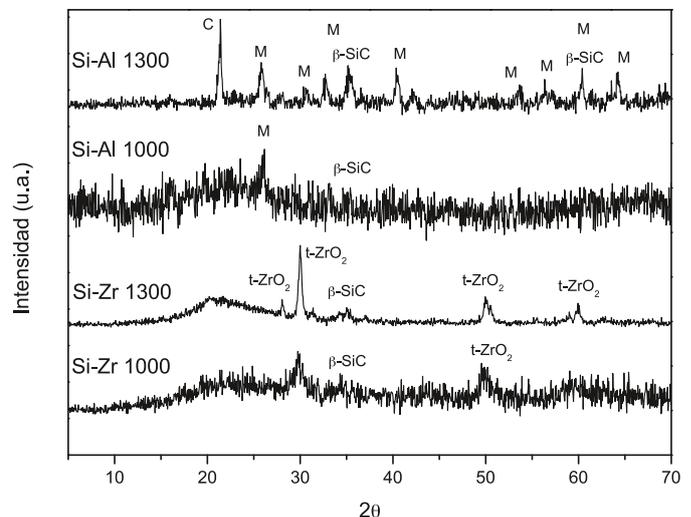


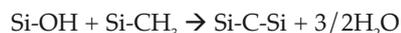
Figura 8. Espectros DRX de oxycarburos de Si-Zr y Si-Al pirolizados a 1000 y 1300 °C

a los enlaces Si-O-Si hacia números de onda mas pequeños, lo que está de acuerdo con la formación de enlaces Si-O-Ti, Si-O-Zr y Si-O-Al. Además, a 1300 °C en los materiales de oxycarburo de Si-Zr se ha observado la presencia de t-ZrO<sub>2</sub>, resultado que se corrobora mediante DRX.

Los espectros RMN <sup>29</sup>Si muestran claramente la evolución estructural que ocurre en los materiales durante la pirólisis (Figuras 5 y 6). Así se observa como en los materiales iniciales existen solamente unidades estructurales D (SiO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>) y Q (SiO<sub>4</sub>), como a 1000 °C se forman unidades T (SiO<sub>3</sub>C) y como a 1300 °C se forman unidades X (SiC<sub>4</sub>). Es posible determinar el porcentaje que aporta cada una de estas unidades al material en su conjunto analizando el área de cada una en el espectro correspondiente. En la Tabla 2 se recogen los porcentajes de cada unidad estructural para todos los materiales desarrollados. En esta Tabla las unidades Q se han podido separar en sus diferentes tipos Q<sup>4</sup>, Q<sup>3</sup> y Q<sup>2</sup> correspondientes a átomos de Si con 4, 3 y 2 oxígenos puente, respectivamente. Además hay que tener en cuenta que las unidades D en las que un átomo de Si está unido a dos átomos de C, éstos pueden estar unidos a átomos de hidrógeno como grupos CH<sub>3</sub> en los materiales precerámicos o bien estar unidos a átomos de Si en el propio oxycarburo. A partir de las unidades D, T y Q se ha calculado el porcentaje de carbono unido a átomos de silicio, es decir, el que forma parte de la estructura del propio oxycarburo, el cual se ha denominado C<sub>oxy</sub> y, a partir de este valor y el del contenido total de carbono en el material, se ha calculado el porcentaje de carbono que queda libre el cual se ha denominado C<sub>free</sub>. En esta Tabla 2 también se recogen dichos valores.

Los resultados de la Tabla 2 muestran que en los materiales precerámicos existe una cierta cantidad de grupos Q<sup>3</sup>, es decir oxígenos no puente, por lo que no todo el TEOS hidrolizado ha policondensado. Al pirolizar a 1000 °C los grupos D descienden en gran medida indicando que se han producido las reacciones de redistribución del PDMS con los grupos Si-O del TEOS hidrolizado. Como los espectros FT-IR no mostraban las bandas debidas a los grupos CH<sub>3</sub> del PDMS, quiere decir que las unidades estructurales D corresponden a átomos de Si unidos a dos átomos de C en una estructura de oxycarburo. Este resultado concuerda con la formación de unidades T también de oxycarburo. Se puede observar además

que el porcentaje de unidades D y T depende del compuesto utilizado, aumentando dicho porcentaje en el sentido Si < Ti < Zr. Sin embargo la presencia de Al no da lugar a unidades D o T en el material tras la pirólisis a 1000 °C, lo que indica que en este caso no se ha formado oxycarburo. También, se puede observar como al formarse las unidades D y T, disminuyen las Q, lo que es debido a que en las reacciones de redistribución y ceramización ocurre que:



Finalmente, en los materiales pirolizados a 1300 °C se observa como los grupos D desaparecen para formar SiC<sub>4</sub>, grupos que, al nuclear, son precursores de SiC. Este SiC se ha observado mediante DRX (Figuras 7 y 8), comprobándose cómo el oxycarburo de Si-Zr, el cual posee una mayor concentración de grupos X, es el que más β-SiC presenta según los difractogramas de RX. No obstante en los oxicarburos de Si y Si-Ti continúan presentando grupos T, indicando que en ellos todavía se mantiene la estructura de oxycarburo de silicio, mientras que los materiales de Si-Zr y Si-Al, posiblemente no posean dicha estructura al pirolizar a 1300 °C. Este resultado indica que la presencia de átomos de zirconio en el material origina y descenso en la estabilidad de los enlaces Si-C del oxycarburo, resultado similar al observado a 1000 °C para los oxicarburos de Si-Al y que ha sido demostrado en otros trabajos (6). Para estos dos materiales se aprecia un aumento considerable de unidades X, las cuales se deben formar a partir de la reacción de cualquiera del resto de los grupos con carbono libre existente en el material. Así, para el caso concreto del material de Si-Al en el cual no existe ningún grupo D o T, sin embargo se forma un 20 % de grupos X (SiC<sub>4</sub>), lo que indica claramente la reacción de los grupos Q con el carbono libre.

A partir de los datos de unidades X, M, D, T y Q obtenidas mediante RMN <sup>29</sup>Si, se ha calculado la cantidad de carbono que está unida a átomos de silicio formando parte de la estructura de oxycarburo. A este carbono se le ha denominado C<sub>oxy</sub>. A partir de este valor y conociendo el contenido total de carbono recogido en la Tabla 1, se ha calculado el contenido en carbono libre o C<sub>free</sub> que queda en el material. Los valores de C<sub>oxy</sub> y C<sub>free</sub> están recogidos también en la Tabla 2. Según estos datos, los

Tabla 2.- ÍNDICE DE GRAFITIZACIÓN (I<sub>G</sub> RAMAN), UNIDADES ESTRUCTURALES (RMN <sup>29</sup>Si) Y DISTRIBUCIÓN DEL CARBONO (EN OXICARBURO O LIBRE) EN LOS MATERIALES ESTUDIADOS.

Material	T (°C)	Raman	RMN <sup>29</sup> Si (ppm)						C <sub>oxy</sub>	C <sub>free</sub>
		I <sub>G</sub>	- 19	-22 / -33	- 70	- 97	- 102	- 110		
		SiC <sub>4</sub>	SiC <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	SiCO <sub>3</sub>	SiO <sub>4</sub>					
		X	D	T	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>			
Si	120			57.1			4.6	38.3	11.75	52.47
	1000			4.1	9.9		19.4	66.6	1.56	16.72
	1300	2.9	2.5		16.6		8	72.8	1.45	16.84
Si-Ti	120			60.8			5.5	33.7	12.71	62.30
	1000			1.4	21.1	3.9	16.9	56.7	2.07	25.30
	1300	2.0	1.6		18.0	3.5	16.4	60.5	1.56	19.30
Si-Zr	120			62.2			9.3	28.7	13.06	72.13
	1000			5.7	27.0	3.8	4.5	59.1	3.42	41.16
	1300	1.6	34.1			2.4	7.6	55.9	-	-
Si-Al	120			65.4			2.6	32.1	13.93	69.98
	1000						2.7	97.3	-	-
	1300	1.5	20.0			1.2	4.0	74.7	-	-

materiales de Si y Si-Ti poseen estructura de oxycarburo hasta los 1300 °C, los de Si-Zr solamente hasta 1000 °C, mientras que los de Si-Al no poseen dicha estructura. Un hecho a destacar es que a la temperatura de pirólisis de 1000 °C, la cantidad de carbono unido a silicio aumenta en el sentido Si<Si-Ti<Si-Zr, aumentando también la cantidad de carbono libre en el material. A la temperatura de 1300 ocurre lo mismo en los materiales de Si y Si-Ti, aunque ahora los de Si-Zr ya no son propiamente oxcarburos de silicio igual que los de Si-Al en los que todo el carbono que existe en ellos está libre.

La presencia de este carbono libre se ha observado también mediante espectroscopía Raman (Fig. 3), carbono que está con cierto grado de grafitización<sup>(31)</sup>. El índice de grafitización,  $I_G$ , se ha calculado a partir de la relación de las áreas de las bandas D y G, es decir  $I_G = A_D/A_G$ . Se ha comprobado en diferentes trabajos que cuando la relación  $A_D/A_G$  decrece, el orden de grafitización aumenta (26,32). En la Tabla 2 se han recogido también los valores de  $A_D/A_G$  se para los materiales pirolizados a 1300 °C, observándose un aumento de la grafitización en el orden Si<Si-Ti<Si-Zr<Si-Al.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la obtención de vidrios de oxycarburo de silicio mixtos en los que, además de Si, se encuentran Ti, Zr y Al. En todos los casos se ha observado la formación de enlaces Si-PDMS, a la vez que la presencia de Ti, Zr y Al modifican la estructura de la red de sílice.

En los materiales pirolizados a 1000 °C y 1300 °C el desplazamiento hacia menores números de onda de las bandas IR de los enlaces Si-O-Si cuando en los materiales se encuentra Ti, Zr o Al, permite suponer la formación de enlaces mixtos. A 1000 °C ya se han eliminado prácticamente todos los grupos CH<sub>3</sub> y los materiales se han convertido en oxcarburos de silicio mixtos excepto para aquellos que contienen Al. En los oxcarburos de Si, Si-Ti y Si-Zr, se han observado las unidades estructurales D y T de los oxcarburos en los que existen enlaces SiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y SiCO<sub>3</sub>. A esta temperatura de pirólisis el carbono que no se ha eliminado durante las reacciones de redistribución o bien no ha quedado formando parte de la red de oxycarburo y permanece en el material como carbono amorfo. Este carbono se ha observado mediante RMN <sup>13</sup>C. A 1300 °C parte del carbono libre reacciona con las unidades D, T o Q para formar unidades X (SiC<sub>4</sub>) en los oxcarburos de Si-Zr y Si-Al, hecho que no tiene lugar en los oxcarburos de Si y de Si-Ti. En los materiales de Si-Zr y Si-Al pirolizados a 1300 °C se observan distintas fases cristalinas de Si, Zr o Al, mientras que en los correspondientes materiales de Si y Si-Ti apenas se observa β-SiC y TiC. A 1300 °C el carbono libre aumenta su grado de grafitización y origina bandas observables en los espectros Raman

## AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación de los proyectos del Ministerio de Educación y Ciencia de España (proyecto CTQ2006-15692-C02-02) y de la Comunidad de Madrid (proyecto S-0505/PPQ/000344).

## BIBLIOGRAFÍA

1. C.F. Smith, W. B. Crandall. US Patente No. 3 378 431 (1968).
2. G. Renlund, S. Prochazca, R. H. Doremus, Silicon oxycarbide glasses. 1. Preparation and chemistry, *J. Mater. Res.*, 6, 12, 2716-2722, 1991
3. J.H. Kleebe, C. Turquat, G.D. Soraru, Phase separation in an SiCO class studied by transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 1073-1080, 2001
4. G. Renlund, S. Prochazca, R. H. Doremus, Silicon oxycarbide glasses. 2. Structure and properties. *J. Mater. Res.*, 6, 12, 2723-2734, 1991
5. A.M. Wootton, M. Rappensberger, M.H. Lewis, S. Kitchin, A.P. Howes, R. Dupree, Structural properties of multi-component silicon oxycarbide glasses derived from metal alkoxide precursors, *J. Non-Cryst. Solids*, 204, 217-227, 1996
6. S. Dire, R. Camprostrini, R. Ceccato, Pyrolysis Chemistry of Sol-Gel-Derived Poly(dimethylsiloxane)-Zirconia Nanocomposites. Influence of Zirconium on Polymer-to-Ceramic Conversion. *Chem. Mater.* 10, 268-278, 1998
7. H. D. Akkas, M. L. Ovecoglu, M. Tanoglu, Silicon oxycarbide-based composites produced from pyrolysis of polysiloxanes with active Ti filler, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, 3441-3449, 2006
8. R. Peña-Alonso, G. Marioitto, C. Gervais, G. D. Soraru, New insights on the high-temperature nanostructure evolution of SiOC and B-doped SiBOC polymer-derived glasses, *Chem. Mater.* 19, 5694-5702, 2007
9. J. M. Fernández Navarro. El vidrio. Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 2003
10. M. A. Mazo. Preparación y Caracterización de oxcarburos de silicio a partir de los sistemas TEOS-PDMS y TREOS-PDMS. Tesis Doctoral. U.A.M. Julio 2008.
11. C. Martos. Síntesis y Caracterización de Materiales vítreos de Oxycarburo de Silicio Obtenidos a partir del Sistema SiO<sub>2</sub>-TEOS-PDMS. Tesis Doctoral. U.A.M. Febrero 2002.
12. C. G. Pantano, A. K. Singh, and H. Zhang, Silicon Oxycarbide Glasses, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 14, 7-25, 1999
13. S. Diré, M. Oliver, G.D. Soraru, Effect of polymer architecture on the formation of Si-O-C glasses, *Ceram. Trans.*, 94, 251-261, 1999
14. P. H. Mutin, Control of the Composition and Structure of Silicon Oxycarbide and Oxynitride Glasses Derived from Polysiloxanes Precursors, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 14, 27-38, 1999
15. L. Téllez, J. Rubio, E. Morales, F. Rubio, J. L. Oteo, FT-IR spectroscopy study of the hydrolysis and polycondensation of TEOS-TBT-PDMS, *Spectroscopy Letters*, 37, 1, 11-31, 2004
16. L. Téllez, J. Rubio, F. Rubio, E. Morales, J. L. Oteo, Synthesis of inorganic-organic hybrid materials from TEOS, TBT and PDMS, *J. Mater. Sci.* 38, 1773-1780, 2003
17. G. D. Soraru, R. Camprostrini, S. Maurina, F. Babonneau, Gel Precursor to Silicon Oxycarbide Glasses with Ultrahigh Ceramic Yield. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 4, 999-1004, 1997
18. S.W. Lee, R.A. Condrate, The infrared and Raman spectra of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses prepared by a sol-gel process, *J. Mater. Sci.* 23, 2951-2959, 1988
19. Y. Abe, N. Sugimoto, Y. Nagao, T. Misono, Preparation of monolithic gels SiO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Al, Zr) by the reaction of silicic acid with metal chelate compounds, *J. Non-Cryst. Solids*, 108, 150-156, 1989
20. S-W. Wang, X-X. Huang, J-K. Guo, Wet Chemical Synthesis of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composite Powders, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, 1057-1061, 1996
21. R.H. Glaser, G.L. Wilkes, Raman Spectroscopy of Sol-Gel Networks: TEOS based glasses and PDMS modified TEOS glasses, *Polymer Prep.*, 28, 236-237, 1987
22. A. E. Geissberger, F. L. Galeener, Raman Studies of vitreous SiO<sub>2</sub> versus fictive temperature, *Phys. Rev. B.* 28, 6, 3266-3271, 1983
23. C. Chemarin, B. Champagnon, G. Panczer, Effect of fictive temperature on medium range order in v-SiO<sub>2</sub>, *J. Non-Cryst. Solids*, 216, 111-115, 1997
24. L. Bois, J. Maquet, F. Babonneau, D. Bahoul, Structural characterization of sol-gel derived oxycarbide glasses. 2. Study of the thermal stability of the silicon oxycarbide phase, *Chem. Mater.* 7, 975-981, 1995
25. A. C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *J. Phys. Rev. B.*, 61, 14095-14107, 2000
26. R. Peña-Alonso, G. D. Soraru, R. Raj, Preparation of ultrathin-walled carbon-based nanoporous structures by etching pseudo-amorphous silicon oxycarbide ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 89, 8, 2473-2480, 2006
27. V. Gualandris, D. Hourlier-Bahloul, F. Babonneau, Structural Investigation of the First Stages of Pyrolysis of Si-C-O Pre-ceramic Polymers Containing Si H Bonds, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 14, 39-48, 1999
28. C. Goze-Bac, S. Latil, P. Lauginie, V. Jourdain, J. Conard, L. Duclaux, A. Rubio, P. Bernier, Magnetic interactions in carbon nanostructures, *Carbon*, 40, 1824-1842, 2002
29. F. Babonneu, L. Bois, J. Livage, S. Diré, "Structural investigation of sol-gel derived hybrid siloxane-oxide materials using <sup>29</sup>Si MAS-NMR spectroscopy, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 286, 289-294, 1993
30. A. Flores, C. Martos, S. Sanchez-Cortes, F. Rubio, J. Rubio, and J. L. Oteo. Nanostructure and Micromechanical Properties of Silica/Silicon Oxycarbide Porous Composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 11, 2093-2100, 2004
31. G. Mera, A. Tamayo, H. Nguyen, S. Sen, R. Riedel. Nanodomain Structure of Carbon-Rich Silicon Carbonitride Polymer-Derived Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1-7, 2010
32. P. Lespade, A. Marchand, M. Couzi, F. Cruege, Caracterisation de materiaux carbonés par microspectrometrie Raman, *Carbon*, 4/5, 375-385, 1984

Recibido: 20/10/2009

Aceptado: 23/03/2010