

APLICAÇÕES DO PROCESSO SOL-GEL NA ELABORAÇÃO DE CERÂMICAS A BASE DE SnO₂.

APPLICATION OF SOL-GEL PROCESS ON THE ELABORATION OF SnO₂ BASED CERAMICS.

Rui Tadeu Presecatan, Dileize Valeriano da Silva, Renato Satoshi Hiratsuka, Celso Val ntim Santilli, Sandra Helena Pulcinelli
Instituto de Química - UNESP
Caixa Postal 174 - 14800 Araraquara SP

ABSTRACTS

The electrical, optical and chemical peculiar properties of SnO₂ confers it-self some potencial application. The densification difficulty during sintering of SnO₂ compromises its elaboration by ceramic conventional process. In this work the preparation of SnO₂ ceramics by sol-gel process was investigated. Some parameters envolved on the colloidal stability, sol-gel transition and drying process were analysed. The obtained materials were characterized by rheological, x-ray diffraction, infra-red spectroscopy and pores size distribution measurements. The results show that a considerable densification during sintering at 400 and 600°C was obtained.

RESUMO

As propriedades elétricas, óticas e químicas peculiares ao SnO₂ conferem a este material inúmeras aplicações potenciais. No entanto, a dificuldade de densificação durante a sinterização do SnO₂ compromete sua elaboração por processos cerâmicos convencionais. Neste trabalho investigou-se a preparação de cerâmicas de SnO₂ a partir do processo sol-gel. Alguns parâmetros envolvidos na estabilidade coloidal, na transição sol-gel e no processo de secagem foram analisados. Os materiais obtidos foram caracterizados por medidas reológicas, difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho e distribuição de tamanho de poros. Os resultados obtidos evidenciam uma densificação considerável durante a sinterização das amostras a 400 e 600°C.

I. INTRODUÇÃO

O dióxido de estanho encontra aplicações potenciais na elaboração de resistores, sensores de gases, elementos de aquecimento transparentes à luz visível, eletrodos e cadinhos para fusão de vidro, camadas de passivação de componentes eletrônicos, dispositivos de eliminação de cargas estáticas, varistores e outras [1,2]. Esse amplo domínio de utilização do SnO₂ exige a habilidade de obtenção de corpos com diferentes formas geométricas e com propriedades mecânicas, físicas e químicas adequadas a cada tipo de aplicação, impondo em alguns casos o emprego de processos não convencionais de conformação. Por outro lado a elevada pressão de vapor do SnO₂ dificulta a densificação durante a sinterização comprometendo o controle rigoroso das características físicas, químicas e microestruturais [3].

Dentre os métodos não convencionais, o processo sol-gel apresenta grande versatilidade permitindo obter pós finos, corpos cerâmicos ou vítreos com "microestrutura" homogênea, que densificam em temperaturas de sinterização relativamente baixas [4]. A geleificação

pode ser conduzida de modo a produzir fibras contínuas, filmes finos e espessos, pós com partículas de morfologia controlada e corpos de formatos diversos [5].

Dependendo da natureza química do precursor o processo sol-gel pode ser dividido em dois grandes ramos: i) poliméricos, nos quais a gelatinização ocorre devido a reações de polimerização-condensação de compostos organometálicos ou de quelatos inicialmente em solução; ii) coloidais, onde há gelatinização de uma suspensão contendo partículas de dimensões coloidais (1 a 100 nm), a partir de um sol. A grande vantagem do processo sol-gel via coloidal é o baixo custo dos compostos empregados (hidróxidos ou sais metálicos) quando comparadas aos alcóxidos normalmente utilizadas na via polimérica.

Devido ao excesso de energia livre interfacial, as suspensões coloidais constituem sistemas termodinâmicos instáveis ou meta-estáveis. No primeiro caso, a colisão entre partículas causada pelo movimento browniano associada a forças de atração (Van der Waals, magnéticas, etc), causam a floculação e conseqüente decantação. Os sistemas meta-estáveis constituem, na realidade, suspensões peptizadas onde a intensidade das forças de repulsão é superior à de atração [6]. Nesse caso, pode ocorrer interações químicas ou físicas entre as partículas de modo a formar uma rede sólida tridimensional e infinita denominada gel. O envelhecimento do gel pode causar a expulsão do líquido entre as cadeias e diminuição da energia interfacial (sólido-líquido). Durante esse fenômeno, conhecido por sinérese, observa-se uma contração do gel e aumento das ligações químicas entre as cadeias poliméricas [7]. Desse modo, a concentração, o pH, a presença de eletrólitos, a temperatura, as condições de envelhecimento, são algumas das variáveis importantes que controlam o processo sol-gel via coloidal.

Em recente trabalho relatamos que a formação de geis a partir de suspensões coloidais de oxihidróxido de estanho é governada pela formação de pontes de hidrogênio entre as partículas do sol [8]. Neste trabalho estudou-se a possibilidade de obtenção de corpos monolíticos a partir de suspensões coloidais aquosas de óxi-hidróxido de estanho. Investigou-se o efeito da concentração do sol, da presença de íons residuais e do método de extração da água na estabilidade do sol e na formação do gel coloidal.

II. EXPERIMENTAL

II.1. Materiais

A metodologia de preparação de geis de oxi-hidróxido de estanho foi descrita em detalhes em trabalho precedente [8]. Vale lembrar que o precipitado obtido a pH = 11 pela adição de hidróxido de amônia a uma solução aquosa de SnCl_4 (1,0 N) foi separado em duas partes:

- Uma foi submetida a diálise prolongada com o objetivo de extrair os íons Cl^- e NH_4^+ remanescentes. O precipitado contido em recipientes semipermeáveis foi introduzido em um bôquer com 2 l de água tridestilada onde procedeu-se a diálise durante 20 dias. Inicialmente efetuou-se trocas de água a cada 12 horas durante 5 dias, posteriormente elas foram feitas a cada 24 horas, perfazendo um total de 50 litros de água de lavagem. A quantidade de íons Cl^- extraída após cada troca de água foi analisada pelo método de Mohr [9].
- A outra porção foi lavada com apenas 2 litros de água tridestilada e estocada durante 90 dias a 25°C. Durante esse período houve a perda de grande parte do amônia em solução, resultando na dimi-

nuição do pH inicial de 11 para 7. Esse procedimento permitiu avaliar a influência dos íons Cl^- e NH_4^+ na pepitização do precipitado.

A gelatinização do sol foi promovida pelo aumento de concentração da "suspensão" a partir da extração da água do sistema. Para tanto empregou-se dois procedimentos distintos: i) evaporação da água a 60°C por 3 horas; ii) O gel foi introduzido em um tubo de vidro fechado em uma das extremidades por uma membrana semi permeável. A imersão da extremidade contendo a membrana em álcool n-butílico anidro promoveu a desidratação do gel.

Após a gelatinização, o prosseguimento dos procedimentos acima levam à formação de corpos cerâmicos de geometria mais ou menos regular. Esses corpos foram secados a 110°C e sinterizados a 400 e 600°C por 30 minutos.

II.2. Caracterização dos Materiais

Informações sobre a natureza das ligações químicas e das fases cristalinas presentes nos materiais foram obtidas, respectivamente por espectroscopia vibracional na região do infravermelho utilizando um espectrômetro Perkin-Elmer, Modelo 456 e por difração de Raios-X com comprimento de ondas característico de emissão K_α do cobre.

As características reológicas do sol e do gel foram determinadas usando um viscosímetro de cilindros concêntricos (Rheotest-2). As curvas de tensão de cisalhamento versus velocidade de cisalhamento foram obtidas a 15°C para velocidades entre 5,6 e 4860cm^{-1} . A evolução da porosidade dos corpos obtidos após sinterização foi calculada a partir da análise das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K [10].

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

III.1. Formação do sol

A Figura 1 ilustra a efeito da concentração de estanho na estabilidade coloidal do material recém-precipitado. O ajuste de concentração de estanho em torno de 100 mM pela adição de água tridestilada (Fig. 1a), conduz, após 2 dias de repouso, à pepitização do precipitado. No entanto, o sistema é bastante instável, voltando a reagregar-se a partir do nono dia. No sistema contendo 50 mM de estanho (Fig. 1b) observa-se que o sistema permanece pepitizado durante o dobro do tempo. Esse comportamento resulta simplesmente da diminuição da probabilidade de colisão entre as partículas coloidais, devido ao movimento browniano, com a diminuição da concentração.

A influência da concentração de estanho na pepitização das amostras estocadas por 90 dias é mostrada na Figura 2. Verifica-se a pepitização de todo o precipitado somente para concentrações inferiores a 8,8 mM, valor bastante inferior ao observado no sistema fresco (Fig. 1). A principal diferença entre o precipitado fresco (pH = 11) e o envelhecido é a quantidade de NH_4^+ residual, sendo a concentração de íons Cl^- idênticas nos dois casos ($[\text{Cl}^-] = 0,2\text{M}$). Os resultados sugerem que a presença de NH_4^+ favorece a pepitização do precipitado.

A Figura 3 mostra a dependência da pepitização do precipitado com o número de trocas de água durante a diálise. Nota-se um aumento na quantidade de material em suspensão e uma diminuição do espalhamento de luz com o número de trocas de água. Durante esse processo

ocorre eliminação preferencial dos íons Cl^- em relação aos íons NH_4^+ . Isso foi constatado pelas medidas de pH (= 8,5) e da concentração de Cl^- ($> 10^{-5}\text{M}$) após 16ª troca de água.

Esse conjunto de resultados sugerem que a razão entre as quantidades residuais de Cl^- e NH_4^+ controlam a peptização do precipitado de oxi-hidróxido de estanho em água. O excesso de NH_4^+ favorece a formação de suspensões coloidais estáveis com concentrações relativamente elevadas durante a diálise ($[\text{Sn}] = 0,2\text{M}$).

III.2. Transformações sol + gel

Os geis foram obtidos pelo aumento da concentração do sol a partir da evaporação da água a 60°C ou pela desidratação com álcool n-butílico através de uma membrana semi-permeável. Neste estudo considerou-se apenas as amostras peptizadas a partir da diálise.

A Figura 4 mostra a dependência da tensão de cisalhamento com a velocidade de cisalhamento para as amostras contendo 0,011, 0,016, 0,022, 0,040 e 0,41 moles de estanho por litros de água. Os reogramas obtidos para as amostras com concentrações inferiores a 0,022 M são típicos de um fluido plástico. A viscosidade, calculada para a região de comportamento Newtoniano, e o ponto de escoamento, permanecem praticamente constante para concentrações entre 0,012 e 0,022M. Uma transição do escoamento plástico para pseudo-plástico é observada para concentrações superiores 0,022M.

Essa mudança no comportamento reológico pode resultar de um rápido aumento da quantidade "efetiva" de sólidos, devido a formação de uma rede tridimensional contínua de partículas interligadas, levando à formação do gel. O aprisionamento da água nos espaços vazios entre as cadeias causa o aumento drástico da viscosidade aparente durante a transição sol-gel. Assim sendo, pode-se afirmar que o aumento da concentração de estanho a valores superiores a 0,022M leva a formação de um gel. Essa transição mostrou-se análoga para os dois processos de extração de água estudados.

A medida que a água é extraída das redes do gel a viscosidade aumenta drasticamente, culminando na formação de corpos hidratados rígidos, semelhantes ao mostrado na Figura 5. A secagem controlada desses materiais permite obter corpos monolíticos de boa trabalhabilidade a verde.

III.3. Secagem e sinterização dos geis úmidos

Na Figura 6 estão representadas as curvas de distribuição de tamanho de poros para os corpos secos a 110°C e sinterizados a 400 e 600°C por 30 minutos. O material seco apresenta uma distribuição de tamanho de poros bastante estreita, o que caracteriza a homogeneidade da microestrutura resultante. A sinterização a 400 e 600°C causa uma diminuição considerável do volume total de poros, característico da densificação do compacto. O grande crescimento do tamanho médio de poros verificado após sinterização a 600°C sugere uma contribuição significativa de mecanismos de transporte não densificantes.

Compactos de SnO_2 obtidos por processos convencionais não densificam durante a sinterização a temperaturas inferiores a $1,00^\circ\text{C}$ [3]. Assim sendo, os resultados obtidos não podem ser explicados facilmente pelos modelos de sinterização desenvolvidos para materiais cristalinos, onde o transporte de matéria é atribuído à difusão, ao rearranjo estrutural ou evaporação-condensação. Os espectros de difração de raios-X apresentados na Figura 7 mostram a realidade, que o material seco a 110°C é amorfo; picos de difração ca

racterísticos do SnO_2 , aparecem somente após sinterização a 400°C . No entanto, os picos são difusos indicando que o material encontra-se mal cristalizado.

A análise dos espectros de infravermelho apresentados na figura 8 evidenciam as bandas típicas de vibração de grupos hidroxila ($3700 - 2500 \text{ cm}^{-1}$), de deformação da água (1600 cm^{-1}), das ligações metal-hidroxila ($1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$) e as três bandas de vibração das ligações metal-oxigênio ($700 - 300 \text{ cm}^{-1}$). A evolução dos espectros com a temperatura mostra que as bandas de vibração da água e dos grupos hidroxila desaparecem somente após tratamento a 400°C . Isso é acompanhado por uma perda de massa de 10% o que corresponde àquela prevista para a transformação: $\text{SnO}(\text{OH})_2 + \text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Assim sendo a densificação observada durante a sinterização pode ser atribuída em parte a transformações estruturais causadas pela desidratação. Porém, esse fenômeno não pode explicar o aumento de densidade observado para a amostra sinterizada a 600°C , uma vez que entre 400 e 600°C não verifica-se nenhuma perda de massa importante. A densificação observada pode ser causada por mecanismo de transporte por escoamento viscoso, normalmente observado em vidros e em materiais mal cristalizados [4]. O aumento da cristalinidade com as temperaturas de sinterização leva, aparentemente, à competição entre o escoamento viscoso e os mecanismos não densificantes observados no SnC_2 cristalino [3].

IV. CONCLUSÕES

A precipitação do precipitado de oxi-hidróxido de estanho em meio aquoso é governada pela presença dos íons Cl^- e NH_4^+ remanescentes. A extração dos íons Cl^- pela diálise favorece a estabilidade da suspensão coloidal. As medidas reológicas mostram que o aumento da concentração de estanho no sol promove a gelatinização. Corpos monolíticos de microestrutura homogênea são obtidos pela secagem controlada do gel. A densificação desses materiais durante a sinterização deve-se, provavelmente, ao escoamento viscoso.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos recursos financeiros concedidos pelo CNPq, FAPESP e FUNDUNESP.

REFERÊNCIA

1. H. Ogawa, A. Abe, M. Mishikawa and S. Hayakawa, J. Electrochem. Soc. - Sol. St. Sc. Tech. 128 (9), 2020 (1981).
2. Z.M. Jarzebski and J.P. Marton, J. Electrochem. Soc. - Rev. News 123 (7), 199C (1976).
3. J.A. Varela, E. Longo, N. Barelli, A.S. Tanaka, W.A. Marino, Cerâmica, S.P. 31 (191), 241 (1985).
4. F. Orgaz-Orgaz, J. Non-Cryst. Solids 100, 115 (1988).
5. S. Sakka, Sol-Gel Fibers and Coating Films in "Sol-Gel Science and Technology" M.A. Aegerter, M. Jafelicci, D.A. Souza, E.D. Zanotto, Ed.; World Scientific Singapore, 346-374 (1989).
6. H. Hogg, "Advances in Ceramics vol. 21: Ceramic Powder Science" Ed. Amer. Cer. Soc. 467-481 (1987).
7. G.W. Scherer, J. Non-Cryst. Solids 100, 77 (1988).
8. R.S. Hiratsuka, S.H. Pulcinelli and C.V. Santilli, Non-Cryst. Solids, aceito para publicação (1989).
9. J. Basset, R.C. Denney, G.H. Jeffery; J. Mendham, "Vogel-Análise Inorgânica Quantitativa" Ed. Guanabara Dois S.A. R.J. (1981).

10. C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, "Aplicações de Fenômenos de Adsorção e dessorção de Gases na Caracterização da textura de Materiais Cerâmicos", Anais do 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau-SC. (1990).

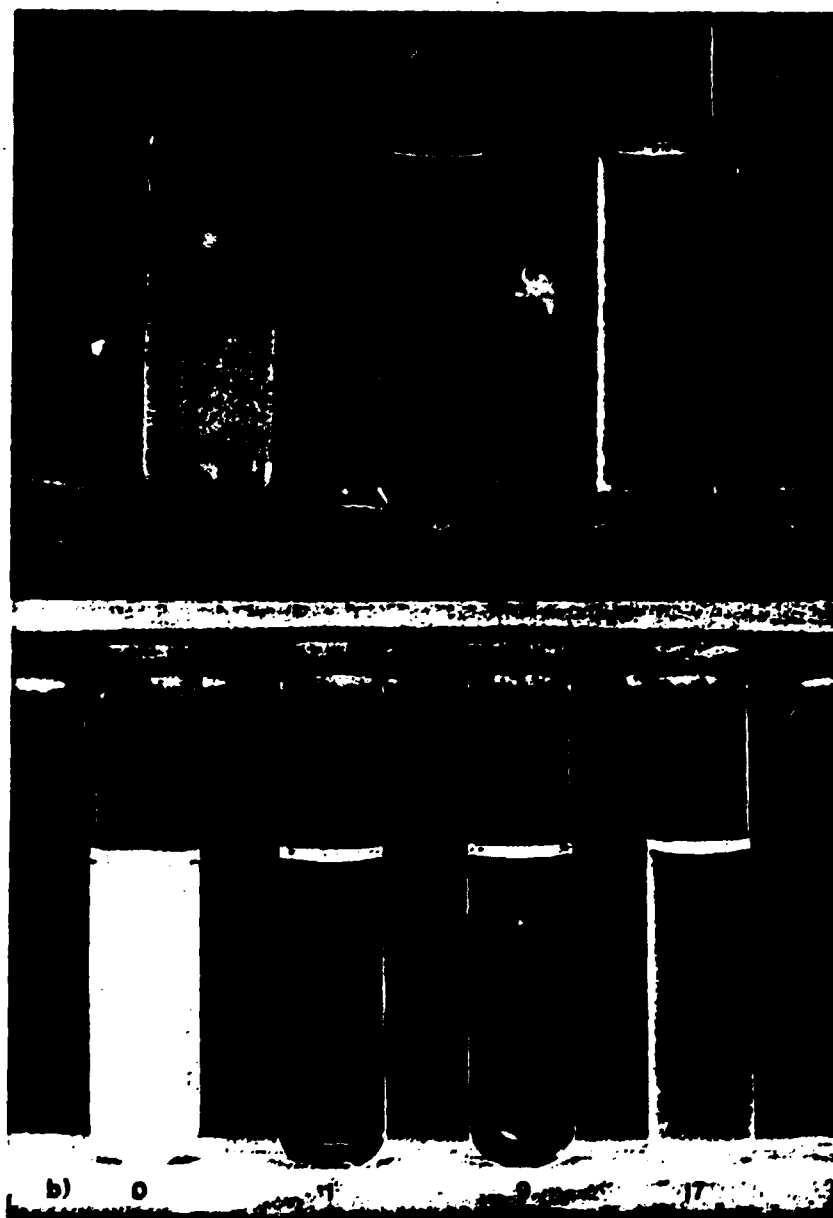


Figura 1. Pepitização do precipitado fresco com o decorrer do tempo, em dias (indicado sobre os recipientes) para duas concentrações distintas:
a) $[Sn] = 100 \text{ mM}$, b) $[Sn] = 50 \text{ mM}$



Figura 2. Pepitização das amostras envelhecidas para as concentrações de estanho indicadas (em mM).

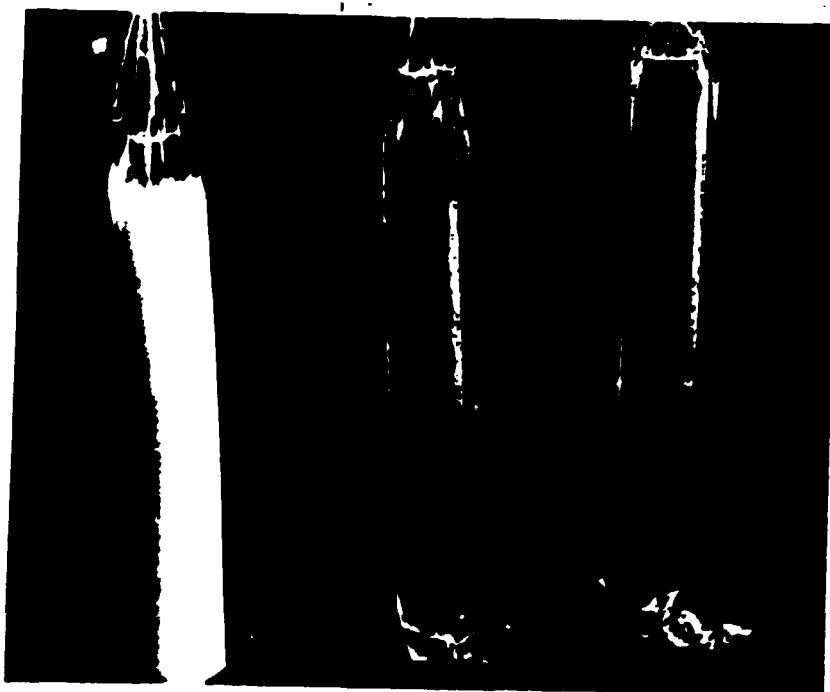


Figura 3. Efeito da eliminação de Cl^- e NH_4^+ através da diálise na pepitização do precipitado.

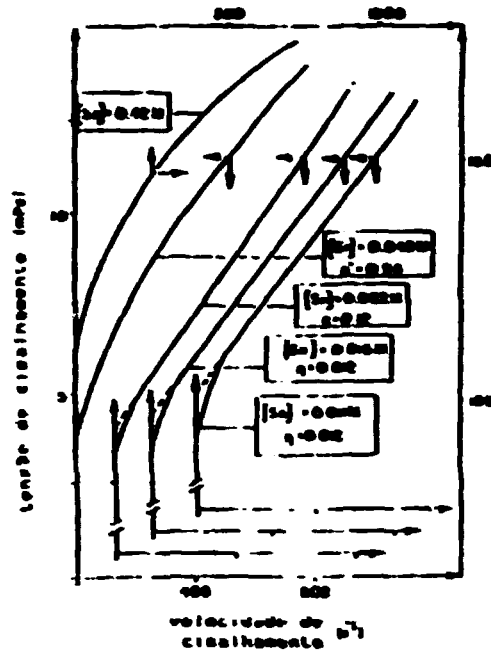


Figura 4. Reogramas das amostras dialisadas tratadas a 60°C por 3 horas contendo diferentes concentrações de estanho.



Figura 5. Corpo conformado obtido após extensiva extração da água com álcool n-butílico.

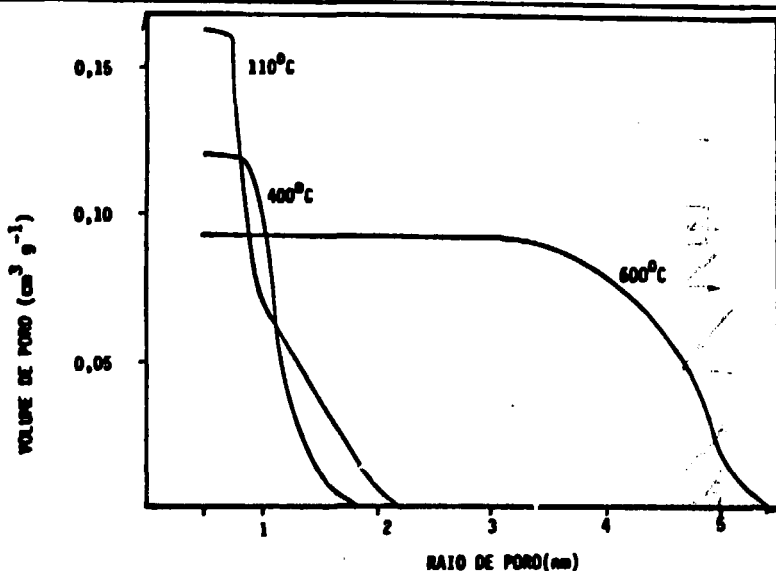


Figura 6. Distribuição volumétrica de tamanho de poros para os corpos tratados a 110°C, 400°C e 600°C.

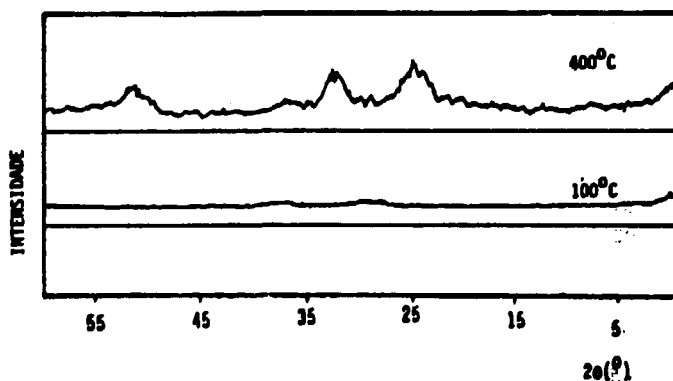


Figura 7. Difratogramas de raios-X dos corpos secos a 110°C e sinterizada a 400°C.

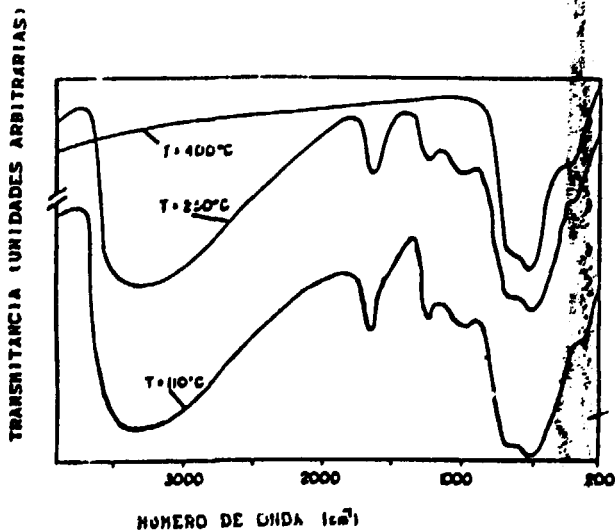


Figura 8. Espectros de infravermelho obtidos para as amostras tratadas termicamente a 110°C, 250°C e 400°C por 3 horas.