

II- Processo Sol-Gel

II.1 Fundamentos do Processo Sol-Gel

Muito empregado hoje em dia, a utilização do processo sol-gel na produção de materiais começou ainda no século XIX, através de uma publicação de Ebelmen em 1846^[55] que preparou um metal alcoóxido a partir de SiCl_4 e álcool. Porém não foi muito usado até o final da 2ª Guerra Mundial, passando a ser empregado com maior frequência a partir de 1950^[56].

O processo sol-gel apresenta uma boa homogeneidade, fácil controle de espessura, e custo relativamente baixo comparado a outros métodos como Deposição a Vapor Químico (“Chemical Vapor Deposition” –CVD), Epitaxia de Feixe Molecular (“Molecular Beam Epitaxy”-MBE^[56]) e “Sputtering”. São poucas desvantagens em relação a outros métodos, como grande contração do material durante o processo de secagem e densificação, e um tempo prolongado para a conclusão do processo^[55]. Sol-gel é um processo químico utilizado para a síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, sol, e subsequente a formação de um material de fase dupla de um corpo sólido ocupado com um solvente, gel úmido. Este gel é uma rede sólida ocupada com uma segunda fase de dimensões coloidais, ou líquido ou gás que também forma uma rede tridimensional interconectada. Quando o solvente é removido, o gel úmido converte

para um xerogel através de secagem a pressão ambiente ou um aerogel por uma secagem acima de uma pressão crítica e uma temperatura crítica^[55,57].

Os precursores, compostos iniciadores que consistem de um metal ou um elemento metalóide rodeado por várias ligações, incluindo sais inorgânicos ou compostos orgânicos, passam por duas reações químicas na preparação sol: hidrólise e condensação ou polimerização, tipicamente com um ácido ou uma base como catalisadores, para formar pequenas partículas sólidas ou “cluster” em um líquido (ou orgânico ou solvente aquoso). As partículas sólidas são tão pequenas, (1 a 1000nm) que forças gravitacionais são desprezíveis e interações são dominadas por forças de curto intervalo, tais como atrações de Van de Waals e cargas superficiais^[57].

A transição sol-gel, também chamada “gelations”, começa com a formação de fragmentos sólidos agregados que crescem até que se estendam por todo o sol. Esta transição pode ser melhor visualizada acompanhando as transformações na figura 6. Inicialmente o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (sol), que resultam da polimerização do monômero (a). Estas partículas se ligam formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (b) e regiões de microgel, onde o índice de refração e a densidade são próximos aos da dispersão, e portanto não decantam (c). O sistema passa a apresentar um comportamento elástico quando o crescimento destas regiões estruturadas atinge aproximadamente a metade do volume total, ou seja, a viscosidade tende ao infinito e o sol alcança o ponto de gel (d). A partir deste ponto as regiões estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (e - f)^[18].

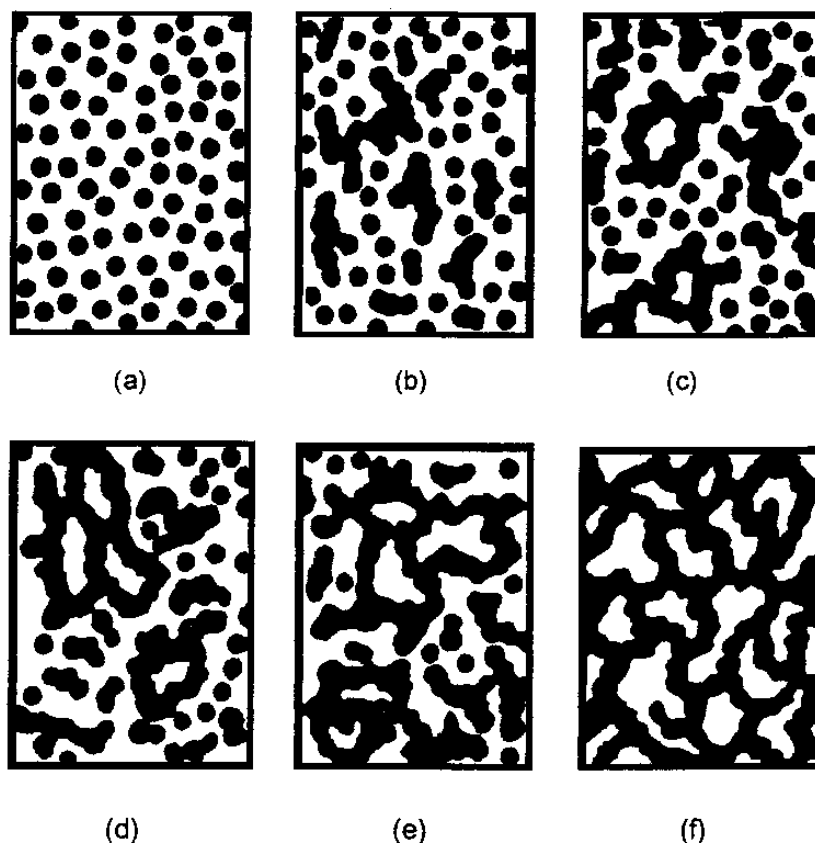
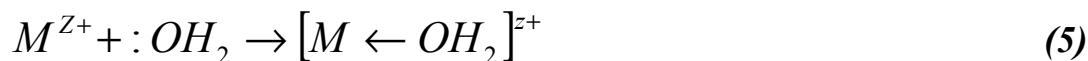


Figura 6 - Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo sol-gel. Em (a) o sistema é formado primeiramente por partículas coloidais dispersas (sol). A ligação destas partículas formam pequenas cadeias ramificadas e regiões de microgel (b). Tais regiões possuem aproximadamente a mesma densidade da dispersão e portanto não decantam (c). Passa a ocorrer um comportamento elástico quando começa o crescimento das cadeias até ser atingido o ponto de gel (d). Em seguida as regiões estruturadas crescem e atingem um ponto em que a rede ocupa todo o volume (e-f). Adaptado da Ref. 18.

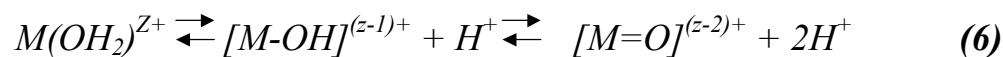
Duas reações importantes ocorrem com os precursores durante a preparação sol: hidrólise e condensação. Como nossas amostras são produzidas a partir de precursores inorgânicos, estas reações são discutidas deste ponto de vista.

Quando precursores, tais como cátions metálicos (M^{Z+}), são dissolvidos em água pura, eles são solvatados por moléculas de água de acordo com a equação 5. Para transições de cátions metálicos, ocorre transferência de carga de

orbitais de ligação $3a_1$ da água para orbitais vazios d do metal de transição, causando um aumento da carga parcial sobre o H tornando a molécula de água mais ácida^[55].



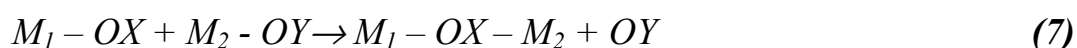
Dependendo desta acidez da água e a intensidade da transferência de carga, o equilíbrio é estabelecido, o qual é definido como hidrólise:



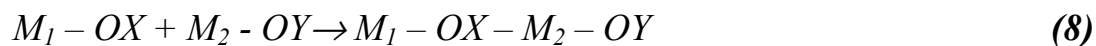
A equação 6 define os três tipos de ligantes presentes em meio aquoso não-complexo:

M-(OH ₂)	M-OH	M=O
Aquo	Hidroxo	Oxo

Reações de condensação durante o processo sol-gel, podem ocorrer por dois mecanismos nucleofílicos, dependendo do número de coordenação do metal. A reação de condensação ocorre por substituição nucleofílica (S_N) quando a coordenação preferencial é satisfeita (equação 7).



Condensação por adição acontece quando a coordenação preferencial não é satisfeita (equação 8), com um grande aumento no número de coordenação de M_2 .



Essas duas reações requerem um aumento no número de coordenação de oxigênio de 2 para 3. Muitos exemplos de oxigênio tricoordenados existem, como por exemplo rutila, sendo o mais comum^[55]. Tais reações de hidrólise e policondensação ocorrem simultaneamente, sendo que suas cinéticas dependem de fatores como pH e temperatura. Daí a importância de se manter o controle de tais parâmetros. Por exemplo, o pH e força iônica determinam a energia de repulsão entre as partículas e a estabilidade das suspensões coloidais^[18].

II. 2 Xerogel

A secagem por evaporação normal da suspensão coloidal, provoca o surgimento de uma pressão capilar, levando ao encolhimento da rede do gel. Isto resulta na formação do xerogel. Da própria palavra, “xero” significa secar, daí pode-se de maneira simples, assumir que xerogel é simplesmente um gel que foi seco sob condições normais de temperatura e pressão. Quando a secagem é feita acima de uma pressão crítica, obtém-se aerogel^[55].

Depois de concluída a secagem, o xerogel tem seu volume reduzido de um fator de 5 a 10 comparado ao gel original. Através da figura 7 pode-se notar esta redução do volume.

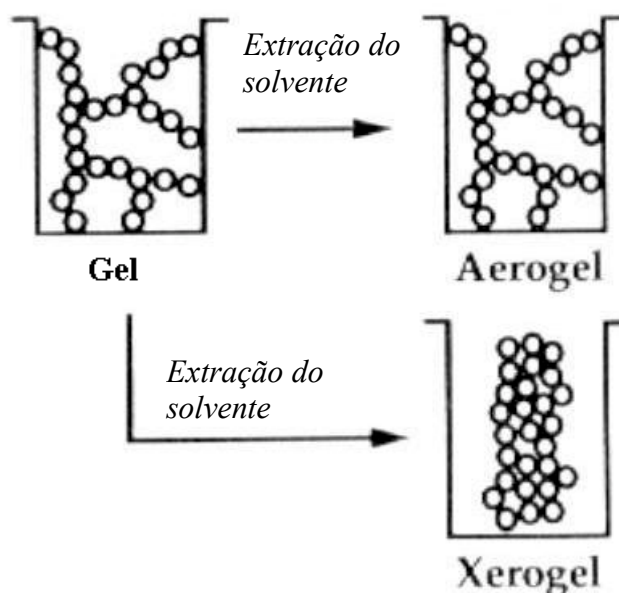


Figura 7 - Esquema ilustrando a redução do volume na transição de gel para xerogel e aerogel. Com a extração do solvente o volume do xerogel chega a reduzir de um fator de 5 a 10. Adaptado da ref. 55.

São as tensões superficiais criadas no gel durante o processo de remoção do solvente que causam o entrelaçamento da rede, enquanto o número de coordenação da rede aumenta. Xerogéis são caracterizados por uma enorme área superficial e pequeno tamanho de poros, menores que $1/10$ do comprimento de onda de luz visível, assim xerogéis são transparentes ou translúcidos. Possuem uma área superficial entre 500 e $900\text{m}^2/\text{g}$, enquanto que aerogéis podem exceder a $1000\text{m}^2/\text{g}$. A estrutura de um xerogel é fortemente dependente das condições que prevalecem durante o processo de hidrólise. Por exemplo, silicatos catalizados através de base produzem gels que são granulares em textura e retém menos material orgânico. Já os catalizados através de ácidos levam os gels a uma estrutura fina e densa^[55].

Portanto, são as condições de preparação das amostras que vão determinar peculiaridades a respeito da estrutura do xerogel ou aerogel formado. Nesta seção foi mostrado algumas informações a respeito de xerogéis, os quais foram obtidos por secagem da suspensão coloidal. Na próxima seção, será detalhada a técnica de deposição por molhamento (“dip-coating”), através da qual foram obtidos os filmes investigados neste trabalho.

II.3 Técnica de Molhamento (“Dip-Coating”)

Em nossa pesquisa, utilizamos a técnica de molhamento (“dip-coating”), na qual o substrato é imergido na suspensão, e o filme é formado retirando o substrato da mesma. Isto é feito com um sistema que permite o controle de velocidade do substrato. Neste processo, a medida que a suspensão é arrastada com o substrato, ocorre um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, o que leva inicialmente, a formação de uma camada de gel constituída pelas partículas coloidais. Com o prosseguimento da secagem é formada uma camada sólida. Assim, Scriven^[55] dividiu-o em cinco estágios: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação, conforme pode ser visto na figura 8(a-e). Uma competição entre 6 forças ocorre durante este processo:

- (1) força de atrito viscoso entre o líquido e o substrato em movimento ;
- (2) força da gravidade;
- (3) força resultante da tensão de superfície devido ao menisco côncavo;
- (4) força inercial na camada limite do líquido na região de deposição;
- (5) gradiente de tensão superficial e

(6) força de adesão.

Quando a velocidade do substrato (V) e viscosidade do líquido (η) são altas o suficiente para diminuir a curvatura do menisco, então a espessura do filme depositado (h), é a espessura que equilibra a força de atrito viscoso ($\alpha\eta V/h$) e força da gravidade (ρgh).

$$h = c_1(\eta V / \rho g)^{1/2} \quad (9)$$

onde a constante de proporcionalidade c_1 , é aproximadamente 0,8 para líquidos newtonianos.

Entretanto, se a velocidade do substrato e a viscosidade do líquido não são altas o suficiente, como é freqüentemente no caso sol-gel, o equilíbrio é modulado pela razão do atrito viscoso para tensão da superfície líquido-vapor (γ_{LV}) de acordo com a equação 10 derivada por Landau e Levich^[55].

$$h = 0,94(\eta V)^{2/3} \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2} \quad (10)$$

A figura 8(f) é referente ao processo “dip-coating” contínuo, o qual separa imersão dos outros estágios, eliminando emersão e ocultando drenagem na deposição do filme^[55,58]. Esta técnica contínua consiste na imersão do substrato, o qual neste processo é uma fita fina de grande comprimento. Esta fita passa por um cilindro localizado dentro da solução numa velocidade constante. Então, o filme forma-se na fita quando esta emerge da solução^[55].

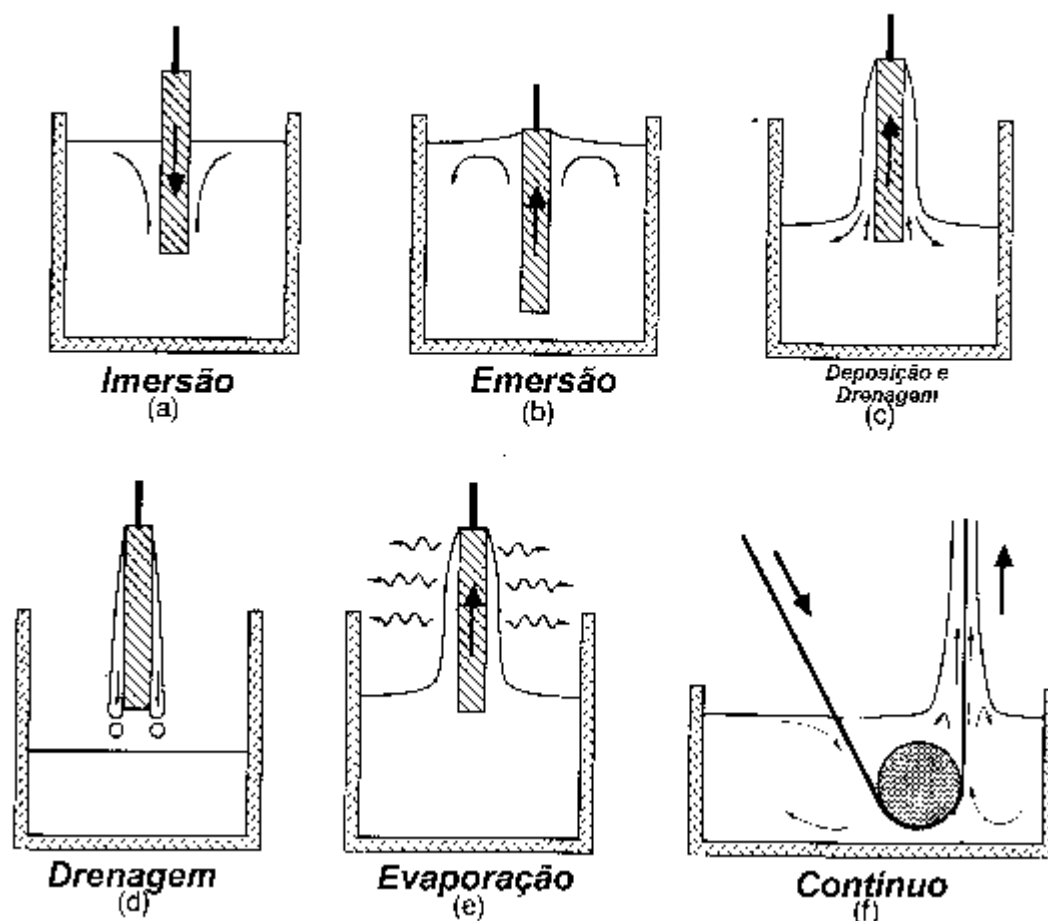


Figura 8 - Estágios durante a formação de filmes finos através da técnica “dip-coating” (a-e) e processo dip-coating contínuo (f). Imersão e emersão ocorrem seqüencialmente, enquanto os três últimos passos, deposição, drenagem e evaporação ocorrem simultaneamente. Figura 8(f) mostra o processo de forma contínua, eliminando emersão e deixando a drenagem de forma oculta. Adaptado da Ref. 55.

Vários fatores influem na espessura dos filmes como por exemplo a própria velocidade de emersão do substrato, concentração das soluções e número de camadas depositadas, além de outros fatores. Daí a importância de se ter um bom controle sobre os parâmetros de deposição.

Alguns estudos feitos em filmes de SnO_2 puro e dopados com flúor mostram que quanto maior a velocidade de emersão do substrato, maior é a

espessura dos filmes, da mesma forma que suspensões mais concentradas apresentam maior espessura que para suspensões menos concentradas para uma mesma velocidade de emersão^[59]. Intuitivamente, é fácil perceber que quanto maior o número de camadas depositadas sobre o substrato, maior é a espessura dos filmes.

A cristalinidade dos filmes também varia com o número de camadas depositadas. Estudos de difração de raios X mostraram que para um maior número de camadas, a cristalinidade aumenta a partir da vigésima camada. Um único depósito implica em filmes predominantemente amorfos^[1]. Com relação as propriedades elétricas, filmes preparados com uma única camada, em uma suspensão de alta concentração, tem um valor muito maior de resistência superficial quando comparado a um filme com a mesma espessura, mas preparado por múltiplos depósitos (multi-camadas), usando uma baixa concentração da suspensão^[1].