

## Uso de métodos químicos para obtener polvos cerámicos del sistema $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$

C. ARARAT<sup>1</sup>, J.A. VARELA<sup>2</sup>, J.E. RODRÍGUEZ-PÁEZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo CYTEMAC Departamento de Física, Universidad del Cauca, Calle 5 N° 4-70 Popayán, Colombia

<sup>2</sup>Instituto de Química, UNESP, Araraquara, SP, Brasil

El sistema  $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ , puro o dopado, tiene gran interés por las potencialidades tecnológicas que presenta como sensor de gas y varistor. A pesar del amplio estudio realizado de este sistema binario, respecto a las propiedades termodinámicas y cinéticas de la descomposición espinoidal que en él se presenta, sus propiedades y sus posibles aplicaciones no se han abordado con profundidad. Por otro lado, se ha realizado muy poco trabajo para optimizar métodos de síntesis que permitan obtener polvos cerámicos de  $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ , puro o dopado, con características físicas y químicas pre-determinadas. En este trabajo se realizó la síntesis de polvos cerámicos de este sistema utilizando los métodos de coprecipitación y precursor polimérico (Pechini) y se discutieron los diferentes fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante la síntesis. Los polvos obtenidos se caracterizaron con Difracción de Rayos X (DRX), análisis térmicos (ATD/TG) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). La determinación de las diferentes etapas del proceso, como de los parámetros involucrados en el mismo, permitió el control de la síntesis y la obtención de partículas nanométricas del sistema  $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$  a temperaturas bajas: 450°C para coprecipitación y 600°C para el método Pechini. Además, se discutió el fenómeno de descomposición espinoidal que presentan las muestras tratadas a 900°C.

*Palabras Clave:* Síntesis,  $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ , Coprecipitación, Precursor Polimérico.

### Use of chemical methods to obtain $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ ceramic powders

The  $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$  system has a great interest due to its technological applications such as gas sensor and varistor. Although the thermodynamic properties and the kinetics of spinoidal decomposition in this system have been extensively studied, the general properties and applications of  $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$  binary compositions have been not investigated yet in depth. On the other hand, little work has been done to optimize the synthesis methods to obtain  $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$  ceramic powders, with pre-determinate physical and chemical characteristics. In this work the ceramic powders has been obtained by coprecipitation and polymeric precursor (Pechini) methods. The different physical chemistry phenomena that occurred during the synthesis were discussed. The  $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$  ceramic powders were characterized with X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (DTA/TG) and scanning electron microscopy (SEM). The knowledge about of steps and variables of synthesis process acquired with development of this work, we permitted to obtain  $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$  nanometers particles to low temperatures: to 450°C for coprecipitation method and to 600°C for Pechini method. The spinodal decomposition that occur to 900°C was discussed also.

*Keywords:* Synthesis,  $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ , coprecipitation, polymeric precursor.

## 1. INTRODUCCIÓN

El dióxido de estaño,  $\text{SnO}_2$ , es un semiconductor tipo n que presenta una estructura cristalina tetragonal similar a la estructura tipo rutilo (1). Al igual que el óxido de cinc,  $\text{ZnO}$ , el  $\text{SnO}_2$  es un semiconductor con banda prohibida ancha y presenta una adecuada combinación de propiedades químicas, electrónicas y ópticas que lo hacen útil como material para sensores de gas, catalizadores, dispositivos optoelectrónicos, electrodos electrocatalíticos y células fotovoltaicas (2-5); recientemente se ha generado un gran interés por el desarrollo de varistores con base en el  $\text{SnO}_2$  (6-9). Concretamente como sensor químico presenta alta sensibilidad a atmósferas reductoras pero una pobre selectividad y baja estabilidad térmica a elevadas temperaturas. Un aspecto que limita el uso de este óxido es su baja densificación durante la sinterización debido a que los mecanismos de transporte de masa que predominan son la difusión superficial o la evaporación – condensación, dependiendo de la temperatura de tratamiento,

mecanismos que no favorecen la densificación (10-14); se logra una alta densidad con la incorporación de  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}_2$  (15, 16) y  $\text{ZnO}$  (17), entre otros.

Las propiedades eléctricas de los cerámicos policristalinos de  $\text{SnO}_2$ , de baja y alta densidad, dependen de la no-estequiometría de la superficie del óxido, el método de preparación del polvo cerámico y la temperatura y atmósfera utilizada para el tratamiento térmico. Considerando concretamente la síntesis de los polvos cerámicos de  $\text{SnO}_2$ , puro o dopado, los métodos incluyen: sol-gel, coprecipitación de oxalatos o hidróxidos, precursor polimérico, reacciones en estado sólido a través de la descomposición de carbonatos, deposición en fase vapor y la oxidación de  $\text{SnO}$  ( $\alpha$ ) a  $\text{SnO}_2$  por crecimiento epitaxial (18,19). Aunque los polvos cerámicos obtenidos pueden ser ultrafinos, característica que garantizaría un aumento de las velocidades de sinterización y por lo tanto un aumento de la posibilidad de obtener materiales densos con grano fino

(20), el  $\text{SnO}_2$  es un caso típico donde el polvo nanométrico no garantiza un material completamente densificado; este comportamiento se debe a los mecanismos de transporte de masa que predominan durante la sinterización (10-14). El estudio de Santilli, Brito y colaboradores (12,13) sugiere que la morfología de las partículas, las especies químicas ligadas a la superficie del  $\text{SnO}_2$  y la microestructura de las piezas en verde tienen un gran efecto sobre la sinterización de este óxido.

Al igual que el  $\text{SnO}_2$ , el  $\text{TiO}_2$  en su fase tipo rutilo, estructura tipo tetragonal, es también un semiconductor tipo n y se realizan investigaciones para utilizarlo como material en electrocatalisis, fotoelectroquímica y como contraelectrodo en las ventanas inteligentes (21). El  $\text{TiO}_2$  densificado también presenta efecto varistor, como el  $\text{ZnO}$  y el  $\text{SnO}_2$ , con un voltaje de ruptura bajo por lo que puede utilizarse como varistor a voltajes bajos (22) y sensor de humedad (23). A diferencia del óxido de estaño, el  $\text{TiO}_2$  no requiere de dopantes para su densificación y se alcanza un valor muy cercano a su densidad teórica sinterizando a  $\sim 1300^\circ\text{C}$ .

Por otro lado, al mezclar el  $\text{SnO}_2$  y el  $\text{TiO}_2$ , óxidos isoestructurales, se obtienen soluciones sólidas dentro de un amplio rango de composición (24,25); este sistema exhibe un intervalo de miscibilidad a ciertas temperaturas, dependiendo de la composición química, y además se observa descomposición espinoidal (25). Se han realizado recientemente estudios sobre sinterización y transporte de masa en cerámicos policristalinos de  $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$  (26), además se trabaja en su potencial uso como sensor de gas (27-29) y varistor a voltajes bajos (30); un estudio completo de este sistema fue realizado por Cassia-Santos (31). Además de ser un prometedor candidato para la detección de gases, el sistema  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  se considera como un potencial sensor de humedad (32,33); este sistema complejo se ve beneficiado por la combinación de las propiedades sensoras de sus componentes.

A pesar de las prometedoras aplicaciones del sistema  $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ , se ha realizado poco trabajo para desarrollar métodos de síntesis que permitan obtener polvos cerámicos con características adecuadas que brinden la oportunidad de conformar dispositivos con propiedades funcionales óptimas; comúnmente se emplea la mezcla de óxidos para obtener la materia prima.

En este trabajo se utilizaron dos métodos de síntesis, coprecipitación y precursor polimérico (Pechini), para obtener la materia prima de los sistemas  $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$  y  $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$  dopado con cobalto, con diferentes composiciones. Los polvos cerámicos obtenidos se caracterizaron utilizando difracción de Rayos X (DRX), Análisis Térmico Diferencial (ATD), análisis Termogravimétrico (TG) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

## 2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

### 2.1. Síntesis de los sistemas $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ , puro y dopado con CoO, por coprecipitación

La suspensión de los polvos de los precursores de Sn y Ti se obtuvo según el siguiente proceso experimental. Se sometió a molienda 2.707 gramos de  $\text{TiO}_2$  (Aldrich 99%), en un molino planetario (Mono Mill pulverisette 6) durante 74 horas. En otro recipiente se preparó una disolución 0.3 M de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Mallinckrodt 99.6%), con 0.1M de  $\text{HNO}_3$  en 500 mL de agua

desionizada, a la cual se le adicionó de manera controlada, utilizando un dosificador (Metrohm Dosimat 685) a una velocidad de suministro de 0.5 mL cada 15 seg., hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$  Merck al 28%); el sistema se llevo hasta un valor de pH de 6.2 y se registró la variación del pH del sistema, a medida que se adicionaba el precipitante, utilizando un pH-metro (Metrohm 744) con electrodo de vidrio. El polvo de  $\text{TiO}_2$  activado mecánicamente se incorporó a la disolución de la sal de estaño y se agitó la mezcla por 10 min. Así se conformó la suspensión de estaño-titanio.

Para preparar la suspensión del sistema estaño-titanio con cobalto, se disolvieron en un recipiente 0.9376 gramos de acetato de cobalto (Aldrich) en 100 mL de agua desionizada y a la disolución obtenida se le adicionó  $\text{NH}_4\text{OH}$  de manera controlada, utilizando el dosificador, hasta alcanzar un valor de pH de 9; también se realizó el registro de la variación del pH del sistema durante la adición del  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A continuación, las suspensiones de estaño-titanio y la de cobalto se mezclaron y la mezcla se sometió a agitación durante 15 minutos; posteriormente se dejó el sistema en reposo durante 24 horas a temperatura ambiente.

Con el fin de eliminar los iones cloruro presentes en el sistema, para actuar sobre las características de las partículas, tamaño y morfología principalmente, y favorecer las transformaciones de fases que se puedan dar en el sólido, la suspensión coloidal obtenida se sometió a tratamientos en rotavapor. El producto obtenido en este tratamiento se adicionó a una solución 0.05M de dietilamina en 50/50 de etanol-agua con el objetivo de eliminar de manera más eficaz los iones cloruro presentes en el sistema. La suspensión resultante se sometió a un proceso de redispersión utilizando un equipo dispersor de alta cizalla (Ultra-Turrax T 50) a 2000 rpm durante 5 min.; la suspensión obtenida se dejó reposar durante 24 horas (este proceso se realizó dos veces). Al final, el sistema se sometió a un proceso de eliminación de disolvente en el rotavapor para disminuir su volumen hasta un 90% del inicial; el producto obtenido se calentó a  $70^\circ\text{C}$  en una placa calefactora hasta que se eliminó totalmente el disolvente. El sólido resultante se secó en una estufa, a  $70^\circ\text{C}$  durante 12 horas, y finalmente se maceró en un mortero de ágata.

### 2.2. Obtención de los polvos cerámicos de $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ , puro y dopado con CoO, mediante el método de precursor polimérico (Pechini)

Se calentó etilenglicol (Mallinckodt 99.5%) a  $70^\circ\text{C}$  y se adicionó lentamente ácido cítrico (Carlo Erba 99%) en una relación 4:1 con el etilenglicol. Al sistema anterior se le adicionaron 47.98 gramos de 2-etilhexanoato estannoso (Sigma 99%) y 9.07 gramos de butóxido de titanio (IV) (Acros 99%). Se preparó una disolución de 0.73 gramos de acetato de cobalto, en 100 mL de etanol absoluto a temperatura ambiente, y se adicionó a la disolución anterior los precursores de Co y Ti para conformar el sistema  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-CoO}$ ; el sistema se mantuvo siempre en agitación. Posteriormente se adicionó  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta alcanzar un valor de pH de 9.

La disolución obtenida, totalmente transparente, se sometió a un tratamiento térmico a  $150^\circ\text{C}$ , en agitación continua, hasta que se formó una resina de color negro. Se dejó enfriar el sistema y se mantuvo a temperatura ambiente durante varios días. Por último, la resina obtenida se sometió a un precalcinado a  $350^\circ\text{C}$  durante 6 horas y el sólido resultante se

maceró utilizando un mortero de ágata.

En la tabla I se indican las composiciones de los sistemas estudiados y que fueron sintetizados utilizando los dos métodos descritos anteriormente.

### 2.3. Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos

TABLA I. DIFERENTES CONCENTRACIONES DE LOS SISTEMAS (SN, TI)O<sub>2</sub> Y SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-CoO SINTETIZADAS EN ESTE TRABAJO UTILIZANDO LOS MÉTODOS DE COPRECIPITACIÓN Y PECHINI.

MÉTODOS	OXIDOS (% moles)		
	SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	CoO
COPRECIPITACIÓN Y PECHINI	90	10	--
	80	20	--
	80	18	2
	80	15	5

Los sólidos obtenidos, a través de los dos métodos de síntesis, se caracterizaron con Difracción de Rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes en las muestras; se utilizó para ello un Difractómetro RIGAKU 22000. Se realizaron análisis térmicos (ATD/TG) de los polvos sintetizados con el fin de conocer los principales fenómenos que ocurren cuando son sometidos a la acción de la temperatura y poder determinar así las temperaturas más adecuadas para la realización de los tratamientos térmicos. Los polvos cerámicos obtenidos se observaron, para determinar la morfología y el tamaño de las partícula, utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca TOPCON Sm-300.

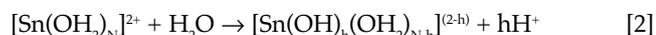
## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1. Síntesis por coprecipitación

En la figura 1 se muestran las curvas de valoración potenciométrica obtenidas para una disolución de cloruro de estaño II, figura 1(a), y de acetato de cobalto, figura 1(b). Estas curvas son representativas de estos sistemas ya que se presentan muy pocas variaciones en su comportamiento al variar la concentración de los precursores (34,35). El valor de pH bajo que presenta inicialmente el sistema, ~ pH 1 en la figura 1(a), se debe principalmente a la presencia de HNO<sub>3</sub>, a la formación de un complejo básico de cloro-estaño debido a la desfavorable disociación del precursor de estaño en el solvente, y que se ilustra a través de la siguiente reacción (36):



y a la hidrólisis espontánea del complejo acuo del estaño, que se forma inicialmente en la solución, y que se representa a través de la siguiente reacción:



Inicialmente se podría tomar a N = 3 considerando la estructura del complejo acuo-neutro [SnCl<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)]·H<sub>2</sub>O que se reporta en la literatura (37). A través de la última reacción se pueden obtener complejos del tipo: [Sn(OH)(OH<sub>2</sub>)<sub>N-1</sub>]<sup>1+</sup>,

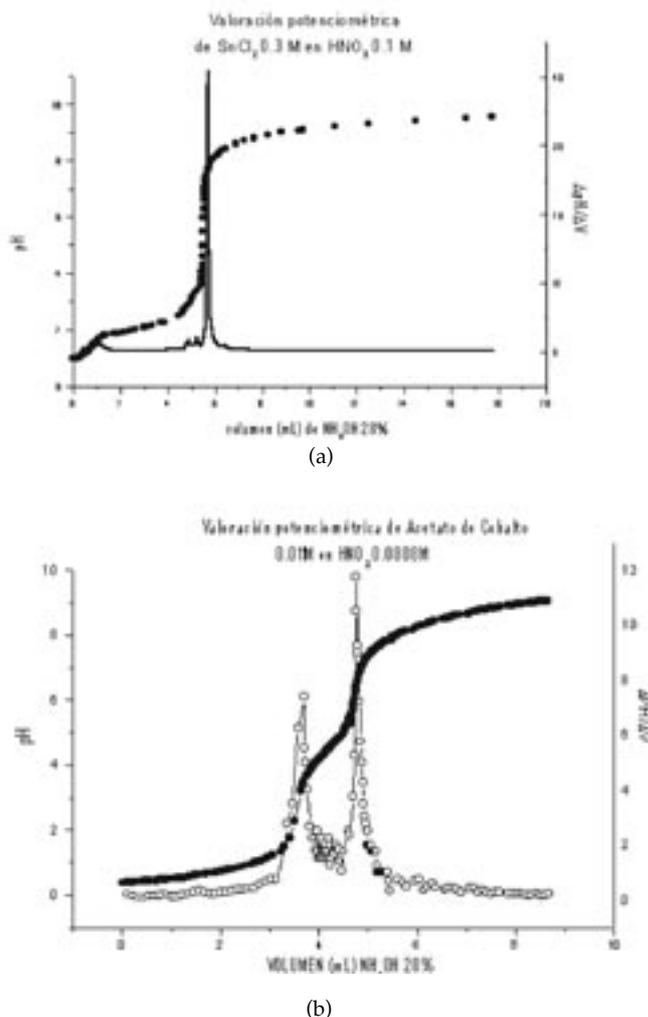
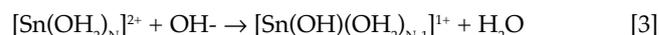


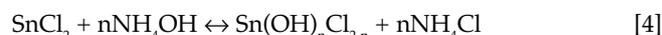
Fig. 1.- Curvas de valoración potenciométrica correspondientes a: (a) disolución de cloruro de estaño y (b) disolución de acetato de cobalto.

[Sn(OH)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>N-2</sub>]<sup>0</sup> y [Sn(OH)<sub>3</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>N-3</sub>]<sup>1-</sup>. Debido a la tendencia del Sn(II) a incrementar su número de coordinación por polimerización para formar grandes unidades estructurales (37), no es extraño que aún sin adición del NH<sub>4</sub>OH se formen especies polinucleares del tipo [Sn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> y [Sn<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, entre otras (38).

El leve incremento del pH que se observa inicialmente en la curva de valoración de la figura 1(a) debe representar principalmente la neutralización del HNO<sub>3</sub> presente en el sistema. Por otro lado, dada la adición del NH<sub>4</sub>OH se debe favorecer la hidrólisis del complejo acuo de estaño, a través de la siguiente reacción:



y la formación de cloruros básicos de estaño (34):

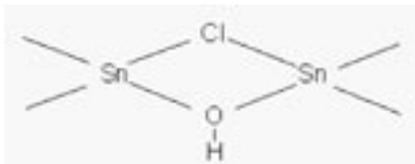


La curva de valoración, figura 1(a), presenta una región donde no se observa una variación apreciable del pH indicando un alto consumo del OH<sup>-</sup> suministrado por la base. Esta región debe representar la conformación, en gran cantidad, de

las especies polinucleares del tipo  $[\text{Sn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ ,  $[(\text{OH})_2\text{SnO}(\text{OH})_2]^{2+}$ , etc., favorecida por la adición del  $\text{NH}_4\text{OH}$  y que son el resultado del desarrollo de las reacciones de condensación de las especies de estaño hidrolizadas. Los complejos polinucleares tipo oxi-hidroxo presentan, frecuentemente, una composición cercana a  $3\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  de manera que los estudios de rayos X indican que contienen agrupaciones de poliedros  $\text{Sn}_6\text{O}_8$  que conforman una estructura pseudo-cúbica. La unidad básica estará constituida por un octaedro  $\text{SnO}_6$  con 8 átomos de oxígeno centrados con las caras del octaedro; los pseudo-cubos se unen entre sí por enlaces de hidrógeno dando como resultado una fórmula estructural  $\text{Sn}_6\text{O}_8\text{H}_4$  (37). Este compuesto se puede formar a partir de la condensación de la especie polinuclear  $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ , a través de la siguiente reacción que debe ocurrir durante la adición del  $\text{NH}_4\text{OH}$  (37):



También es posible que se formen complejos polinucleares utilizando el anión cloruro como puente para conformar la siguiente estructura, tal como ocurre en otros sistemas (39):



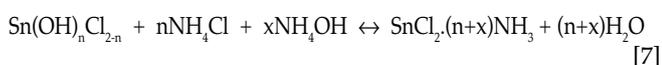
de tal manera que por un proceso posterior de oxolación se formaría el óxido de estaño.

Las especies polinucleares que se conforman, tal como se indicó anteriormente, deben interactuar para formar los embriones y núcleos de la fase sólida. Según la literatura (36), a pH 2 debería precipitar un óxido blanco hidratado  $\text{SnO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  pero debido a la conformación de los oxi-hidróxidos de estaño, el complejo  $\text{Sn}_6\text{O}_8\text{H}_4$  y los complejos polinucleares con puentes ol-anión, precursores del  $\text{SnO}$ , es de esperar que este óxido se forme a un pH mayor. Además, como el  $\text{SnO}$  es inestable ante la oxidación por el agua, se produciría casiterita,  $\text{SnO}_2$ , a través de la siguiente reacción (38):



reacción que es muy lenta bajo condiciones ordinarias. La formación de los núcleos de la fase sólida, con la formación de una alta cantidad de  $\text{SnO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  precipitado, estaría representada por el incremento abrupto del pH en la curva de valoración potenciométrica de la figura 1(a).

Dado que el  $\text{Sn(II)}$  es un ion metálico tipo B (39), éste tiene más tendencia a coordinarse con el amoníaco que con el agua. Como existe  $\text{NH}_4\text{OH}$  en el sistema, éste comenzará a disolver el precipitado y a actuar como formador de complejos a través de reacciones del siguiente tipo (34):



Por otro lado, dado que en el sistema también está presente el  $\text{Sn(IV)}$ , como resultado de la reacción (6), y debido a su alta electronegatividad ( $\chi_M = 1.89$ ), se formarían aniones, o polianiones, del tipo oxo u oxo-hidroxo dada la solubilidad de

este elemento en un medio básico (40). La última región de la curva de valoración potenciométrica, valores altos de pH con poca variación de este parámetro, debe contener información de fenómenos como el intercambio de los ligandos que existen en la superficie de los coloides con los que se encuentran en disolución (entre estos ligandos se destacan  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NH}_3$ ).

Para el caso del cobalto, la curva de valoración potenciométrica de la figura 1(b) contiene información sobre las reacciones de hidrólisis de este elemento dado que él se hidroliza muy fácilmente (35,40). Según la literatura (38-40), el principal complejo que se forma en este sistema es el  $[\text{Co}(\text{OH})(\text{OH})_2]^{2+}$ , a pH de  $\sim 7$ , y a pH 8 debe precipitar inicialmente  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ , muy inestable, que se transformaría posteriormente en  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ . La curva de valoración de la figura 1(b) debe contener además información sobre reacciones que deben ocurrir sobre la superficie de los coloides que se conforman en el sistema (35), reacciones del tipo (39,40):



donde  $\equiv\text{S}$  representa un sitio de la superficie del coloide.

Cuando se mezclan los sistemas de estaño y cobalto, es posible que los precipitados de  $\text{CoO}(\text{OH})$  y  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , que existen en la suspensión de cobalto, se adsorban sobre las partículas de los compuestos de estaño de una manera similar a como sucede en el sistema hierro - cobalto(40).

### 3.2. Caracterización de los polvos cerámicos sintetizados

En la figura 2 se muestran los difractogramas de rayos X que corresponden a los polvos cerámicos obtenidos por coprecipitación, figuras 2(a) y 2(c), y por Pechini, figuras 2(b) y 2(d), tanto de las muestras obtenidas al final del proceso respectivo como de las que fueron sometidas a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, durante 2 horas. Dependiendo del método de síntesis la evolución de las fases es diferente.

El polvo obtenido del sistema binario  $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ , al final del tratamiento en rotavapor durante el método de coprecipitación, presenta como fases cristalinas importantes,  $\text{SnO}_2$  (PDF 41- 1445) no muy bien cristalizada y  $\text{TiO}_2$  (PDF 75-1758). Al tratar el polvo a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$  la casiterita es la única fase cristalina presente en la muestra. En el polvo cerámico tratado a  $900^\circ\text{C}$ , los picos del  $\text{SnO}_2$  son los más destacados pero también se observa la presencia de pequeños picos del  $\text{TiO}_2$ ; esto pone en evidencia un proceso de descomposición espinoidal en la muestra. Aunque no se presenta el difractograma correspondiente al sistema binario  $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$  con composición 90% en moles de  $\text{SnO}_2$  y 10% en moles de  $\text{TiO}_2$ , en la muestra tratada a  $900^\circ\text{C}$  también es evidente este tipo de transformación. Este proceso puede ser debido a gradientes de composición a escala nanométrica (41). El estudio realizado por Hilliard y Philofsky (42) muestra una variación del coeficiente de difusión con la distancia de separación entre los gradientes de composición, disminuyendo el coeficiente al disminuir la distancia de separación. Indudablemente en el sistema se presentarán fluctuaciones de composición a escala nanométrica, dispuestas de una manera estadística al azar, tal que al enfriar el sistema

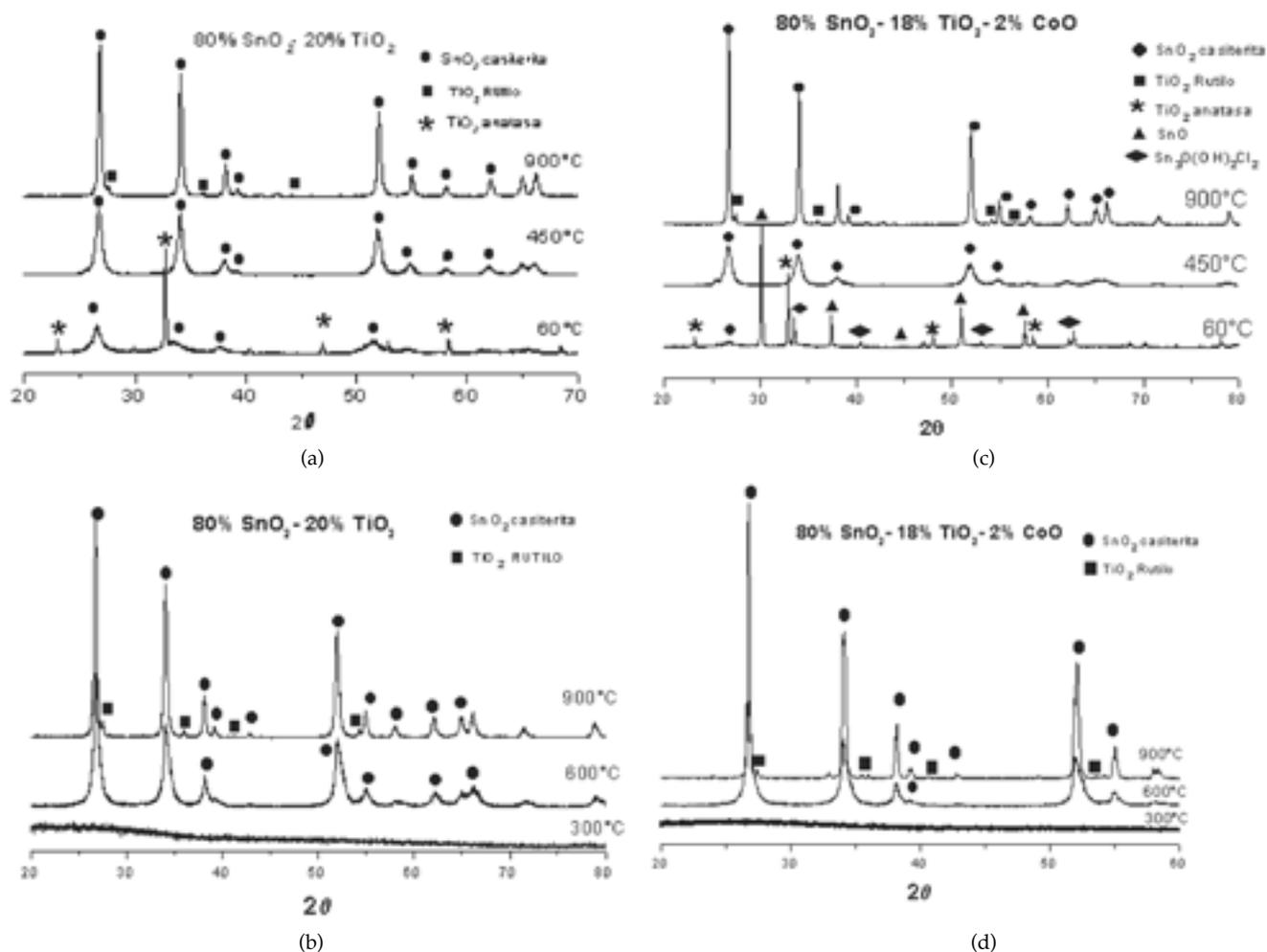


Fig. 2.- Difractogramas de rayos X de los polvos cerámicos sintetizados por coprecipitación, (a) y (c) y por el método Pechini, (b) y (d), tratados térmicamente a las temperaturas indicadas.

estos gradientes se incrementarían a nivel microestructural ocasionando la descomposición espinoidal (41).

El polvo cerámico obtenido por el método Pechini, después de ser calcinado a 300°C, es amorfo tanto para el sistema binario como para el ternario, figuras 2(b) y 2(d). A partir de los 600°C la casiterita es la fase cristalina más importante en los dos sistemas; nuevamente es evidente la descomposición espinoidal en las muestras tratadas a 900°C.

La muestra obtenida por coprecipitación adicionándole cobalto, figura 2(c), secada a 60°C presenta como fases cristalinas importantes oxocloruros básicos de estaño (PDF 39-0314), TiO<sub>2</sub> en forma de anatasa (PDF 84-1285) y SnO (PDF 06-0395). Al calentar el polvo cerámico a 450°C, el difractograma de rayos X muestra los picos del SnO<sub>2</sub> no muy bien cristalizado. Al tratar el sistema a 900°C de nuevo es evidente una descomposición espinoidal en la muestra.

En la figura 3 se muestran las curvas de ATD/TG correspondientes al sistema binario (Sn,Ti)O<sub>2</sub>, con composición 80:20 de SnO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub>, y al sistema ternario con composición SnO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub>:CoO de 80:18:2, obtenidas tanto por coprecipitación como por Pechini. Los polvos obtenidos por coprecipitación, figuras 3(a) y 3(c), presentan una pérdida continua de peso durante todo el intervalo de temperatura estudiado siendo muy pronunciado hasta los ~ 200°C, donde se presenta una pequeña zona de peso constante hasta los 250°C, y luego la

pérdida de peso es muy suave debido al desprendimiento de OH<sup>-</sup> del sistema a medida que avanza la cristalización del SnO<sub>2</sub>. En la curva de ATD correspondiente al sistema binario, figura 3(a), aparece un pico endotérmico a una temperatura de ~100°C que corresponde a desprendimiento de agua por parte del sistema. El pico exotérmico a ~220°C debe representar el reacomodamiento de los átomos que conforman la estructura de los oxihidróxidos de estaño para favorecer la consolidación de la estructura del óxido y su cristalización. Aún a 450°C no hay una buena cristalización del SnO<sub>2</sub>, los picos de la casiterita son anchos tal como lo indican los difractogramas correspondientes, figuras 2(a) y (c); las muestras tratadas térmicamente a 900°C si están bien cristalizadas.

La muestra del sistema SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-CoO presenta una curva de ATD, figura 3(c), muy similar al del sistema binario salvo que presenta además un pico a ~ 320°C que debe representar el desprendimiento del acetato que aún puede estar presente en la muestra y que proviene del precursor de cobalto. Simultáneamente a las reacciones exotérmicas de reacomodamiento de los átomos en los oxihidróxidos de estaño y desprendimiento de acetato, se debe dar la cristalización de los óxidos de estaño, titanio y cobalto; los resultados de DRX indican que a 450°C la casiterita es la fase cristalina más importante en la muestra. Los cambios que presenta la línea de base del ATD de la figura 3(c) debe indicar variaciones en

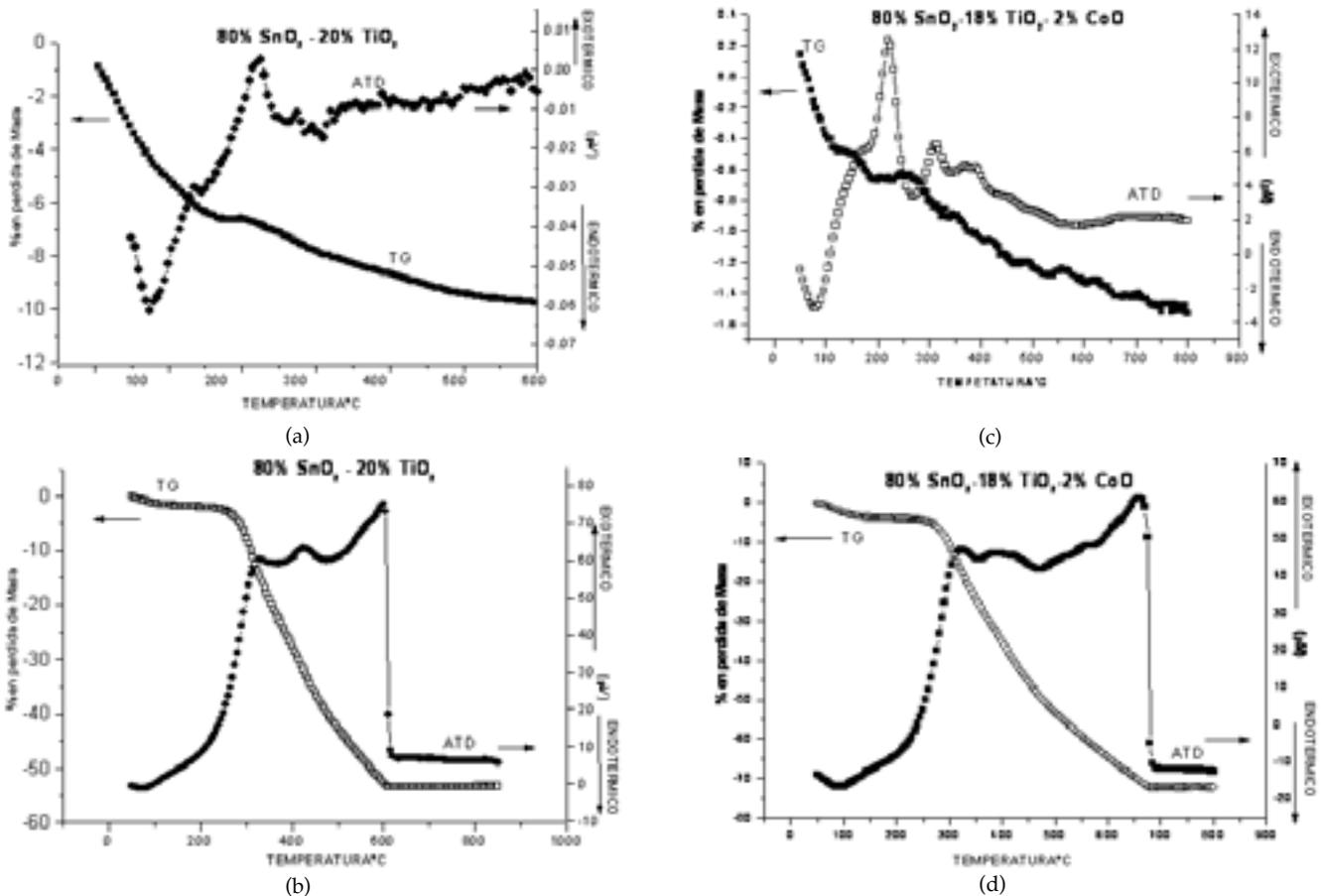


Fig. 3.- Curvas de ATD/TG de los polvos cerámicos sintetizados por coprecipitación, (a) y (c), y por Pechini, (b) y (d).

la conductividad térmica de la muestra en estudio con relación a la muestra de referencia, debido a procesos de sinterización que deben estar ocurriendo en su interior.

Para la muestra de  $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$  obtenida por Pechini, figura 3(b), se observa una pérdida apreciable de peso a partir de los  $\sim 250^\circ\text{C}$  hasta los  $600^\circ\text{C}$ ; luego la muestra mantiene su peso constante. En el intervalo de temperatura mencionado se presentan las reacciones de descomposición de los compuestos de carbono del Sn y Ti, y la cristalización de los óxidos tal como lo indican los picos exotérmicos que allí aparecen.

Para el sistema ternario obtenido por el método Pechini, el comportamiento de las curvas de ATD/TG, figura 3(d), es similar al del sistema binario, figura 3(b); gran pérdida de peso entre  $\sim 250^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  donde deben ocurrir las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos de Sn, Ti y Co y la formación de sus óxidos. Según los datos de DRX, figura 2(d), el  $\text{SnO}_2$  es la fase cristalina más importante en el polvo cerámico a partir de los  $600^\circ\text{C}$ .

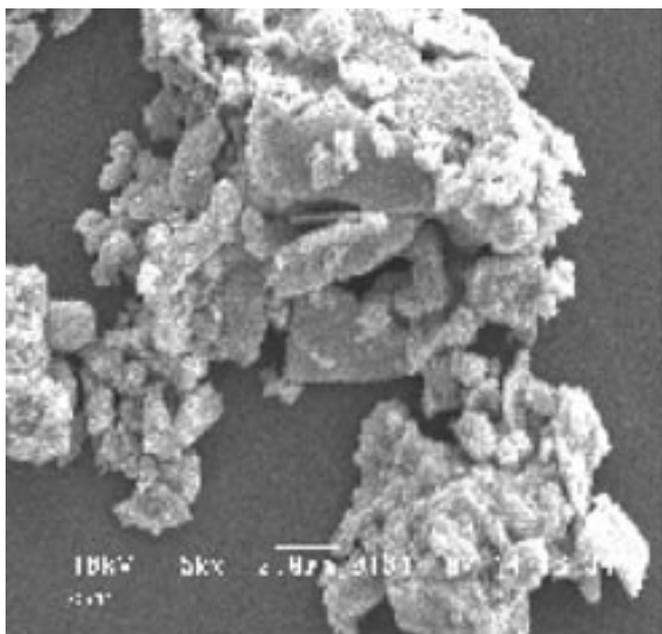
En la figura 4 se observan las fotografías obtenidas con MEB de los polvos cerámicos sintetizados por el método Pechini y tratadas térmicamente a  $900^\circ\text{C}$ . Según los difractogramas de rayos X, figuras 2(b) y (d), estas muestras están bien cristalizadas y presentan el fenómeno de descomposición espinoidal. En las fotografías es evidente la formación de agregados de nanopartículas, con un tamaño mayor a  $\sim 5 \mu\text{m}$ , indicando que los mecanismos de sinterización ya han comenzado a actuar y se han formado puentes sólidos, cuellos, entre las nanopartículas; esto pone en evidencia la alta reactividad del polvo obtenido por este método de

síntesis. Para comparación, en la figura 5 se muestran las fotografías obtenidas con MEB de los polvos sintetizados por coprecipitación; los aglomerados de tamaño micrométrico presentan una estructura tipo esponja que, posiblemente, con una molienda en atricción se podrían romper para obtener partículas nanométricas separadas.

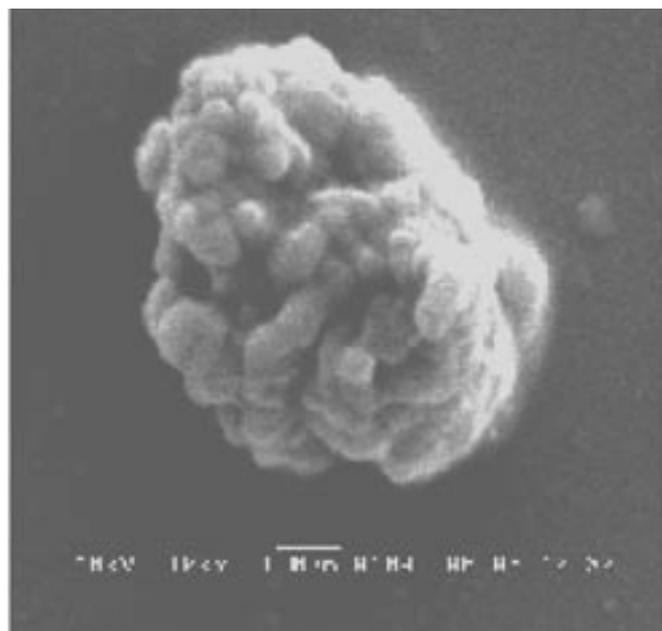
#### 4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se pueden extraer del trabajo realizado son:

1.- Los métodos químicos utilizados, coprecipitación y método Pechini, permiten obtener polvos cerámicos, de tamaño nanométrico, de los sistemas  $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$  y  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-CoO}$ . Con el estudio realizado, se pudieron determinar los principales fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante la formación de la fase sólida en el método de coprecipitación. La formación de complejos mono y polinucleares, a través de reacciones de hidrólisis y policondensación, la conformación de embriones y núcleos de la fase sólida y la disolución de los coloides, son los principales fenómenos que deben representar las curvas de valoración potenciométrica. En el método Pechini la conformación de la resina, que estará constituida principalmente por complejos carbonosos de Sn, Ti y/o Co, es el proceso más relevante. Un buen control sobre estos mecanismos de formación de partículas permitiría obtener polvos cerámicos con características pre-determinadas, en tamaño y forma de partícula, y la reproducibilidad del método.



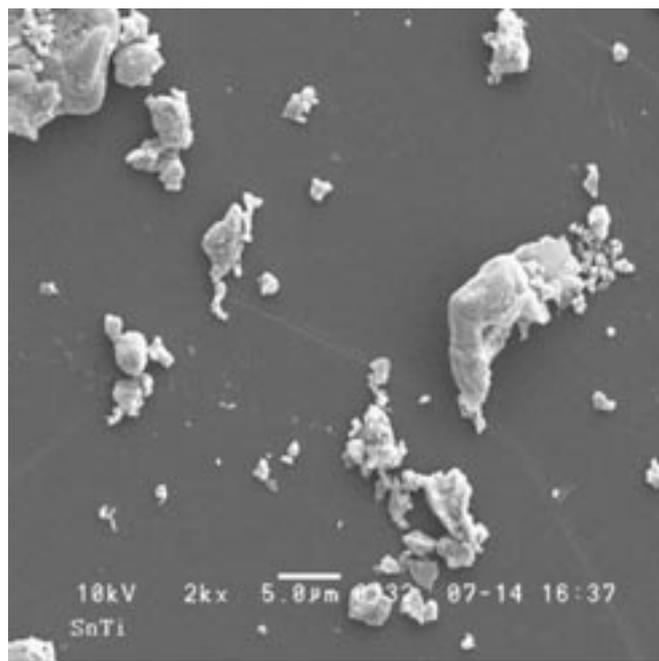
(a)



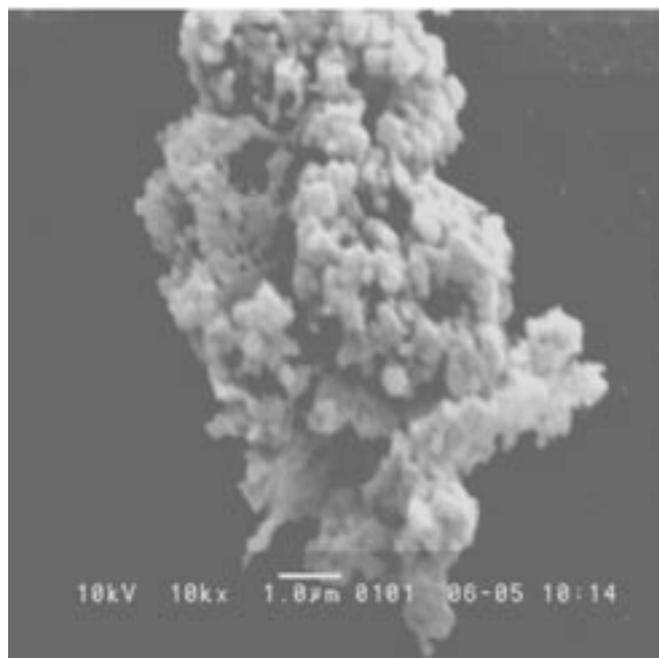
(b)

Fig. 4.- Fotografías obtenidas con MEB de los polvos cerámicos sintetizados por el método Pechini. El sistema (Sn,Ti)O<sub>2</sub> con composición 80:20, (a) y el sistema SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-CoO con composición 80:18:2 (b), respectivamente.

2.- Con base en el análisis térmico realizado a los polvos cerámicos sintetizados, y los resultados de DRX, se puede concluir que a partir de los 450°C, para el método de coprecipitación, y los 600°C, para el método Pechini, la única fase cristalina presente en las muestras es SnO<sub>2</sub>. Por lo tanto, con base en estos datos, los trabajos futuros deberán abordar el tema de la determinación de las condiciones adecuadas para el tratamiento térmico, en temperatura y duración, para garantizar la completa conformación de los óxidos en los sistemas binarios, y terciarios, reduciendo la posibilidad de formación de agregados de nanopartículas difíciles de romper.



(a)



(b)

Fig. 5.- Fotografías obtenidas por MEB de los polvos cerámicos sintetizados por el método de coprecipitación; (a) sistema (Sn,Ti)O<sub>2</sub> con composición 80:20 y (b) sistema SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-CoO con composición 80:18:2.

3.- Independiente del método de síntesis, y para las composiciones estudiadas, las muestras tratadas a 900°C durante 2 horas presentan descomposición espinoidal. Habría que realizar un estudio más cuidadoso para determinar cual es el efecto del proceso de síntesis utilizado sobre las características de la solución sólida que se forma en los sistemas binarios, (Sn,Ti)O<sub>2</sub>, y terciario, SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-CoO, y el diagrama de fases de los mismos.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al proyecto PROALERTA VIII.13 de la Red CyTED VIII.F de Materiales Electrocerámicos, por la ayuda económica brindada al Sr. C. Ararat para que pudiera realizar su pasantía en el LIEC – Araraquara/Brasil y al proyecto PROSUL-CNPq/Brasil por el aporte en suministros y reactivos para poder realizar la parte experimental.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. M. Jarzelski, J. P. Marton, "Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials-II. Electrical properties", *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 299C-310C (1976).
- 2.- K. L. Chopra, S. Major, P. K. Pandya, "Transparent conductors – A status review", *Thin Solids Films*, **102**, 1 (1983).
- 3.- K. Chatterjee, S. Chatterjee, A. Banerjee, M. Raut, N.C. Pal, A. Sen, H.S. Maiti, "The effect of palladium incorporation on methane sensitivity of antimony doped Tin", *Mater. Chem. & Phys.*, **81**, 33-38 (2003).
- 4.- J. G. Fagan, V. R. W. Amarakon, "Reliability and reproducibility of ceramic sensors – III", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**, 119-129 (1993).
- 5.- P. Olivi, E. C. P. Souza, E. Longo, J. A. Varela, L.O.S.Bulhoes, "preparation and characterization of a dip-coated SnO<sub>2</sub>film for transparent electrodes for transmissive electrochromic devices", *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L81 (1993).
- 6.- S. A. Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, "A new SnO<sub>2</sub>-based varistor system", *J. Mat. Sci. Lett.*, **14**, 692-694 (1995).
- 7.- E. R. Leite, A. M. Nascimento, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, "The influence of sintering process and atmosphere on the non-ohmic properties of SnO<sub>2</sub>-based varistor", *J. Mat. Sci. Mater. Electron.*, **10**, 321-327 (1999).
- 8.- P. R. Bueno, S. A. Pianaro, E. C. Pereira, L. O. S. Bulhoes, E. Longo, J. A. varela, "Investigation of the electrical properties of SnO<sub>2</sub> varistor system using impedance spectroscopy", *J. Appl. Phys.*, **84**, 3700-3705 (1998).
- 9.- P. R. Bueno, M. R. Cassia-Santos, E. R. Leite, E. Longo, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, "Nature of Schottky-type barrier of highly dense SnO<sub>2</sub> systems displaying non-ohmic behaviour", *J. Appl. Phys.*, **88**, 6545-6548 (2000).
- 10.- J. A. Varela, O. J. Whittermore, M. J. Ball, "Structural evolution during the sintering of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>-2 mole % CuO", en *Sintering'85*, G. C. Kuczynski, D. P. Uskokovic, H. Palmour III, M. M. Ristic (Editores), Plenum Press, New York, pp. 259-268, 1987.
- 11.- T. kimura, S. Inada, T. Yamaguchi, "Microstructure development in SnO<sub>2</sub> with and without additives", *J. Mater. Sci.*, **24**, 220-226 (1989).
- 12.- C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, A. F. Craievich, "Porosity evolution in SnO<sub>2</sub> xerogel during sintering under isothermal condition", *Phys. Rev. B*, **51**, 8801-8809 (1995).
- 13.- G. E. S. Brito, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, "Anisotropy of crystallite growth during sintering of SnO<sub>2</sub> xerogel", *J. Mater.Sci.*, **31**, 4087-4092 (1996).
- 14.- J. P. Ahn, J. K. Park, M. Y. Huh, "Effect of green density on the subsequent densification and grain growth of ultrafine SnO<sub>2</sub> powder during isochronal sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 2165-2167 (1997).
- 15.- M. S. castro, C. M. Aldao, "Characterization of SnO<sub>2</sub>-varistors with different additives", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 2233-2239 (1998).
- 16.- J. A. Cerri, E. R. Leite, D. Gouvea, E. Longo, "Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 799 – 804 (1996).
- 17.- Y. J. Wang, J. F. Wang, H. C. Chen, W. L. Zhong, P. L. Zhang, H. Dong, L. Y. Zhao, "Electrical properties of SnO<sub>2</sub>-ZnO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varistor systema", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, 96-99 (2000).
- 18.- J. C. Giuntini, W. Granier, J. V. Zanchetta, A. Taha, "Sol-gel preparation and transport properties of a tin oxide", *J. Mat. Sci. Lett.*, **9**, 1383-1388 (1990).
- 19.- E. R. Leite, J. W. Gomes, M. M. Oliveira, E. J. H. Lee, E. Longo, J. A. Varela, C. A. Paskocimas, T. M. Boschi, F. Lanciotti, P. S. Pizani, P. C. Soares, "Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoribbons by a carbothermal reduction process", *J. nanosci. Nanotechn.*, **2** (2), 125-128 (2002).
- 20.- C. Herring, "Effect of change of scale on sintering phenomena" *J. Appl. Phys.*, **21** (4), 301-330 (1950).
- 21.- H. O. Finklea, *Semiconductor electrodes*, Elsevier, Amstendar, 1988.
- 22.- M. F. Yan, W. W. Rhodes, "Preparation and properties of TiO<sub>2</sub> varistors", *Appl. Phys. Lett.*, **40** (6), 536-537 (1982).
- 23.- W. Gopel, K. D. Shierbaum, "Current status and future prospects", *Sens. Actuators B*, **26-27**, 1-12 (1995).
- 24.- N. K. Flevaris, "Spinoidal decomposition in tetragonal system: SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 301-304 (1987).
- 25.- M. Park, T. E. Mitchell, A. H. Heuer, "Subsolidus equilibria in the TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> system", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 43-47 (1975).
- 26.- P. R. Bueno, E. R. Leite, L. O. S. Bulhoes, E. Longo, C. O. Paiva – santos, "Sintering and mass transport features of (Sn, Ti)<sub>2</sub>O polycrystalline ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 887-896 (2003).
- 27.- M. Redecka, K. zakrzewska, M. Rekas, "SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> solid solutions for gas sensors", *Sens. Actuators B*, **47**, 194-204 (1998).
- 28.- M. Redecka, P. Pasierb, K. zakrzewska, M. Rekas, "Transport properties of (Sn,Ti)O<sub>2</sub> polycrystalline ceramics and thin films", *Solid State Ionics*, **119**, 43-48 (1999).
- 29.- W. Y. Chung, D. D. Lee, B. K. Sohn, "Effects of added TiO<sub>2</sub> on the characteristics of SnO<sub>2</sub> – based thick film gas sensors", *Thin Solid Films*, **221**, 304-310 (1992).
- 30.- P. R. Bueno, M. R. Cassia-Santos, L. G. P. Simoes, J. W. Gomes, E. Longo, J. A. Varela, "Low-voltage varistor based on (Sn, Ti)<sub>2</sub>O ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (1), 282-284 (2002).
- 31.- M. R. Cassia-santos, Propiedades microestructurales y eléctricas del sistema (Sn-xTi)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, trabajo de Doctorado Universidad Federal de San Carlos, San Carlos – SP, 2003 (en Portugués).
- 32.- T. Yamamoto, H. Shimizu, "Some considerations on stability of electrical resistance of the TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> ceramic moisture sensor", *IEEE Trans. Componentes, Hybrids&Manuf.Techm.*, **CHMT-5** (2), 238-241 (1982).
- 33.- S. M. Sze (editor), *Semiconductor sensors*, John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- 34.- A. Ortiz, M. Mendoza, J. E. Rodríguez-Páez, "Naturaleza y formación de los complejos intermedios del sistema SnCl<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>OH-H<sub>2</sub>O", *Mater. Res.*, **4** (4), 265-272 (2001).
- 35.- A. M. Cruz, H. Avila, S. Castro, J. E. Rodríguez-Páez, "Síntesis de cerámicos de ZnO dopados con praseodimio y cobalto", *Mater. Res.*, **6** (2), 211-217 (2003).
- 36.- F. Burriel, F. Conde, S. Arribas, J. Hernandez, *Química analítica cualitativa*, editorial Paraninfo S. A., 1994.
- 37.- N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Butterworth-Heinemann Ltd, 1995.
- 38.- C. F. Baes, R. E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- 39.- W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, 1996.
- 40.- J. Jolivet, *Metal oxide chemistry and synthesis*, John Wiley & Sons Ltd, 2000.
- 41.- R. T. DeHoff, *Thermodynamics in materials science*, McGraw Hill Inc., 1993.
- 42.- J. E. Hillird, "Spinodal decomposition" en *Phase transformations*, H. I. Aaronson (Editor), ASM, Materials Park, Ohio, pp 497, 1970.

Recibido: 26.03.04

Aceptado: 25.11.04