

SOL-GEL: UN NUEVO CAMINO HACIA EL VIDRIO (O COMO OBTENER MATERIALES SINGULARES A TRAVES DE LA QUIMICA)⁽¹⁾

A. DURAN

Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C. Arganda del Rey (Madrid).

RESUMEN

La ciencia del vidrio se encuentra actualmente en un estado de actividad y expansión sin precedentes. El salto tecnológico que ha situado al vidrio entre los materiales del futuro está soportado por las nuevas tecnologías de transformación del mismo: tratamientos superficiales y producción de fibras. Sólo se esperan nuevas composiciones para productos muy especiales en el campo de las comunicaciones, electrónica, tecnología del espacio y aplicaciones biológicas.

Los intentos de producir vidrios por otras vías han hecho posible el otro gran avance en este campo: el proceso sol-gel. Estos procesos, aunque caros, permiten obtener materiales purísimos y muy homogéneos y composiciones imposibles de preparar por medios convencionales de fusión.

En este trabajo se realiza una revisión sobre la tecnología sol-gel y sus posibilidades futuras.

En primer lugar se describen la química y tecnología del proceso, analizando sus principales ventajas, tanto en lo que respecta a la producción como a la novedad de los productos. Posteriormente se revisan los tipos de materiales y productos obtenidos por sol-gel: vidrios en masa, recubrimientos vítreos, fibras, sistemas particulados y silicatos modificados orgánicamente. Finalmente se avanzan algunas tendencias y perspectivas de investigación y desarrollo sobre el tema.

Sol-gel: a new way towards glass (or how to prepare singular materials through chemistry)

The science of glass is at present in a state of great activity and expansion. The technological jump that has placed glass among the materials of the future is supported by its new technologies of transformation: surface treatments and production of fibres. New compositions are expected only for very special products in the fields of communications, electronics, space technology and biological applications.

The attempts to produce glasses by other ways have made possible the other great advance in this field: the sol-gel process. Although expensive, these processes allow to obtain very pure and homogeneous materials as well as compositions that are impossible to prepare by conventional melting.

This paper comprises a review of the sol-gel process and its future possibilities. The chemistry and technology of the process are described, analyzing its main advantages, both with respect to production as to novelty of products. This is followed by a revision of the types of materials and products obtained by sol-gel: bulk glass, glass coatings, fibres, particulated systems and organically modified silicates. Finally, an advance of tendencies and perspectives of research and development on this subject is given.

Sol-gel: Une nouvelle de production du verre: (ou comme on peut d'obtenir des matériaux singuliers à partir de la chimie.)

La science du verre connaît à l'heure actuelle une activité et un essor sans précédents. Le bond technologique qui a placé le verre parmi les matériaux d'avenir est dû à ses nouvelles techniques de transformation: traitements superficiels et production de fibres. Il promet de nouvelles compositions pour des produits très spéciaux dans les domaines des communications, de l'électronique, de la technologie spatiale et des applications biologiques.

Les tentatives de production de verres par d'autres voies ont rendu possible l'autre grand progrès de ce secteur: le procédé sol-gel. Quoique cher, ce procédé permet d'obtenir des matériaux très homogènes d'une extrême pureté et des compositions impossibles à préparer par les moyens classiques de fusion.

Le présent travail étudie la technique sol-gel et ses futures possibilités.

En premier lieu, l'auteur décrit la chimie et la technologie du procédé en analysant les principaux avantages pour ce qui a trait tant à la nouveauté des produits. On passe ensuite en revue les types de matériaux et de produits obtenus par sol-gel: verres massives modifiés organiquement. On signale enfin quelques tendances et perspectives de recherche et de progrès en cette matière.

Sol-Gel: ein neuer Weg der Glasherstellung (oder wie kann man chemisch merkwürdige Materialien präparieren)

Die Glasforschung befindet sich z.Zt. in einer Phase beispielloser Intensität und Ausweitung. Die rasante technologische Entwicklung, die Glas in den Bereich der zukunftssträchtigen Werkstoffe einbezogen hat, wird von den neuen technischen Verfahren der Glasverarbeitung getragen insbesondere den neuen Methoden der Oberflächenbehandlung und Herstellung von Glasfasern. Neue Zusammensetzungen sind in der Tat nur noch bei hochspezialisierten Glaserzeugnissen im Bereich des Fernmeldewesens, der Elektronik, Raumfahrttechnologie und der biologischen Anwendungen zu erwarten.

Die auf die Herstellung von Glas durch andere Verfahren ausgerichteten Versuche haben eine überaus wichtige Innovation auf diesem Gebiet gezeitigt: den Sol-Gel-Prozess. Dieses wenn auch kostspielige Verfahren gestattet die Gewinnung eines hochreinen und sehr homogenen Werkstoffes sowie Zusammensetzungen, die mit den üblichen Schmelzverfahren nicht zu erzielen sind.

Die Verfasserin gibt einen Gesamtüberblick über die Sol-Gel Technologie und die von ihr eröffneten Zukunftsmöglichkeiten.

Einleitend werden Chemie und Technologie des Prozesses und seine Hauptvorteile sowohl hinsichtlich der Produktion als auch der neuen Erzeugnisse beschrieben. Anschließend wird auf die nach dem Sol-Gel Verfahren erhaltenen Arten von Werkstoffarten und Erzeugnissen eingegangen: Glasmasse, glasartige Überzüge, Fasern, Partikelsysteme und organisch modifizierte Silikate. Zum Schluß werden einige Forschungs- und Entwicklungstrends und —perspektiven auf diesem Gebiet aufgezeigt.

(1) Original recibido el 6 de febrero de 1986.

1. INTRODUCCION

La ciencia y tecnología del vidrio se encuentran actualmente en un estado de actividad y expansión sin precedentes.

El vidrio es hoy reconocido como una condición de la materia que va mucho más allá del dominio de composiciones para el cual se utilizaba el término clásicamente. Metales y sustancias orgánicas, conductores y semiconductores son productos vítreos de significación económica importante. Esto refleja el hecho de que esencialmente cualquier sustancia puede obtenerse como vidrio o bien aumentando suficientemente la velocidad de enfriamiento desde el fundido, o bien a partir de otros métodos como la deposición en fase de vapor o la ruta química. En este contexto, cada vez más actividades en la ciencia y tecnología del vidrio se desplazan desde la tradicional industria vidriera hacia las industrias de la electrónica, comunicación y energía, y hacia otros usuarios del vidrio.

La gran mayoría de los productos vítreos se incluyen en cuatro áreas fundamentales: vidrio plano, vidrio óptico, fibra y vidrio hueco y en diversos dominios de aplicación: industria de la construcción, transporte, óptica, envases y vajillas, comunicaciones, energía solar, electricidad, electrónica, etcétera.

En la *industria de la construcción*, los nuevos desarrollos tienden a aumentar el confort, seguridad y bajos costos, lo cual implica mejor aislamiento térmico y mayor vida útil de los edificios.

En el *transporte*, una vez alcanzado un nivel aceptable de seguridad, la industria automotriz busca la reducción de peso que conducirá a la producción de vidrios livianos laminados de alta resistencia mecánica.

En el campo de la *óptica*, el desarrollo de nuevos dispositivos ópticos está estrechamente relacionado con el desarrollo en el diseño y fabricación de recubrimientos ópticos de alta calidad.

En *envases y vajillas*, los envases deberán ser cada vez más livianos, con resistencia mecánica suficiente para el transporte, manteniendo sus cualidades estéticas y de protección del contenido.

En *comunicaciones*, la rápida saturación de los canales de microondas y de los clásicos cables coaxiales de cobre han convertido a las guías de onda ópticas en el medio más moderno de transporte de información. Las fibras de vidrio ultrapuras han demostrado su superioridad sobre cualquier otro material y la investigación se concentra sobre su integración en poderosos sistemas de comunicación.

En el desarrollo de la *energía solar*, el hecho de que el vidrio sea transparente a la mayor parte del espectro solar y opaco al IR lo convierte en un material ideal para diversos colectores solares.

Si se analiza la historia de la tecnología vidriera se encuentra en el siglo XIX el comienzo real del estudio de este material y de sus propiedades en forma sistemática; comienzo propiciado por los grandes avances de la óptica, motor constante de la investigación vidriera, y por la revolución industrial que significan los procesos de producción en gran escala. Desde entonces, el desarrollo ha sido constante pero bastante lento. Los esfuerzos de investigación sobre nuevas composiciones y estudios de estructura y propiedades no han significado un avance

tecnológico cualitativo en la producción a gran escala: estamos usando y usaremos en el futuro los vidrios sílico-calco-sódicos conocidos desde la antigüedad. El salto tecnológico que ha situado al vidrio entre los materiales del futuro está soportado por los nuevos procesos de fabricación y transformación del mismo: producción de fibras y tratamientos superficiales (recubrimientos, templado, laminado, etc).

Se espera la aparición de nuevos vidrios para productos muy especiales en el campo de las comunicaciones, electrónica, tecnología del espacio y aplicaciones biomédicas (fluoruros, oxinitruros, sialones).

Por otro lado, durante dos mil años el vidrio se ha hecho más o menos por el mismo procedimiento: fusión de los productos de partida, afinado y trabajado. Los intentos de producir vidrios por otras rutas han hecho posible el otro salto cualitativo en la ciencia y tecnología vidrieras: el proceso sol-gel. Estos nuevos procesos químicos de producción de vidrio son usados cada vez más para productos de alto valor agregado como dispositivos ópticos, recubrimientos especiales y fibras ópticas. Estos procesos, aunque caros, permiten obtener materiales purísimos y muy homogéneos y composiciones imposibles de preparar por medios convencionales de fusión.

En la actualidad, más del 80 por 100 de los recursos de I+D en vidrios se dedican al estudio de estas áreas, lo cual da idea de la magnitud de estos «saltos cualitativos».

2. RECUBRIMIENTOS

Entre los tratamientos superficiales el lugar fundamental es ocupado por los recubrimientos o películas delgadas.

Los vidrios recubiertos con óxidos metálicos u otros materiales adquieren propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas o químicas específicas y tienen múltiples aplicaciones prácticas (1). Las películas delgadas se utilizan en vidrios ópticos desde hace muchos años. Sin embargo, su utilidad industrial a gran escala es reciente y actualmente se producen vidrios recubiertos de dimensiones entre unos pocos centímetros y 3 metros, en instalaciones especializadas o en línea.

Las técnicas de deposición incluyen métodos físicos en vacío (PVD), deposición química en estado de vapor (CVD) y pirólisis por descomposición térmica o reacción a temperatura ambiente. La técnica de deposición tiene un efecto considerable sobre el material final y sus propiedades.

El espesor de los recubrimientos puede estar entre algunas decenas de nm a algunas μm y la profundidad de las alteraciones producidas varía entre unas pocas capas atómicas hasta decenas de nm.

La mayoría de las aplicaciones a gran escala utilizan recubrimientos monocapa, pero se pueden mejorar las propiedades con multicapas de óxido-óxido, óxido-metal o asociaciones variadas de metales, óxidos, nitruros y otros materiales. En estos casos, el control de los espesores de capa es muy crítico.

La producción de películas delgadas requiere un conocimiento profundo de la estructura y propiedades del recubrimiento, del sustrato y de la región de borde. La gran diversidad de técnicas de microscopía electrónica (MEB, MET, microsonda, KeveX, ESCA, SIMMS,

Auger, METAR) y espectroscópicas (RMN, EPR, RBS, DRX, UV-VIS-IR) actuales permiten el estudio detallado de los recubrimientos y de cualquier tipo de transformación vítrea.

Para las aplicaciones prácticas se deben determinar varias propiedades significativas: espesor, transmisión y reflexión en el UV-VIS e IR, conductividad eléctrica en función de la temperatura, emisividad, resistencia a la abrasión, resistencia a la intemperie y reactividad con gases.

Entre los productos más característicos de cada técnica destacan:

Deposición a partir de soluciones a temperatura ambiente: recubrimientos metálicos (Sn, Cu, Ag, Au, Co, Ni, etc.), vidrios semirreflectantes, reflectantes y vidrios de color.

CVD y pirólisis: recubrimientos de óxidos (TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3), sulfuros, nitruros, etc., vidrios reflectantes, coloreados, dispositivos calefactores, electrodos, células solares, protección de envases, etcétera.

PVD- Deposición en vacío: la posibilidad de depositar gran cantidad de materiales, así como la de controlar rigurosamente el espesor y las propiedades ópticas de los materiales recubiertos han permitido un desarrollo espectacular de productos muy diversos como elementos ópticos (filtros mono y multicapa, interfenciales, espejos fríos), reflectantes y antirreflectantes de energía solar, aplicaciones tribológicas, recubrimientos de herramientas, réplicas para microscopía, células solares, etcétera.

3. FIBRAS OPTICAS

La óptica de fibras es una rama relativamente nueva de la óptica que estudia la transferencia de energía luminosa a través de canales transparentes o fibras por medio de reflexiones múltiples en las paredes del canal (2).

Una fibra o conjunto de fibras se puede utilizar para:

1) Transportar la luz a lo largo de ejes flexibles que permiten la iluminación y visión de regiones inaccesibles a la observación directa.

2) Modificar el perfil de una superficie de imagen.

3) Recibir y transportar la luz bajo grandes ángulos ($\text{AN} \approx 1$) con un alto rendimiento fotométrico.

4) Funcionar como una guía activa o pasiva como en el caso de fibras centelleantes o láseres.

5) Propagar y/o acoplar entre fibras adyacentes la energía bajo la forma de modos discretos de guías de onda.

Las fibras ópticas agrupadas en haces constituyen la óptica de fibras. Si las fibras se asocian al azar, el haz será un transmisor de luz, pero si las fibras se asocian exacta y coherentemente y se aíslan ópticamente, el haz será capaz de transmitir una imagen punto por punto.

Entre las aplicaciones se pueden distinguir las aplicaciones médicas (cirugía, cauterización, diagnósticos IR, tomografía interna, técnicas de imagen: endoscopías, gastroscopías, etc.), medidas de corrientes de alta tensión, metrología, procesos láser, sensores (temperatura, presión, tensiones, etc.), óptica no lineal, condificación y descodificación, centelleadores, etcétera.

Sin embargo, la aplicación más importante se encuen-

tra en el área de las telecomunicaciones. La saturación de los canales de microondas por el desarrollo de la red de TV e informática se resuelve utilizando frecuencias cada vez más elevadas que permiten llevar un número mayor de información por conductor. Los sistemas de gran capacidad funcionan entre 10^9 y 10^{12} Hz con guías de once milimétricas, y es necesario pasar a $\nu \sim 10^{15}$ Hz, o sea en el dominio de la luz. Los problemas que se plantean son la fuente de luz y la transmisión de la luz. El láser aporta la solución al primer problema y el empleo de fibras ópticas es la solución óptima al segundo siempre que se mejore la transparencia de las mismas, disminuyendo al mínimo la atenuación. En 1971 se producían fibras de SiO_2 con un coeficiente de atenuación de 20dB/km. Actualmente este valor se ha reducido hasta 2dB/km a 800 nm y 0.2 dB/km a 1550 nm (3).

4. SOL-GEL

Paralelamente a la I+D sobre recubrimientos, fibras y nuevos materiales vítreos, hace poco más de cinco años cobró gran intensidad la investigación sistemática sobre obtención de vidrios a partir de suspensiones coloidales de sílice, o bien mediante hidrólisis y polimerización de compuestos metalorgánicos, conocido genéricamente como *procedimiento sol-gel*.

El punto de partida más simple para un análisis crítico de este proceso es un estudio estadístico de la literatura sobre sol-gel (alrededor de 350 publicaciones y patentes), que muestra un incremento enorme al final de los años '70.

La primera síntesis sol-gel apareció publicada en 1846 (4) y presenta la descomposición de ésteres ácidos silícicos en presencia de agua, y la regeneración del alcohol y ácido silícico para producir un gel. Los recubrimientos sol-gel por inmersión se mencionan en una patente en 1939 (5) y se siguen aportando películas de óxidos simples hasta los '60. Alrededor de 1970 se publica la síntesis por sol-gel de óxidos multicomponentes definidos y a partir de este punto se suceden una avalancha de publicaciones. Como resultado, en 1981 se organiza en Padua el 1^{er} Seminario Internacional sobre «Vidrios y vitrocerámicos preparados por sol-gel», sigue el 2.^o en Würzburg en 1983 y el 3.^o en Montpellier en 1985.

Las ventajas del procedimiento sol-gel se encuentran generalmente en la química básica, en el proceso práctico y en la posibilidad de obtener vidrios y sólidos amorfos singulares (6). Por singular entendemos materiales con propiedades muy superiores a las que se pueden obtener por métodos convencionales, con composiciones químicas fuera del intervalo normal de formación de vidrio o con estructuras o microestructuras muy diferentes de las encontradas normalmente.

Si se comienza por la química del proceso, la principal ventaja consiste en que pueden producirse casi todos los óxidos multicomponentes con estequiometría bien definida, incluyendo elementos dopantes.

El proceso puede llevarse a cabo por dos vías diferentes (fig. 1). En la primera se parte de sílice coloidal, que sola o mezclada con iones Al^{3+} , alcalinos y/o alcalinotérreos, forma un sol. Seguidamente éste se desestabiliza por adición de un electrolito y forma un gel que se deseca lentamente, calentándose después a temperaturas próximas a 1.000°C hasta la formación de vidrio.

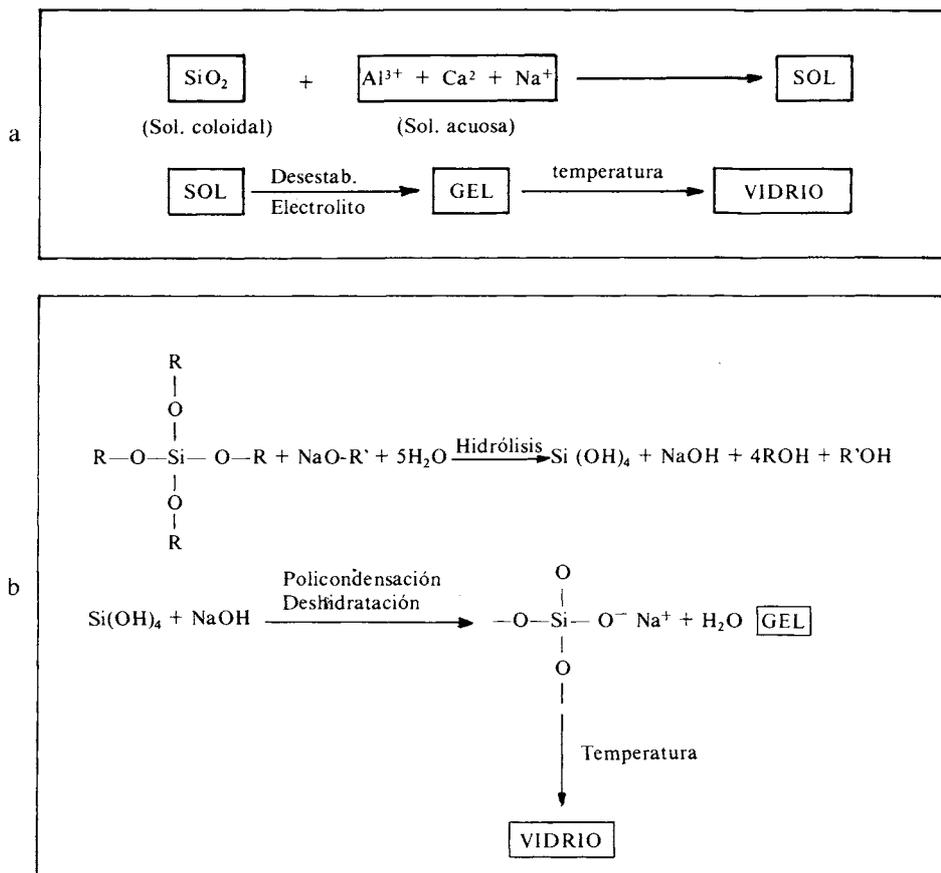


Fig. 1.—Proceso Sol-Gel.

El segundo método es el más generalmente utilizado. Se parte de derivados metalorgánicos en solución alcohólica que después de mezclados se someten a una hidrólisis seguida de una polimerización por condensación que conduce a la formación de un gel. En la reacción entre los alcóxidos, en la primera etapa de síntesis, se forman complejos homopolares o hetepolares; en la mayoría de los casos los enlaces requeridos existen ya en la solución.

La hidrólisis y la policondensación completan la descomposición química y la red hasta que se forma el óxido.

Los pasos esenciales se ejemplifican en la síntesis de una espinela fig. 2 (6).

Reacción de varios alcóxidos metálicos o no metálicos: los grupos OR aseguran la solubilidad.

Hidrólisis: sustitución parcial de grupos OR por gru-

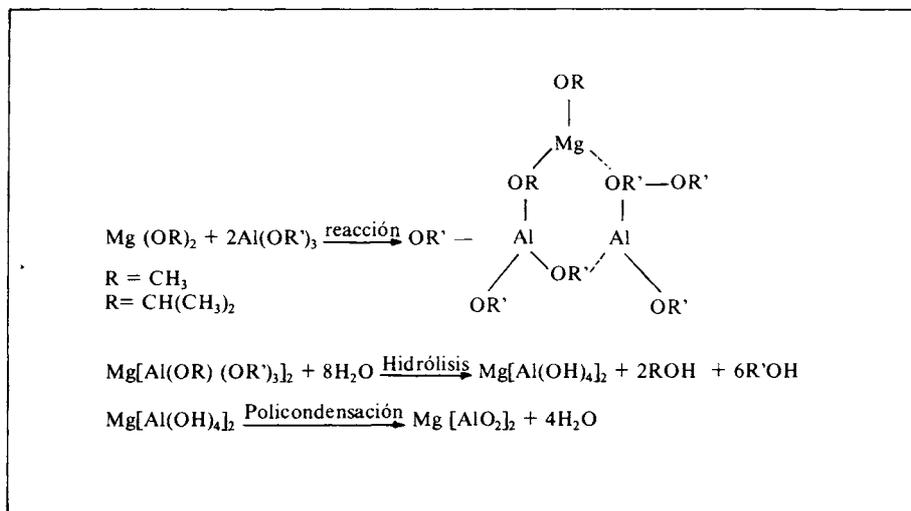


Figura 2

pos OH, que induce la reacción de condensación en cadenas e incluso polímeros con enlaces cruzados tridimensionales.

Policondensación: eliminación de los grupos OR y OH y transición al estado de óxido.

Los pasos cambian de uno en otro y proceden simultáneamente; la extensión de las reacciones y el proceso de gelificación, que influyen sobre la estructura, diámetro y volumen de los poros del gel (de 10 a 1000 Å y más) son función de muchos factores como: pH y relación H₂O/alcóxido, que determinan las formas intermedias durante la hidrólisis; naturaleza química de los alcóxidos (complejidad molecular, tamaño del grupo OR, polaridad de los enlaces C-O) que influye en los pasos de hidrólisis y condensación, tipo de catalizador, tipo de solvente, temperatura, tiempo, atmósfera y otros (7-10).

En la fig. 3 (11) se resumen las posibilidades de una síntesis por el método sol-gel. Diferentes variantes son posibles en función de la elección de los reactivos (una o varias soluciones que contengan elementos que actúen como formadores de gel, uno de los compuestos es un sólido y/o reacciona durante la formación del gel, etc.), del método (A vertido sobre B ó B sobre A), de la cinética de hidrólisis (rápida, lenta, con reacciones simultáneas o no), y finalmente del método de procesamiento y sinterización. Se pueden obtener por esta vía recubrimientos, fibras, geles y vidrios monolíticos y polvos cerámicos. La cantidad de agua utilizada en la hidrólisis (1-50 moles/-

mol alcóxido) juega un papel muy importante en la estructura final del producto y en el tamaño de partícula obtenido: con relaciones H₂O/alcóxido menores que la estequiometría se preparan fibras, con exceso de agua (10-50 moles/mol alcóxido) se obtienen vidrios monolíticos o polvos muy finos, mientras que los recubrimientos suelen producirse con cantidades de H₂O cercanas a la necesaria para completar la hidrólisis (12, 13).

Así, la formación de vidrios por policondensación permite la introducción de variaciones estructurales en la red polimérica sin alteraciones de composición. Estas variaciones se introducen mediante reacciones controladas de hidrólisis y polimerización de los alcóxidos metálicos. La formación de vidrio por fusión no permite una variación significativa de los parámetros de red sin cambios composicionales.

Un hecho importante es que la red de óxidos comienza a formarse a temperatura ambiente, en solución. Esto conduce a compuestos multicomponentes de estequiometría perfectamente definida, incluyendo dopantes, y homogéneos hasta el dominio molecular. El control de la estructura a estos niveles es un nuevo desarrollo que permite predecir la producción de vidrios y vitrocerámicos con microestructuras singulares (14,15).

La química del proceso ha probado ser extremadamente flexible, extendiéndose más allá de los óxidos, hacia los sulfuros y oxinitruros. En estos casos la hidrólisis se reemplaza por sulfólisis y ammonólisis (16).

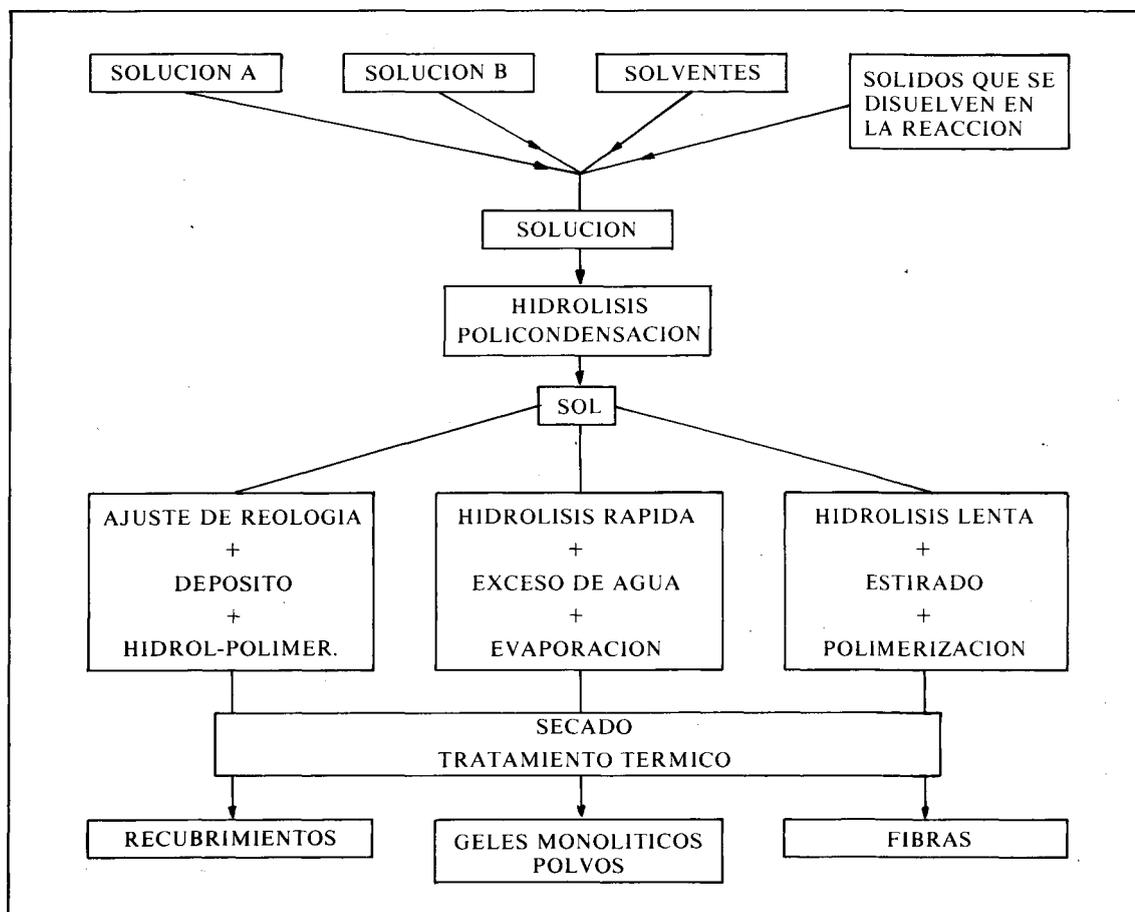


Figura 3

En cuanto a la tecnología del proceso, el punto más importante reside en la reducción drástica de la temperatura de síntesis. Por la «ruta del gel» es posible obtener como materiales vítreos composiciones que requieren temperaturas muy altas de fusión y afinado, o composiciones químicas para las cuales se deben utilizar velocidades de enfriamiento muy altas para evitar la cristalización. Esto abre la posibilidad de preparar vidrios refractarios de alta homogeneidad y pureza y de evitar la separación de fases o cristalización (17). Este proceso parece por ej. el único capaz de producir preformas para fibras ópticas de vidrios de fluoruro sin cristalizaciones.

La investigación sobre el proceso sol-gel comenzó como un intento de producir vidrio por un nuevo camino. Sin embargo esta técnica puede ofrecer caminos alternativos en algunos casos, además de la mera obtención de un vidrio. Antes de la sinterización completa, el gel desecado es un óxido no cristalino de porosidad y superficie específica muy altas y puede ser utilizado como soporte de catalizadores metálicos (18). Una vez que se controle efectivamente la porosidad, el uso de geles como filtros para aplicaciones biológicas o biomédicas será inmediato.

Los vidrios altamente homogéneos producidos a partir de geles contienen una cantidad apreciable de grupos OH que bajan la viscosidad y actúan como mineralizadores, de modo que pueden ser desvitrificados a productos cerámicos por cristalización controlada, resultando en general cristales pequeños.

La producción de polvos cerámicos de extremada pureza, perfecta estequiometría, partículas esféricas muy finas ($\sim 1 \mu\text{m}$) y con una distribución estrecha de tamaños, constituye una ventaja apreciable para la sinterización de piezas moldeadas a temperaturas más bajas (10).

En la tabla I se pueden ver algunos ejemplos de sólidos no cristalinos singulares obtenidos por sol-gel (14).

Esta suma de ventajas del proceso sol-gel justifica el título alternativo de este trabajo: «Cómo obtener materiales singulares a través de la química». A partir de estos procesos químicos se pueden producir mejores vidrios, mejores vitrocerámicos, mejores recubrimientos, mejores productos moldeados, posiblemente mejores fibras. Aquí *mejor* significa mejor definido, también en el sentido estequiométrico, más homogéneo, más puro, más controlado, en una palabra «hecho a medida».

A continuación se realiza una revisión sobre los productos obtenidos por vía sol-gel, haciendo especial referencia a recubrimientos y fibras, productos que parecen tener un futuro promisorio.

4.1. Vidrios monolíticos

La preparación de vidrios en masa a bajas temperaturas es un tema de gran interés. Sin embargo, la producción de grandes trozos de vidrios por la técnica de alcóxidos metálicos no es una tarea fácil debido a la gran contracción volumétrica y a la disipación de grandes cantidades de productos volátiles durante las transiciones sol-gel y gel-vidrio. A lo largo del proceso de formación de vidrio aparecen grietas, fracturas, hinchamientos y espumados, y se requieren tiempos muy largos de secado para evitar estos problemas. Estas dificultades han sido parcialmente resueltas utilizando sílices coloidales como

TABLA I

SOLIDOS NO CRISTALINOS SINGULARES OBTENIDOS POR SOL GEL

Tipo	Ejemplos
Extensión de los límites de formación de vidrio.	$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$; $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$; $\text{SiO}_2\text{-MnO}_m$
Inhibición de separ. de fases	$\text{SiO}_2\text{-SrO}$; $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$; $\text{SiO}_2\text{-Ti}_2$
Superación de problemas de altas viscosidades y temper	$\text{SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$; $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$; $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
Oxidos no cristalinos de alta porosidad y superf. específica	SiO_2 ; $\text{SrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; Al_2O_3
Silicatos modificados orgánico.	Organo-polisiloxanos
Distribución uniforme de una fase menor.	Materiales difásicos
Materiales compuestos de óxidos impregnados con polímeros	PMMA en SiO_2 con CSI (Sólidos trifásicos)
Geles que conducen electrónicamente	V_2O_5

productos de partida (19, 20). Asimismo existen interesantes resultados sobre la acción de aditivos químicos de control de secado (por ej. formamida) que permiten la obtención de grandes geles secos monolíticos en forma rápida y rutinaria (21). Las composiciones estudiadas incluyen silicatos con alcalinos, alcalinos térreos y metales de transición, así como con distintas concentraciones de Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 .

La mayor parte de los autores que trabajan en este tema se han dedicado a la obtención de preformas para estirar fibras ópticas y actualmente se producen, por la técnica de alcóxidos metálicos, varillas de hasta 30 cm de largo por 5-10 mm de diámetro (22).

4.2. Recubrimientos

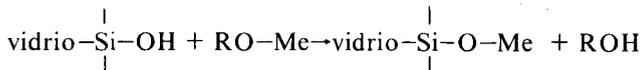
Los primeros productos industriales basados en el proceso sol-gel fueron los recubrimientos de óxidos simples y en este campo se está dando el impulso más intenso en la síntesis de óxidos multicomponentes, con el fin de mejorar y modificar las propiedades de distintos sustratos.

La aplicación de películas delgadas por procesos sol-gel se realiza principalmente por inmersión, aunque también existen procesos de centrifugado, bajado y pulverización. En la técnica de inmersión la pieza a recubrir se extrae de la solución en condiciones estacionarias de modo que se forme sobre el sustrato una capa de espesor uniforme; esta película se solidifica posteriormente sobre el vidrio por reacción en una atmósfera apropiada entre 400° y 500°C (23). El espesor de la capa puede ajustarse con precisión, dentro de límites amplios, controlando la concentración de la solución, su viscosidad y la velocidad de extracción. En una sola aplicación se pueden obtener espesores entre 50 nm y $1 \mu\text{m}$, dependiendo del producto depositado. Un espesor pequeño es usualmente ventajoso para películas de actividad electrónica mientras que es

una desventaja para recubrimientos protectores. Se pueden obtener películas más gruesas aumentando el número de aplicaciones.

El equipo utilizado es más simple que los usados en PVD, CVD y pulverización pirolítica y la aplicación de películas de óxidos multicomponentes de naturaleza complicada encuentra su mejor solución en este método. Las propiedades más sobresalientes del mismo son:

- Las temperaturas requeridas no influyen sobre el sustrato química ni mecánicamente.
- La adherencia de la película al vidrio es buena y se atribuye a la reacción con los grupos Si-OH de la superficie para formar enlaces por puentes de oxígeno, Si-O-Me:



- Estabilidad química y térmica.
- Propiedades ópticas ajustables. Estabilidad frente a la radiación.
- Resistencia a la abrasión.
- Economía del proceso para formas simples. Es necesario sin embargo un control riguroso de las reacciones de solidificación a través de las variaciones del índice de refracción y del espesor de la capa.

En la tabla II se presentan ejemplos de aplicaciones presentes y futuras de la técnica de inmersión (24).

Hay múltiples investigaciones enfocadas a modificar las propiedades ópticas del sustrato o de proveer al mismo de nuevas propiedades ópticas. Por otro lado, estas fueron las primeras aplicaciones en que se usó esta técnica. Entre ellas aparecen películas coloreadas y absorbentes en los sistemas SiO₂-TiO₂ y SiO₂-R_mO_n (R = Fe, Co, Cr, Ni, Cu), recubrimientos reflectantes y antirreflectantes (16, 25, 26). Están en proceso de desarrollo los recubrimientos electrónicos y fotocromicos, y

la formación de capas fotoconductoras sensibles a la luz o a los rayos X, se puede citar como un objetivo futuro.

Otra aplicación se enfoca a la protección química del sustrato, tales como protección de la oxidación e incremento de la resistencia de metales a los ácidos (capas de SiO₂) y aumento de la resistencia a los álcali en fibras y sustratos vítreos (capas de SiO₂-ZrO₂). También se puede incluir aquí la pasivación de semiconductores de silicio con recubrimientos de SiO₂. Se ha intentado aumentar la protección introduciendo N₂ en la película de SiO₂.

Otro propósito consiste en aumentar la resistencia mecánica del sustrato sea vítreo o cerámico, mediante la aplicación de películas de óxidos. La delgadez de estos recubrimientos había excluido en principio las aplicaciones de protección mecánica, sin embargo, ya hay resultados sobre el aumento de la resistencia al impacto y a la flexión, obtenidos con capas muy finas de SiO₂, SiO₂-TiO₂, SiO₂-Al₂O₃ y SiO₂-ZrO₂ y que se suponen producidos por un mecanismo de rellenamiento y bloqueo de microgrietas superficiales (27, 28). Más sencillo es obtener recubrimientos resistentes al rayado en metales y plásticos. En los plásticos el enlace película-sustrato debe realizarse químicamente a baja temperatura en vez de calentar hasta 500°. En el caso de sustratos metálicos, el enlace químico puede formarse a 400-500°C, probablemente debido a la presencia de una fina capa oxidada sobre la superficie del metal.

Las capas dieléctricas y ferroeléctricas han sido extensamente investigadas (TiO₃Ba, TaO₃K, PLZT) y se esperan películas capacitores de alta constante dieléctrica (29).

Las películas conductoras (SnO₂-In₂O₃, SnO₂-CdO, SnO₂-Sb₂O₃) tienen aplicaciones muy importantes y se están investigando muy intensamente (30, 31). En el caso de películas de SnO₂-In₂O₃ (ITO) preparadas por inmersión se encuentran por ej. conductividades un orden de magnitud menor que las preparadas por CVD.

Las capas magnéticas se citan como ejemplos futuros. En este caso el punto clave es averiguar si por esta técnica

TABLA II
APLICACIONES DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL

Objetivo	Ejemplos	Ejemplo de composiciones
Películas de características ópticas particulares	Coloreadas y absorbentes Reflectantes Antirreflectantes Fotoconductoras (Luz, Rayos X) Fotocromicas, Electrónicas	SiO ₂ -TiO ₂ ; SiO ₂ -R _m O _n (R= OMT) SnO ₂ -In ₂ O ₃ SiO ₂ ; SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O (En desarrollo) SiO ₂ /Ti ₂ O, Ag ₂ O
Protección química del sustrato	Incremento de la durabilidad Protección de Si	SiO ₂ ; SiO ₂ -ZrO ₂ SiO ₂
Protección química del sustrato	Protección de plásticos, metales, vidrio, cerámicos y fibras	SiO ₂ ; SiO ₂ -ZrO ₂
Películas ferroeléctricas	Capacitores	TiO ₃ Ba; TaO ₃ K; PLZT
Conductores eléctricos	Conductor electrónico Conductor iónico	SnO ₂ -In ₂ O ₃ ; SnO ₂ -CdO β-Al ₂ O ₃
Películas magnéticas	Películas magnetizadas verticalmente	(En desarrollo)
Análisis y catálisis	ISFET Catalizador	Ta ₂ O ₅ SiO ₂ ; Ni/SiO ₂
Fotocatálisis	Generador de H ₂	TiO ₂

se puede controlar la orientación de los cristales y la anisotropía magnética.

La producción de recubrimientos catalíticos y fotocatalíticos se presentan como una tecnología emergente y posible en un futuro próximo (18).

Aunque la técnica de producción de recubrimientos por inmersión está ya en un estado de aplicación industrial en algunos campos, existen algunos problemas técnicos importantes a considerar.

- Adherencia película-sustrato.
- Defectos y grietas del recubrimiento.
- Reacción entre el sustrato y la capa.
- Pequeño espesor de las películas monocapa.
- Estructura porosa del recubrimiento.

Los problemas de adherencia y agrietado deben y pueden resolverse estudiando el mecanismo de adherencia película-sustrato, hasta hoy desconocido. Para evitar la reacción con el sustrato es generalmente suficiente la protección previa con una capa de SiO_2 .

El espesor delgado se puede superar parcialmente con varias aplicaciones y el último problema concierne a la estructura porosa de la película. Los vidrios y vitrocerámicos producidos a partir de soluciones de alcóxidos metálicos pueden retener la estructura de los geles si no se calientan hasta temperaturas suficientemente altas. Así, pueden aparecer microestructuras de aglomerados de partículas esféricas o una red tridimensional con poros finos y continuos como canales. En el primer caso la conductividad eléctrica, por ejemplo, sería más baja que la de una estructura continua. La baja conductividad encontrada en los recubrimientos ITO podría atribuirse a esta estructura.

Sin embargo, hay casos en los que sería deseable una estructura porosa, como en los fotocatalizadores. Se han obtenido películas de TiO_2 sobre sustratos sodocálcicos con grandes fotocorrientes, o sea, con mayores eficiencias en la generación de H_2 que los materiales cerámicos y monocristales convencionales de TiO_2 (24). Esto puede atribuirse a la mayor superficie específica resultante por la estructura porosa del recubrimiento.

También es posible la aplicación de películas de ISFET (transistores de efecto campo de iones selectivos), usados para detectar H^+ , Li^+ , Na^+ , y otros iones selectivos; estos dispositivos tienen películas de Ta_2O_5 en las extremidades de la sonda, que tiene incorporados elementos metálicos y semiconductores de silicio. Es deseable entonces que las películas de óxido se formen a baja temperatura por lo cual la técnica de inmersión resulta particularmente adecuada.

4.3. Fibras

Las fibras inorgánicas, fibras de óxidos, están situadas entre los recubrimientos y los vidrios en masa en cuanto a la dificultad de producción por sol-gel. El problema principal es que el agua debe difundirse hacia adentro mientras que los productos producidos en la solidificación deben salir. Como la fabricación de fibras tiende a ser un proceso continuo, los tiempos de difusión no deben ser muy largos. El estirado directo de fibras desde la solución es bastante más difícil que en un vidrio fundido normal. El interés del proceso reside en la posibi-

lidad de estirar composiciones con temperaturas muy altas de fusión o gran tendencia a la cristalización, y en la obtención de fibras ópticas ultrapuras.

Las fibras estiradas a partir de soluciones a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente requieren una temperatura máxima de calentamiento mucho menor que la utilizada para fibras estiradas a partir de preformas.

Para evaluar las ventajas de este proceso y discutir sus posibilidades futuras se presentan dos ejemplos de fibras de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (32) y SiO_2 (33).

Las fibras refractarias convencionales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se preparan por centrifugado del fundido, que fluye de un cilindro rotatorio a través de orificios. Las fibras producidas de esta manera no son continuas y por lo tanto no pueden usarse como textiles. Con el uso del método sol-gel se han producido por primera vez fibras continuas de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las fibras se estiran a partir de una solución viscosa de alcóxidos a temperaturas cercanas a la ambiente y se calientan en un intervalo de 700° a 1.000°C . La precipitación de una cantidad controlada de cristales de Al_2O_3 da un módulo de Young de $\sim 150\text{ GPa}$, que no puede obtenerse en ninguna composición de vidrios de óxido y que hace a estas fibras útiles para reforzamiento de plásticos, metales y cementos. El problema futuro será diseñar nuevas composiciones, aunque ya se están desarrollando fibras que contienen cantidades importantes de TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , ThO_2 , en composiciones con uno o más óxidos.

La preparación de fibras de SiO_2 pura se realiza a partir de una solución de (TEOS (tetraetilortosilicato) + H_2O + etanol + ClH) a temperaturas cercanas a temperatura ambiente y a viscosidades de $\sim 10\text{ P}$. Un tratamiento térmico entre 500 y 900°C transforma la fibra de gel en fibra de vidrio. La sección de las mismas puede ser circular o no y puede controlarse a través de la composición de la solución de partida. El diámetro varía entre 10 y $100\ \mu\text{m}$ dependiendo de la viscosidad de la solución y de la velocidad de estirado.

El futuro de las fibras ópticas ultrapuras basadas en SiO_2 parece posible por varias razones:

- a) No parece muy complicado modificar su composición para producir fibras de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ y obtener una gama amplia de índices de refracción.
- b) La estructura núcleo-vaina puede conseguirse recubriendo las fibras con la composición vítrea deseada por el método de inmersión.
- c) El tratamiento térmico de las fibras en atmósfera de Cl_2 o SOCl_2 elimina los grupos OH , resultando fibras con pérdidas ópticas muy bajas ($C_{\text{OH}} \sim 1\text{-}2\text{ ppm}$).

El problema fundamental de las fibras vítreas producidas por sol-gel es su pérdida de resistencia mecánica, alrededor del 50% menor que la de las producidas por métodos convencionales. Sin embargo, ya se han preparado fibras de sílice pura con alta resistencia mecánica por congelación unidireccional del gel (34).

4.4. Sistemas particulados

Es bien conocido que los óxidos en polvo obtenidos por precipitación a partir de alcóxidos metálicos son

excelentes materiales de partida para materiales cerámicos policomponentes sinterizados, a causa de su uniformidad en la composición química y tamaño de partícula muy fino. La investigación en este campo es muy amplia y tiene entidad y canales de difusión propios (seminarios, revistas, etc.), por lo cual no se analiza en profundidad en este trabajo.

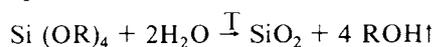
Se tratará en cambio el uso de sistemas particulados como soportes y portadores catalíticos.

Los geles preparados a partir de alcóxidos metálicos son porosos y tienen una superficie específica muy grande, siendo candidatos excelentes para catalizadores. Se ha probado, por ejemplo, que la glucosa oxidasa exhibe una actividad enzimática dos veces mayor sobre un gel de SiO₂ preparado a partir de TEOS que inmovilizada en un vidrio poroso convencional. La razón de esta alta actividad se atribuye a la mayor densidad de grupos silanol presentes en el gel (35).

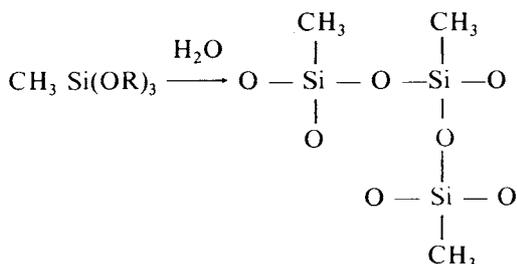
Otro ejemplo ilustra la preparación del catalizador y el portador a la vez. Partículas finas de Ni, Co, Pt y otros metales actúan como catalizadores para la hidrogenación o descomposición de sustancias orgánicas. El comportamiento y actividad catalíticas dependen del tamaño de partícula, por lo cual su control es muy importante. Existen ya sistemas catalíticos Ni/SiO₂ preparados a partir de TEOS, etilenglicol e hidróxido de níquel, donde las partículas metálicas se encuentran muy dispersas y el tamaño de partícula puede variarse entre 30 y 120 Å con distribuciones muy estrechas de tamaños (36). Con este sistema se ha demostrado que la actividad catalítica varía regularmente con el tamaño medio de las partículas de Ni, indicando que el proceso sol-gel es una herramienta útil no sólo para el desarrollo de sistemas catalíticos eficientes sino para el estudio de la acción catalítica.

4.5. Silicatos modificados orgánicamente

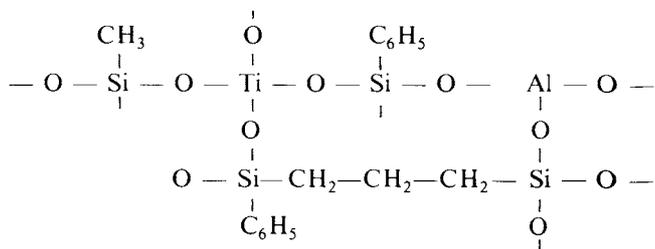
El proceso sol-gel utiliza solventes orgánicos y compuestos órgano-metálicos de alta reactividad (generalmente en la forma de metal-O-C) pero concentra sus objetivos sobre productos inorgánicos, principalmente óxidos. Los grupos orgánicos se eliminan totalmente durante el proceso,



Si un grupo orgánico se fija a un átomo de silicio con un enlace no hidrolizable, el grupo sobrevive a la reacción sin cambiar mientras todo el resto procede análogamente. De esta forma se han podido obtener recubrimientos ópticos de metil-polisiloxano, claros como vidrio, con bajo índice de refracción y transparentes al UV, a partir de trietoximetilsilano. Estos recubrimientos se aplicaron a fibras de SiO₂ para producir fibras ópticas para luz UV (37)



La idea de combinar composiciones definidas de silicatos de óxidos metálicos con la retención de grupos orgánicos, es una de las más interesantes en todo el área de sol-gel por las propiedades especiales de los materiales obtenidos. Estos materiales, hetero-órgano-polisiloxanos eran ya conocidos pero nunca se habían preparado de forma sencilla



Estos silicatos modificados orgánicamente o plásticos orgánico-inorgánicos, han dado lugar a diversos productos:

- recubrimientos o polvos para acomplamiento de anticuerpos usando grupos amino-anilino o aldehídos.
- materiales para lentes de contacto con una alta permeabilidad al oxígeno y propiedades hidrófilas.
- materiales para sellado en caliente y membranas.

5. POSIBILIDADES FUTURAS DEL PROCESO SOL-GEL

Las posibilidades de programación estructural e ingeniería molecular están abiertas. Si usamos la definición de Mackenzie, según la cual «un vidrio es un sólido no cristalino», se puede aún hablar formalmente de vidrios en estos casos. Si en cambio, seguimos la definición de ASTM, según la cual «el vidrio es un producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización», ninguno de los productos obtenidos por sol-gel es un vidrio.

Descartando la discusión, que puede ir más allá de lo semántico, podemos preguntarnos cuáles serán las perspectivas reales de desarrollo futuro de la técnica sol-gel.

La química y la tecnología del proceso sol-gel son inseparables y mutuamente dependientes y ambas están aún en el estado de desarrollo fundamental. Aunque se hayan producidos resultados y materiales que están a la cabeza en tecnologías punta, el conocimiento actual sobre el proceso sol-gel es mínimo. Como ejemplos se pueden examinar los efectos grandes e impredecibles de los catalizadores, de los materiales de partida y de los solventes sobre los sistemas sol-gel más simples. La falta de soluciones a problemas fundamentales puede reducir severamente la explosión de resultados obtenidos en los últimos años. Esto determinará el desarrollo futuro.

El conocimiento real y por lo tanto el control de los fenómenos que gobiernan cada una de las etapas del proceso: reacción de las materias primas en solución, transición sol-gel y transición gel-vidrio, no existen. Se están realizando grandes esfuerzos en este sentido, como lo demuestra el volumen de trabajos presentados en la tercera reunión sobre geles de Montpellier destinados a entender, modelizar y controlar estos procesos. La física entra en el terreno del sol-gel y con ella los modelos para

describir el proceso: percolación y sinterización; la verificación de la naturaleza fractal de los geles es tal vez el estudio más novedoso y actual. Sin embargo, el dominio de estos procesos está aún lejano.

Distintos parámetros fácilmente controlables a escala de laboratorio sobre una pequeña fracción de materia, pueden no ser más controlables a gran escala debido a la ausencia de una cuantificación exacta de las influencias de cada parámetro y de su importancia.

La velocidad de evolución de este proceso es difícil de predecir y estará determinada por un factor intrínseco, el dominio del proceso, y por un factor extrínseco, la competencia con otros procesos.

Desde un punto de vista industrial, la preparación de vidrios en masa es inviable aún con el uso de técnicas de prensado en caliente debido a los largos tiempos de operación, altos costos y en muchos casos a la toxicidad de los productos de partida. Sin embargo, trabajos recientes reportan la obtención de productos en unos pocos días en lugar del mes requerido hasta ahora; existen resultados interesantes respecto al uso de productos químicos de bajo costo como fuentes de SiO_2 , mientras se reemplazan productos metalorgánicos por otros menos tóxicos como nitratos y/o hidróxidos.

La industria del vidrio está interesada en la tecnología sol-gel por dos razones: hacer mejor y más baratos productos que ya existen y obtener nuevos productos accesibles sólo a través de esta tecnología. Por tanto, la dirección de la futura I+D en sol-gel estará determinada por el precio de producto, su calidad y sobre todo su novedad (38).

Para obtener materiales que ya existen, sólo deberían considerarse los productos con alto valor agregado. Para productos nuevos, el campo está totalmente abierto, sujeto sólo a la imaginación de los investigadores. Aquí se deben explotar las propiedades singulares de los geles y las ventajas únicas que ofrece la ruta sol-gel.

BIBLIOGRAFIA

1. PULKER, H.K.: Coating on Glass. *Edit Elsevier* (1984).
2. PEARSON, A.D.; MACCESNEY, J.B., FRENCH, W.G.: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition. Vol 10. Wiley (1980), pág. 125.
3. SCHULTZ, P.C.: Optical fiber fabrication. *Glass Ind.* (1982) 2, 20; *idem* (1982) 3, 26.
4. EBELMEN: *ANN.* 57 (1846). 319.
5. GEFFCHEN, W. ERGER, E. B.: *Dtsch Reicpatent.* 736. 422 (1939), Jena.
6. DISLICH, H.: Glassy and crystalline systems from gels: chemical basis and technical applications. *J. Non-Cryst. Solids*, 57 (1983), 371-388.
7. Proceedings of Internacional Workshop on glasses and glass ceramics from gels. *Edit. V. Gottardi, J. Non-Cryst. Solids*, 48 (1982), 1.
8. Proceedings of 2nd International workshop on glasses and glass ceramics from gels. *Edit. H. Scholze, J. Non-Cryst. Solids*, 63 (1984), 1-2.
9. BRINKER, C.J., SCHERER, G.W.: Ultrastructure processing of ceramics glasses and composites. *Edit. L.L. Hench and D.R. Ulrich. Wiley* (1984).
10. Better ceramics through chemistry. *Edit. C.J. Brinker, D.E. Clark and R.R. Ulrich - Elsevier* (1984).
11. COLOMBAN, Ph.: Chemical and sol-gel processes: the elaboration of ultrafine powders. *L'Ind. Ceramique*, n.º 792 (1985) 3, 186-196.
12. YOLDAS, B.E.: Introduction and effect of structural variations in inorganic polymers and glass networks, *J. Non-Cryst. Solids*, 51 (1982), 105-121.
13. DURAN, A., SERNA, C., FORNES, V., FERNANDEZ NAVARRO, J.M.: Structural considerations about SiO_2 glasses prepared by sol-gel. *J. Non-Cryst. Solids* 82(1986),69-77.
14. MACKENZIE, J.D.: Anusual non-crystalline solids from gels in 2004. *J. Non-Cryst. Solids*, 73 (1985), 631-637.
15. DISLICH, H.: Sol-gel 1984 - 2004 (?), *J. Non-Cryst. Solids*, 73 (1985), 599-612.
16. BRINKER, C.J.: Formation of oxynitride glasses by ammonolysis of gels. *Commun. Am. Ceram. Soc.* (1982), C-4-C-5.
17. KAMIYA, K., SAKKA, S., TATEMACHI, Y.: Preparation of glass fibers of the ZrO_2 - SiO_2 and Na_2O - ZrO_2 - SiO_2 system from metal alkoxides and their resistance to alkaline solution. *J. Mater. Sci.* 15 (1980), 1765-1771.
18. CARTURAN y col.: Preparation of supports for catalysis by the geroute. *J. Non-Cryst. Solids*, 63 (1984), 273-281.
19. SCHERER, G.W., LUONG, J.C.: Glasses from colloids. *J. Non-Cryst. Solids*, 63 (1984), 163-172.
20. RABINOVICH, E.M. y col.: Preparation of high-silica glasses from colloidal gels. Parts I, II, III. *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983), 683-688; 688-693; 693-699.
21. HENCH, L.L.: Physical-chemical and biochemical factors in silica sol-gels. *J. Non-Cryst. Solids* 82(1986), 1-10.
22. SUSA, K. y col.: New optical fiber fabrication method. *Electronics Lett.* 18 (1982), 499-500.
23. DISLICH, H., HUSSMANN, E.: Amorphous and crystalline dip coatings obtained from organometallic solutions: procedures, chemical process and products. *Thin Solid Films* 77 (1981), 129-139.
24. SAKKA, S.: Glasses and glass-ceramics from gels. *J. Non-Cryst. Solids*, 73 (1985) 651-660.
25. ARFSTEN, J.J.: Sol-gel derived transparent IR-reflecting ITO semi conductor coating and future applications. *J. Non-Cryst. Solids* 63 (1984), 243-249.
26. MUKHERJEE, S.P., LOWDERMILK, W.H.: Gel derived single layer antireflections films. *J. Non-Cryst. Solids*, 48 (1982), 177-184.
27. FABES, B. y col.: Protective coatings via sol-gel processes. *J. Non-Cryst. Solids*, 82 (1986), 349-355.
28. SALVADO, J., DURAN, A., FERNANDEZ NAVARRO, J.M.: Mechanical behaviour of glass rods coated by sol-gel. *Proced II Intern. Workshop on Non-Cryst. Solids, San Feliu* (1986) (en prensa).
29. WU, E., CHEN, K.C., MACKENZIE, J.D.: *Ibid.* ref. 10 pág 169.
30. ARFSTEN, N.J., KAUFMANN, R., DISLICH, H.: Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites. *Edit. L.L. Hench, D.R. Ulrich Wiley* (1984).

31. KALBSKOPF, R.: Continuous chemical vapour deposition of tin oxide. *Thin Solid Films*, 77 (1981), 65-66.
32. 3M Company - Catálogo.
33. SAKKA, S., KAMIYA, K.: Emergent process methods for high technology ceramics (1984). *Mat. Sci. Res.* 17.
34. MAKI, T., SAKKA, S.: Formation of alumina fibres in unidirectional freezing of gel. *J. Non-Cryst. Solids* 82(1986), 239-245.
35. KARATANI, H., MINAKUCHI, H., OKA, S.: Preparation of gel-like glass particulates from tetraethoxysilane as a carrier for immobilization of enzymes. *J. Chem. Soc. Japan* 11 (1983), 1577-1582.
36. UENO, A., SUSUKI, H., KOTERA, Y.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 79 (1983), 127.
37. DISLICH, H., JACOBSEN, A.: Light guide systems for the ultraviolet regions of the spectrum. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 6, 439-444.
38. WENZEL, J., Trends in sol-gel processing: toward 2004. *J. Non-Cryst Solids*, 73 (1985) 693-699.

