

**OBTENCIÓN DE SENSORES DE GAS A PARTIR DE LOS SISTEMAS ESTAÑO-  
ANTIMONIO Y ESTAÑO-BISMUTO**

**ALEJANDRA MONTENEGRO HERNÁNDEZ**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA  
POPAYÁN  
2006**

**OBTENCIÓN DE SENSORES DE GAS A PARTIR DE LOS SISTEMAS ESTAÑO-  
ANTIMONIO Y ESTAÑO-BISMUTO**

**ALEJANDRA MONTENEGRO HERNÁNDEZ**

**Trabajo de grado como requisito parcial para optar al título de ingeniera  
Física.**

**Director**

**Dr. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PÁEZ.**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA  
POPAYÁN  
2006**

*Dedicada a mi precioso hijo Juan Camilo.*

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar me gustaría agradecer muy especialmente a mi director de trabajo de grado el doctor Jorge Enrique Rodríguez Páez, por todo el apoyo que me ha dado durante el desarrollo de este, y sobre todo por la confianza que depositó en mi.

También agradezco a mis compañeros y amigos de carrera: Rocio, Shirley, Ruth Emilse, Fernando, Jesús, Jairo, etc.

Y por aparte un gran agradecimiento a mi amigo del alma, mi mano derecha Adolfo Alfredo Mosquera Lozano, por que siempre estuvo cuando más lo necesitaba.

A mis compañeros de CYTEMAC: Lina Maria C, Janeth C. Cobo, Humar Avila, Ester Julia, Jairo Jose, (la vieja guardia) y por supuesto a los nuevos integrantes del grupo.

Al Químico Carlos Ararat por que el fue quien me oriento en el laboratorio y nunca se negó a prestarme ayuda, así estuviera muy ocupado.

A los profesores que me han orientado a lo largo de la carrera en especial a: Oscar Bermudez, Sonia Gaona, Claudia Villaquiran, Miguel Corchuelo, integrantes importantes del grupo CYTEMAC.

A los jurados y evaluadores la doctora Sonia Gaona y el doctor Julian Urresta, por que con sus aportes, permitieron el mejoramiento de este trabajo.

A COLCIENCIAS, por que con su financiamiento (1103-14-17900) permitió que este se realizara.

Al proyecto PROALERTA VIII.13 de la red CYTED que coordina el Dr. José de Frutos, por la ayuda económica brindada para poder realizar mi pasantía en el INTEMA, Mar del plata/Argentina.

A la unidad de microscopia electrónica de la universidad del Cauca en especial a la señora Patricia Mosquera.

A los miembros del instituto de investigación en materiales cerámicos en Mar del Plata/Argentina por que me recibieron muy bien durante mi estancia, en especial a la doctora Miriam Susana Castro por ser mi tutora y amiga y al Doctor Miguel Adolfo Ponce por toda su colaboración, también a los miembros del grupo Catálisis de esta institución, Paola, Patzy, Claudia, Carmiña, Hector, Jorge, Fernando, Leandro, etc... por esa linda amistad.

A los miembros del grupo Catálisis de la universidad del cauca en especial al profesor Lucho a Claudia y Manuel.

¿Y cómo olvidar a mi familia? Mis padres Javier y Yolanda, mi hermana Catalina, a mi compañero y esposo Miller, y sobre todo al motor de mi vida, mi todo, mi precioso tesoro, mi hijo Juan Camilo. Sin ellos, mi familia, ni esta tesis, ni yo seríamos como somos, no tengo palabras para agradecerles lo que han hecho y siguen haciendo por mí.

## CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	24
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>25</b>
<b>2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>27</b>
<b>2.1. ASPECTOS GENERALES SOBRE SENSORES DE GAS</b>	<b>27</b>
2.1.1. Bandas de energía en los sensores semiconductores	28
2.1.2. Obtención de los sensores	31
<b>2.2. USO DEL <math>\text{SnO}_2</math> COMO SENSOR DE GAS</b>	<b>32</b>
2.2.1. Aplicaciones de los sensores de gas	37
<b>3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>44</b>
<b>3.1. OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA</b>	<b>44</b>
3.1.1. Método de precipitación controlada	44
3.1.2. Método del precursor polimérico, Pechini	47
<b>3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS OBTENIDOS</b>	<b>50</b>
3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	50
3.2.2. Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	51
3.3.3. Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Térmico Gravimétrico (TG).	52
3.3.4. Distribución de tamaño de partícula	52
3.3.5. Microscopía electrónica	53
3.3.5.1. Microscopía electrónica de transmisión (MET).	53
3.3.5.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).	53
<b>3.4. CONFORMADO DE LAS PELÍCULAS GRUESAS</b>	<b>54</b>
<b>3.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS GRUESAS</b>	<b>55</b>

3.5.1.	Respuesta eléctrica	55
3.5.2.	Microscopía electrónica de barrido	57
3.5.3.	Microscopía de fuerza atómica (MFA).	57
4	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	60
4.1.	MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA	60
4.1.1.	Obtención de SnO <sub>2</sub> , utilizando sulfato de estaño como precursor	60
4.1.1.1.	Valoración potenciométrica	61
4.1.1.2.	Valoración conductimétrica	65
4.1.1.3.	Caracterización de la fase sólida de las suspensiones	67
4.1.1.3.1.	Difracción de rayos X	67
4.1.1.3.1.1.	Efecto del valor del pH en el sistema	67
4.1.1.3.1.2.	Efecto del lavado en el sistema	69
4.1.1.3.2.	Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	71
4.1.1.3.2.1.	Efecto del valor del pH en el sistema	71
4.1.1.3.2.2.	Efecto del lavado y el tratamiento térmico sobre el sistema	73
4.1.2	Obtención de SnO <sub>2</sub> utilizando cloruro de estaño como precursor.	82
4.1.2.1	Valoración potenciométrica	82
4.1.2.2	Valoración conductimétrica	84
4.1.3.	Obtención de óxido de bismuto	85
4.1.3.1	Valoración potenciométrica	86
4.1.4	Obtención del óxido de antimonio	87
4.1.4.1.	Valoración potenciométrica	88
4.1.4.2.	Caracterización de las suspensiones de antimonio	89
4.1.4.2.1.	Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	90
4.2.	MÉTODO PECHINI.	92
4.3.	CARACTERIZACIÓN.	

4.3.1.	USO DE SULFATO DE ESTAÑO COMO PRECURSOR.	94
4.3.1.1	Caracterización de los polvos cerámicos	93
4.3.1.1.1.	Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Térmico Gravimétrico (TG).	94
4.3.1.1.2.	Fases cristalinas presentes en los sólidos	101
4.3.1.1.3.	Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	112
4.3.1.1.4.	Distribución de tamaño de partícula	117
4.3.1.1.5	Microscopía electrónica de transmisión.	119
4.3.1.1.6.	Microscopía electrónica de barrido.	119
4.3.1.2.	Caracterización de las películas gruesas.	121
4.3.2.2.1.	Respuesta eléctrica de las películas gruesas	121
4.3.2.2.2.	Microscopía de las películas gruesas.	131
4.3.2.	USO DE CLORURO DE ESTAÑO COMO PRECURSOR.	136
4.3.2.1.	Caracterización de los polvos cerámicos	136
4.3.2.1.1.	Fases cristalinas presentes en los sólidos	136
4.3.2.1.2.	Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	140
4.3.2.1.3.	Microscopía electrónica de transmisión.	146
4.3.2.	Caracterización de las películas gruesas.	146
4.3.2.1.	Respuesta eléctrica de las películas gruesas	146
5.	<b>CONCLUSIONES.</b>	152
6.	<b>PROYECCIÓN DEL TRABAJO DE GRADO</b>	156
6.1.	TRABAJOS FUTUROS	156
6.2	Divulgación de resultados.	158
7.	<b>ANEXOS</b>	160



## LISTA DE TABLAS.

	Pág
<b>Tabla 2.1.</b> Potenciales usos de los sensores de gas.	38
<b>Tabla 3.1.</b> Concentraciones de los óxidos de estaño y bismuto utilizados para obtener las muestras mediante MPC y empleando el sulfato de estaño como precursor.	46
<b>Tabla 3.2.</b> Concentraciones de los óxidos de estaño y antimonio utilizados para obtener las muestras mediante MPC y empleando el sulfato de estaño como precursor.	46
<b>Tabla 3.3.</b> Concentraciones de los óxidos de estaño y bismuto utilizados para obtener las muestras mediante MPC y empleando el cloruro de estaño como precursor.	47
<b>Tabla 3.4.</b> Concentraciones de los óxidos de estaño y bismuto utilizados para obtener las muestras mediante el método pechini y empleando el sulfato de estaño como precursor.	49
<b>Tabla 3.5.</b> Concentraciones de los óxidos de estaño y antimonio utilizados para obtener las muestras mediante MPC y empleando el cloruro de estaño como precursor.	49
<b>Tabla 3.6.</b> Concentraciones de los óxidos de estaño y bismuto utilizados para obtener las muestras mediante MPC y empleando el cloruro de estaño como precursor.	49
<b>Tabla 4.1.</b> Principales bandas de los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema sulfato de estaño obtenidas a diferentes valores de pH.	72
<b>Tabla 4.2.</b> Principales bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas obtenidas para el sistema de estaño, a pH 3.97, sin lavar, lavada tres veces y tratadas a 600°C durante 2 horas.	74

<b>Tabla 4.3.</b> Principales bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema de estaño, a pH 6.25, sin lavar, lavada tres veces y tratadas térmicamente a 600°C.	76
<b>Tabla 4.4.</b> Principales bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema de estaño, a pH 6.40, sin lavar, lavada tres veces y tratadas térmicamente a 600°C.	78
<b>Tabla 4.5.</b> Principales bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema de estaño, a pH 9.35, sin lavar, lavada tres veces y tratadas térmicamente a 600°C.	80
<b>Tabla 4.6.</b> Asignación de los grupos funcionales a las bandas presentes en los espectros de las muestras tomadas en diferentes etapas del proceso de obtención de la solución de antimonio.	91
<b>Tabla 4.7.</b> Valores de $2\theta$ , espaciamiento entre planos y los parámetros de red para el SnO <sub>2</sub> .	102
<b>Tabla 4.8(a).</b> Valor del ángulo ( $2\theta$ ) para el pico (110) del SnO <sub>2</sub> y su correspondiente valor de d, para muestras del sistema Sn-Bi obtenidas por MPC.	104
<b>Tabla 4.8(b).</b> Valor del ángulo ( $2\theta$ ) para el pico (101) del SnO <sub>2</sub> y su correspondiente valor de d, para muestras del sistema Sn-Bi obtenidas por MPC.	104
<b>Tabla 4.8(c).</b> Valores de los parámetros de red de la celda unitaria de los sistemas SnO <sub>2</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> estudiados, obtenidos por MPC. Página	105
<b>Tabla 4.9(a).</b> Valor del ángulo ( $2\theta$ ) para el pico (110) del SnO <sub>2</sub> y su correspondiente valor de d, para muestras del sistema Sn-Sb obtenidas por MPC.	107
<b>Tabla 4.9(b).</b> Valor del ángulo ( $2\theta$ ) para el pico (101) del SnO <sub>2</sub> y su correspondiente valor de d, para muestras del sistema Sn-Bi obtenidas por MPC.	107
<b>Tabla 4.9(c).</b> Valores de los parámetros de red de la celda unitaria de los sistemas SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> estudiados y que fueron sintetizados utilizando	107

el método de precipitación.

**Tabla 4.10(a).** Valor del ángulo ( $2\theta$ ) para el pico (110) del  $\text{SnO}_2$  y su correspondiente valor de  $d$ , para muestras del sistema Sn-Bi obtenidas por Pechini. 109

**Tabla 4.10(b).** Valor del ángulo ( $2\theta$ ) para el pico (101) del  $\text{SnO}_2$  y su correspondiente valor de  $d$ , para muestras del sistema Sn-Bi obtenidas por Pechini. 109

**Tabla 4.10(c).** Valores de los parámetros de red de la celda unitaria de los sistemas  $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  estudiados y que fueron sintetizados utilizando el método Pechini. 109

**Tabla 4.11(a).** Valor del ángulo ( $2\theta$ ) para el pico (110) del  $\text{SnO}_2$  y su correspondiente valor de  $d$ , para muestras del sistema Sn-Sb obtenidas por Pechini. 111

**Tabla 4.11(b).** Valor del ángulo ( $2\theta$ ) para el pico (101) del  $\text{SnO}_2$  y su correspondiente valor de  $d$ , para muestras del sistema Sn-Sb obtenidas por Pechini. 111

**Tabla 4.11(c).** Valores de los parámetros de red de la celda unitaria de los sistemas  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  estudiados y que fueron sintetizados utilizando el método Pechini. 111

**Tabla 4.12.** Principales bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema estaño-bismuto, obtenidas por el método de precipitación, sin y con tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$  (figura 4.43). 113

**Tabla 4.13.** Principales bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema estaño-antimonio, obtenidas por medio del método de precipitación, sin y con tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$  (figura 4.44). 114

**Tabla 4.14.** Principales bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema estaño-bismuto, obtenidas utilizando el método Pechini, sin y con tratamiento térmico a 115

600°C. (figura4.44).

**Tabla 4.15.** Principales bandas presentes en los espectros FTIR 117 correspondientes a muestras sólidas del sistema estaño - antimonio, obtenidas utilizando el método Pechini, sin y con tratamiento térmico a 600°C (Figura 4.45).

**Tabla 4.16.** Datos obtenidos de las graficas de distribución de tamaño 118 de partícula.

**Tabla 4.17.** Sensibilidad y tiempo de estabilización en presencia de O<sub>2</sub> y 124 CO, a 250° y 350°C, de películas gruesas del sistema Sn-Sb conformadas con polvos obtenidos por el método de precipitación.

**Tabla 4.18.** Sensibilidad y tiempo de estabilización en presencia de O<sub>2</sub> y 126 CO, a 250° y 350°C, de películas gruesas del sistema Sn-Sb conformadas con polvos obtenidos por el método Pechini.

**Tabla 4.19** Sensibilidad y tiempo de estabilización a la exposición de O<sub>2</sub> 1129 y CO, a 250° y 350°C, de películas gruesas del sistema SnO<sub>2</sub>-óxido de bismuto obtenidas por el método de precipitación controlada.

**Tabla 4.20.** Sensibilidad y tiempo de estabilización a la exposición de O<sub>2</sub> 130 y CO, a 250° y 350°C, de películas gruesas del sistema SnO<sub>2</sub>- óxido de bismuto obtenidas por el método Pechini.

**Tabla 4.21.** Principales bandas presentes en los espectros FTIR 141 correspondientes a muestras sólidas del sistema estaño - bismuto, muestras obtenidas utilizando el método de precipitación controlada, sin y con tratamiento térmico a 600°C (Figura 4.47).

**Tabla 4.22.** Principales bandas presentes en los espectros FTIR 143 correspondientes a muestras sólidas del sistema estaño - antimonio, obtenidas por el método de precipitación controlada, sin y con tratamiento térmico a 600°C (Figura 4.47).

**Tabla 4.23.** Bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes 144 a muestras sólidas del sistema estaño - bismuto, obtenidas por el método Pechini, sin y con tratamiento térmico a 600°C (Figura 4.49).

**Tabla 4.24.** Bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes 145  
a muestras sólidas del sistema estaño - antimonio, obtenidas utilizando  
el método Pechini, sin y con tratamiento térmico a 600°C (Figura 4.50).

## LISTA DE FIGURAS.

	Pag .
<b>Figura 2.1.</b> Estados de energía electrónicos en un semiconductor.	28
<b>Figura 2.2.</b> Esquema de la zona de agotamiento y modelo de bandas para los granos de polvo en contacto.	29
<b>Figura 2.3.</b> Esquema de los substratos de alúmina.	31
<b>Figura 2.4.</b> Celda unitaria de la estructura cristalina del SnO <sub>2</sub> .	31
<b>Figura 2.5.</b> Diagrama energético que ilustra la distorsión de las bandas de energía por la presencia de estados superficiales. E <sub>c</sub> y E <sub>v</sub> representan la energía de los bordes de las bandas de conducción y valencia.	33
<b>Figura 3.1.</b> Esquema del método pechini modificado.	47
<b>Figura 3.2.</b> Esquema de los substratos de alúmina.	53
<b>Figura 3.3.</b> Esquema del equipo utilizado para realizar las medidas eléctricas de las películas gruesas, cambio de la resistencia en función al tiempo de exposición a una atmósfera de gas.	55
<b>Figura 3.4.</b> Fotografía del equipo utilizado para las medidas eléctricas.	56
<b>Figura 4.1</b> Curva de Valoración potenciométrica del sistema SnSO <sub>4</sub> 0.3M/HNO <sub>3</sub> 0.1.	61
<b>Figura 4.2.</b> Curvas de valoración potenciométrica para diferentes concentraciones de sulfato de estaño. Página	63
<b>Figura 4.3.</b> Valoración conductimétrica del sistema SnSO <sub>4</sub> 0.3M / HNO <sub>3</sub> 0.1.	64
<b>Figura 4.4.</b> Curvas de valoración conductimétrica para diferentes concentraciones de sulfato de estaño.	65
<b>Figura 4.5.</b> Difractogramas correspondientes a muestras sólidas obtenidas a diferentes valores de pH, (a) 3.97, (b) 6.25, (c) 6.40 y (d) 9.35.	67
<b>Figura 4.6.</b> Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras	68

sólidas sin lavar, tercer lavado y posterior tratamiento térmico a 600°C, para un valor de pH de (a)3.97, (b)6.25, (c)6.40 y (d)9.35 del sistema de estaño.

**Figura 4.7.** Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra sólida lavada cinco veces con una solución 0.02M de etilendiamina, para un valor de pH de 6.40. 70

**Figura 4.8.** Espectros FTIR de muestras sólidas obtenidas a diferentes valores de pH (a) 3.97, (b) 6.25, (c) 6.40 y (d) 9.35, para el sistema de sulfato de estaño 0,3 M. 71

**Figura 4.9.** Espectros FTIR correspondientes a muestras obtenidas a pH 3.97 donde se indica el efecto de los lavados con agua (a) y del tratamiento térmico a 600°C (b). 72

**Figura 4.10** Espectros FTIR correspondientes a muestras obtenidas del sistema 0.3M de sulfato de estaño a un valor de pH de 6.25, donde se indican el efecto de los lavados (a) y el del tratamiento térmico a 600°C (b). 74

**Figura 4.11.** Espectros FTIR correspondientes a muestras obtenidas del sistema 0.3M de sulfato de estaño a un valor de pH de 6.40, donde se indican el efecto de los lavados (a) y el del tratamiento térmico a 600°C (b). 76

**Figura 4.12.** Espectros FTIR correspondientes a muestras obtenidas del sistema 0.3M de sulfato de estaño a un valor de pH de 9.35, donde se indican el efecto de los lavados (a) y el del tratamiento térmico a 600°C (b). 78

**Figura 4.13.** Espectro FTIR correspondiente a muestra sólida, obtenida del sistema 0.3M de sulfato de estaño a pH 6.40, con cinco lavados con etilendiamina. 80

**Figura 4.14.** Valoración potenciométrica del sistema  $\text{SnCl}_2$  0.3M / 0.1M  $\text{HNO}_3$ . 82

**Figura 4.15.** Valoración conductimétrica del sistema  $\text{SnCl}_2$  0.3M / 0.1M 83

HNO<sub>3</sub>.

**Figura 4.16** Curva de Valoración potenciométrica del sistema acetato de bismuto 0,1M/ HNO<sub>3</sub> 0.4M. 85

**Figura 4.17.** Curva de Valoración potenciométrica del sistema acetato de antimonio 0,1M. 87

**Figura 4.18.** Espectros infrarrojos correspondientes a muestras del sistema de antimonio tomadas en diferentes instantes de la conformación de la mezcla con el ácido cítrico y el etilenglicol. 89

**Figura 4.19.** Curvas de ATD-TG de la muestra de SnO<sub>2</sub> que contenía 0,5 % en moles de Bi. 93

**Figura 4.20.** Curvas de ATD (a) y TG (b) para las diferentes composiciones de SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analizadas. 94

**Figura 4.21.** Curvas de ATD-ATG de la muestra de SnO<sub>2</sub> que contenían 0,5 % en moles de Sb. Página 95

**Figura 4.22.** Curvas de ATD (a) y TG (b) para las diferentes composiciones de SnO<sub>2</sub>- Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estudiadas. 96

**Figura 4.23.** Curvas de ATD-ATG de la muestra de SnO<sub>2</sub> que contenía 0,5 % en moles de Bi. 97

**Figura 4.24.** Curvas de ATD (a) y TG (b) correspondientes a las diferentes composiciones de SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 98

**Figura 4.25.** Curvas de ATD-ATG de la muestra de SnO<sub>2</sub> que contenían 0,5 % en moles de Sb. 99

**Figura 4.26.** Curvas de ATD (a) y TG (b) para las diferentes composiciones de SnO<sub>2</sub>- Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 100

**Figura 4.27.** Difractograma de Rayos X de la muestra de óxido de estaño puro obtenida por precipitación controlada y calcinada a 600°C. 101

**Figura 4.28.** Difractogramas de rayos X correspondientes a una muestra con 0,5 % en moles de bismuto sin calcinar calcinada a 600°C. 102

**Figura 4.29.** Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras que presentan diferentes composiciones de bismuto, y que se sometieron a un 103



tratamiento térmico a 600°C.

**Figura 4.30.** Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras con 0,5 % en moles de antimonio sin calcinar y calcinada a 600°C. 104

**Figura 4.31.** Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras que presentan diferentes composiciones de antimonio y calcinadas a 600°C. 105

**Figura 4.32.** Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras con 0,5 % en moles de antimonio sin calcinar y calcinada a 600°C. 107

**Figura 4.33.** Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras que presentan diferentes composiciones de bismuto y calcinadas a 600°C. 107

**Figura 4.34.** Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras con 0,5 % en moles de antimonio sin calcinar y calcinada a 600°C. 109

**Figura 4.35.** Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras que presentan diferentes composiciones de antimonio y calcinadas a 600°C. 109

**Figura 4.36.** Espectros FTIR correspondientes a muestras con 0,5 % en moles de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sin calcinar y tratada térmicamente a 600°C. 111

**Figura 4.37.** Espectros FTIR correspondientes a muestras con 0,5 % en moles de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , sin calcinar y tratada térmicamente a 600°C. 113

**Figura 4.38.** Espectros FTIR correspondientes a muestras con 0,5 % en moles de bismuto, sin calcinar y tratada térmicamente a 600°C. 114

**Figura 4.39.** Espectros FTIR correspondientes a muestras con 0,5 % en moles de antimonio sin calcinar y otra tratada térmicamente a 600°C. 115

**Figura 4.40.** Grafica de distribución de tamaño de partícula obtenida al utilizar el método de sedigrafía para la muestra 1% en moles de bismuto, obtenida por MPC. 117

**Figura 4.41.** Morfología y tamaño de partícula de los polvos cerámicos de la muestra de  $\text{SnO}_2$ , a partir del precursor sulfato de estaño (pH 6,40) sintetizada través del método de precipitación controlada, sin tratamiento térmico (a) y tratada a 600°C durante 2 horas (b). Fotografías obtenidas utilizando MET. 118

**Figura 4.42.** Fotografía obtenida con Microscopia electrónica de barrido, 119

MEB; de los polvos cerámicos con 1% en moles de Bi obtenidos por precipitación.

**Figura 4.43.** Fotografías obtenidas con Microscopia electrónica de barrido, 120 de los polvos cerámicos con 1% en moles de Sb obtenidos por precipitación (a) y por el método Pechini (b).

**Figura 4.44.** Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a 122 una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), correspondientes a la muestra con 0,5% en moles de Sb, para diferentes temperaturas.

**Figura 4.45.** Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a 124 una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), para diferentes temperaturas, correspondientes a la muestra con 1% en moles de Sb,

**Figura 4.46.** Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a 125 una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), correspondientes a la muestra con 0,5% en moles de Sb, conformada utilizando polvo cerámico sintetizado por el método pechini.

**Figura 4.47.** Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a 127 una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), correspondientes a la muestra con 1% en moles de Sb.

**Figura 4.48.** Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a 127 una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), correspondientes a la muestra con 0,5% en moles de Bi, conformadas con polvos cerámicos sintetizados por precipitación.

**Figura 4.49.** Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a 128 una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), correspondientes a la muestra con 1% en moles de Bi, conformadas con polvos cerámicos sintetizados por precipitación.

**Figura 4.50.** Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a 129 una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), correspondientes a la muestra con 0,5% en moles de Bi, conformadas con

polvos cerámicos sintetizados por Pechini.

**Figura 4.51.** Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), correspondientes a la muestra con 1% en moles de Bi, conformadas con polvos cerámicos sintetizados por Pechini. 130

**Figura 4.52** Fotografía obtenida con Microscopia electrónica de barrido, MEB, de la película conformada con polvos cerámicos de óxido de estaño sintetizados por el método de precipitación controlada (Barra = 50 $\mu$ m). 131

**Figura 4.53** Fotografía obtenida con Microscopia electrónica de barrido, MEB, de la película conformada con polvos cerámicos de óxido de estaño obtenidos por el método de precipitación controlada; (barra = 0,5 $\mu$ m). 132

**Figura 4.54** Fotografía obtenida con Microscopia electrónica de barrido, MEB, de la película conformada con polvos cerámicos que contenían 1% en moles de bismuto, obtenidos por el método pechini (barra = 50 $\mu$ m(a), 0.5 $\mu$ m (b)). 133

**Figura 4.55** Fotografía obtenida con Microscopia electrónica de barrido, MEB, de la película conformada con polvos cerámicos que contenían 1% en moles de bismuto, obtenidos por el método pechini (barra = 50 $\mu$ m(a), 1 $\mu$ m (b) y (c)) . 133

**Figura 4.56** Fotografías obtenidas con Microscopia electrónica de barrido, MEB, de la película conformada con polvos cerámicos que contenían 3% en moles de bismuto obtenidos por el método pechini (barra = 50 $\mu$ m(a), 1 $\mu$ m (b)). 134

**Figura 4.57** Fotografías obtenidas con Microscopia electrónica de barrido, MEB; de la película conformada con polvos cerámicos que contenían 1% en moles de antimonio obtenidos por el método pechini barra = 50 $\mu$ m(a), 1 $\mu$ m (b) y (c). 135

**Figura 4.58.** Topografía obtenida por MFA de polvos del sistema SnSO<sub>4</sub> – HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O – NH<sub>4</sub>OH obtenidos a un valor de pH de 6,40 y calcinado a 600°C. 135

<b>Figura 4.59.</b> Difractogramas de rayos X correspondientes a una muestra con 5 % en moles de bismuto sin calcinar y calcinada a 600°C.	136
<b>Figura 4.60.</b> Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras que contienen diferentes composiciones de bismuto y que fueron tratadas térmicamente a 600°C	137
<b>Figura 4.61.</b> Difractogramas de rayos X correspondientes a una muestra con 1 % en moles de antimonio sin calcinar y calcinada a 600°C.	137
<b>Figura 4.62.</b> Difractogramas de rayos X correspondientes a una muestra con 10 % en moles de bismuto sin calcinar y calcinada a 600°C.	138
<b>Figura 4.63.</b> Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras que contienen diferente concentración de bismuto y que fueron tratadas a 600°C.	139
<b>Figura 4.64.</b> Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras con 1 % en moles de antimonio sin calcinar y calcinada a 600°C.	139
<b>Figura 4.65.</b> Espectros FTIR correspondientes a muestras con 10 % en moles de bismuto sin calcinar y otra tratada térmicamente a 600°C.	141
<b>Figura 4.66.</b> Espectros FTIR correspondientes a muestras con 1 % en moles de antimonio sin calcinar y tratada térmicamente a 600°C.	142
<b>Figura 4.67.</b> Espectros FTIR correspondientes a muestras con 10 % en moles de bismuto, sin calcinar y tratada térmicamente a 600°C.	144
<b>Figura 4.68.</b> Espectros FTIR correspondientes a muestras con 1 % en moles de antimonio sin calcinar y tratada térmicamente a 600°C.	145
<b>Figura 4.69.</b> Morfología y tamaño de partícula de los polvos cerámicos de la muestra con 10% en moles de bismuto tratada térmicamente a 600°C durante 2 horas, obtenida a través del método de precipitación controlada (a) y con molienda de atricción (b). Fotografías obtenidas utilizando MET.	146
<b>Figura 4.70.</b> Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno, para la muestra con 10% en moles de Bi a	147

diferentes temperaturas 350(a) y 420°C(b).

**Figura 4.71.** Curvas de resistencia donde se muestra el comportamiento 148 de la muestra con 10% moles de Bi, cuando es expuesta a oxígeno, y después CO(a) y posteriormente se le inyecta aire (b).

## ÍNDICE DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.

Adsorbido	Ads
Acido cítrico	AC
Análisis térmico diferencial	ATD
Análisis termogravimétrico	ATG
Angulo de difracción	$2\theta$
Angstrom	Å
Banda de conducción	BC
Banda de valencia	BV
Antimonio	Sb
Bismuto	Bi
Capacidad calorífica	Cp
Centímetro	cm
Concentración molar	M
Conductividad	K
Difracción de rayos X	DRX
Energía	E
Espaciamiento entre planos	d
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	FTIR
Etilenglicol	ETG
Grados Celsius	°C
Grados Kelvin	°K
Gramos	g
Kilo voltios	KV
Longitud de onda	$\lambda$
Método de precipitación controlada	MPC
Micrómetro	$\mu\text{m}$

Microscopia de barrido por tuneleo	STM
Microscopia de fuerza atómica	MFA
Microscopia electrónica de fuerza lateral	LFM
Mili amperios	mA
Mililitros	mL
Minutos	min
Manómetros	nm
Ohmios	ohm
Porcentaje	%
Revoluciones por minuto	r.p.m.

## RESUMEN

Dada la importancia que tiene el SnO<sub>2</sub> (óxido de estaño) como sensor de gas, es de gran interés investigar como mejorar las características sensoras de este óxido. Durante el desarrollo de este trabajo de grado se estudió la síntesis de polvos cerámicos de los sistemas SnO<sub>2</sub> –óxido de bismuto y SnO<sub>2</sub> – óxido de antimonio, donde se variaron los porcentajes de los elementos presentes en los mismos para tener información sobre el efecto de la naturaleza y concentración de los dopantes en las características sensoras de los materiales obtenidos.

Para la obtención de los polvos cerámicos se utilizaron dos métodos de síntesis: el método de precipitación controlada y el método de precursor polimérico o Pechini. Estos métodos permitieron obtener partículas con tamaño nanométrico, propiedad que determinó las características finales de los dispositivos. Para definir la temperatura óptima del tratamiento térmico, necesaria para obtener el óxido a utilizar como sensor, se realizó el Análisis Térmico (ATD/TG). La caracterización estructural y física de los polvos cerámicos sintetizados se efectuó mediante Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Distribución de Tamaño de Partícula (sedigraph), y Microscopia de Barrido (MEB) y Electrónica (TEM). Con los polvos sintetizados se conformaron películas gruesas sobre sustratos de alúmina a través de la técnica de “screen printing”. Se determinó la variación temporal de la resistencia eléctrica del sensor al cambiar la atmósfera de vacío a oxígeno y de vacío a monóxido de carbono, además las películas se caracterizaron utilizando Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopia de Fuerza Atómica (MFA) para analizar su microestructura.



## 1. INTRODUCCIÓN.

En gran cantidad de actividades industriales y domésticas se requiere del control y medición de los gases que son utilizados o emitidos durante los diferentes procesos; ésto exige mejorar los sistemas de detección de los gases, lo que conduce a una mayor seguridad tanto industrial como en el hogar y a un trato más amigable con el medio ambiente. Una de las técnicas más ampliamente utilizadas en la detección de gases es la de los sensores de gas en estado sólido. Esta consiste en colocar un semiconductor entre dos electrodos de metal los cuales se usan para medir la conductancia, parámetro que cambia cuando se modifica la composición del medio que lo rodea. Las desventajas que presentan estos sensores químicos son su falta de estabilidad, selectividad y reproducibilidad. Con el fin de mejorar características se buscan alternativas como el uso de nuevos materiales o la optimización de los ya existentes, uno de los más investigados es el óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), material que posee una gran capacidad de detección de gases reductores, para ello se consideran factores como el control de su microestructura, determinada por las características de la materia prima y su procesamiento, y la adición de dopantes que añadidos en bajas concentraciones mejoren las propiedades sensoras del sistema. Indudablemente el método de síntesis, los parámetros y las etapas más importantes del proceso de síntesis utilizado para la obtención de los polvos cerámicos, y la adición del antimonio y el bismuto al sistema de estaño, debe tener un efecto importante sobre la capacidad sensora del mismo.

Por otro lado, este trabajo se abordó teniendo en cuenta los siguientes objetivos fijados inicialmente:

- Obtener sensores de gas, a partir de materia prima sintetizada por medio de los métodos precipitación controlada y precursor polimérico, teniendo en

cuenta los efectos de estos y de la incorporación de aditivos sobre las propiedades que presenta el óxido de estaño como sensor de gas.

- Determinar los parámetros más importantes involucrados en los procesos de síntesis; precursor polimérico y precipitación controlada, con el fin de mejorar las características de la materia prima, para la elaboración de sensores de gas, tales como el tamaño y morfología de las partículas.
- Determinar las condiciones más adecuadas como la temperatura y concentración de aditivos, para el sistema con base en SnO<sub>2</sub>, con el fin de optimizar sus propiedades sensoras.
- Caracterizar microestructuralmente los polvos cerámicos, de los sistemas Sn-Bi y Sn-Sb (estaño- Bismuto y Estaño- Antimonio), obtenidos a través de los métodos de síntesis utilizados.
- Medir el cambio de la resistencia eléctrica de los sensores de gas, fabricados con las partículas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas, en función del tiempo de exposición a gases como oxígeno y monóxido de carbono.
- Determinar la influencia del óxido de antimonio y óxido de bismuto sobre las propiedades que presenta el óxido de estaño como sensor de gas.

## **2. MARCO TEÓRICO.**

### **2.1. ASPECTOS GENERALES SOBRE SENSORES DE GAS.**

Un sensor es un dispositivo que consta de dos partes principales: un elemento sensible o activo, cuyas propiedades físicas o químicas cambian en presencia de aquello que se desea detectar, y un elemento transductor que convierte los cambios en las propiedades del elemento activo en una señal eléctrica.

Los sensores semiconductores de gas son dispositivos en los cuales el semiconductor es el elemento activo. En ellos ocurre una reacción entre el material y los gases del entorno lo que produce un cambio en la resistencia del semiconductor [1]. Los mecanismos a través de los cuales la atmósfera gaseosa puede afectar la conductancia de un semiconductor son [2, 3]:

1. Oxidación / Reducción. En este mecanismo los gases participan en una reacción química de defectos que altera la estequiometría de la superficie del material. Dado que el estado electrónico nativo predominante en el sólido es el donador, debido a los defectos estequiométricos que posee, entonces la concentración del gas a sensar, presente en la atmósfera circundante, debe afectar la estructura y la concentración de portadores de carga en el material.
2. Intercambio iónico. Como resultado del intercambio iónico, entre el gas y la superficie del sólido se forma una capa superficial, con una estructura electrónica y conductividad diferente con relación al material base.
3. Adsorción directa de gas. La molécula de gas se adsorbe en la superficie del material y actúa como un centro que atrapa o dona electrones a la banda de conducción; un agente oxidante, por ejemplo el oxígeno, extrae

uno o dos electrones del semiconductor y un agente reductor, por el contrario, dona uno o dos electrones al semiconductor.

En la práctica cualquiera de los mecanismos indicados puede prevalecer pero lo normal es que se presente una combinación de ellos durante una interacción entre el material sensor y el gas; los procesos de adsorción / desorción de los gases y la reacción superficial con las especies adsorbidas son los mecanismos más importantes en los sensores semiconductores de gas [3].

El principal atractivo de los sensores semiconductores es su bajo costo pero presentan el problema de que no se puede garantizar resultados reproducibles cuantitativamente. Esto se debe, por ejemplo, a que su comportamiento depende de la resistencia intergranular, la que puede variar si ocurren pequeñas modificaciones en la preparación del material, cada sensor puede presentar características diferentes al inicio de su operación. Debido a que los sensores operan a temperaturas elevadas, pequeños cambios en la estequiometría generadas por las reacciones irreversibles con las “impurezas” de los gases atmosféricos pueden afectar la estabilidad del material [4].

El  $\text{SnO}_2$  es un material semiconductor tipo n, transparente y de gran estabilidad química y mecánica, y por esto debemos tener en cuenta, las bandas de energía en los sensores semiconductores.

### **2.1.1. Bandas de energía en los sensores semiconductores.**

Cuando los orbitales electrónicos de varios átomos se solapan, por ejemplo en un sólido, sus niveles discretos de energía conforman bandas de energía que pueden ser prácticamente “continuas” como en los metales; en un semiconductor intrínseco, los orbitales más externos forman dos bandas de energía: la de conducción (BC) y la de valencia (BV) (figura 2.1). Las bandas están separadas por una brecha de energía prohibida, denominada banda prohibida o ‘gap’, donde no existen estados electrónicos permitidos salvo que se introduzcan dopantes [5].

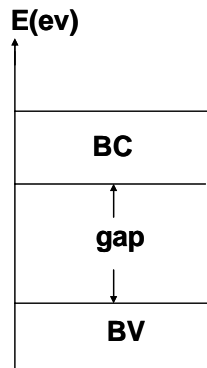


Figura 2.1. Estados de energía electrónicos en un semiconductor [6].

A  $T = 0^\circ\text{K}$  la banda de valencia está completamente llena y la banda de conducción vacía, por lo que el material es aislante. Pero a  $T > 0^\circ\text{K}$ , algunos electrones son excitados térmicamente a la BC, generando en el material conducción eléctrica. En general, la probabilidad de que un electrón llene un estado de energía  $E$  viene dada por la estadística de Fermi-Dirac a través de la siguiente expresión: [5, 6].

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_f}{k_B T}}} \quad (2.1)$$

donde  $k_B = 8,6 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$  es la constante de Boltzmann y  $E_f$  es la energía de Fermi. Si para un nivel de energía  $E$  es tal que,  $E \ll E_f$ ,  $f(E)$  tiende a 1, entonces ese nivel de energía se encuentra ocupado. Cuando  $E - E_f \gg k_B T$  entonces [2, 5, 6]:

$$f(E) = e^{-\frac{E - E_f}{k_B T}} \quad (2.2)$$

Es decir que la probabilidad de ocupación de un nivel de energía se puede describir utilizando la distribución de Maxwell-Boltzmann. Considerando los semiconductores tipo n, la concentración de electrones en la banda Conducción estaría dada por [6]:

$$n = N(E_c) \cdot f(E_c) = N_c \cdot e^{-\frac{E_c - E_f}{k_B T}} \quad (2.3)$$

donde  $N_c$  es la densidad efectiva de estados en el fondo de la banda de conducción. Como en semiconductores tipo n la conducción ocurre por movimiento de electrones en la banda de conducción, la conductividad eléctrica dependerá de la concentración de estos portadores [5, 6].

En la figura 2.2 se ilustra el esquema de granos de polvo en contacto y se muestra la zona de agotamiento generada en la superficie de los granos. También se observa el modelo de bandas para los granos, donde los electrones deben superar una barrera de altura  $q \cdot V_s$ , que es la energía para cruzar de un grano hacia otro, donde  $q$  es la carga electrónica y  $V_s$  es el potencial superficial.

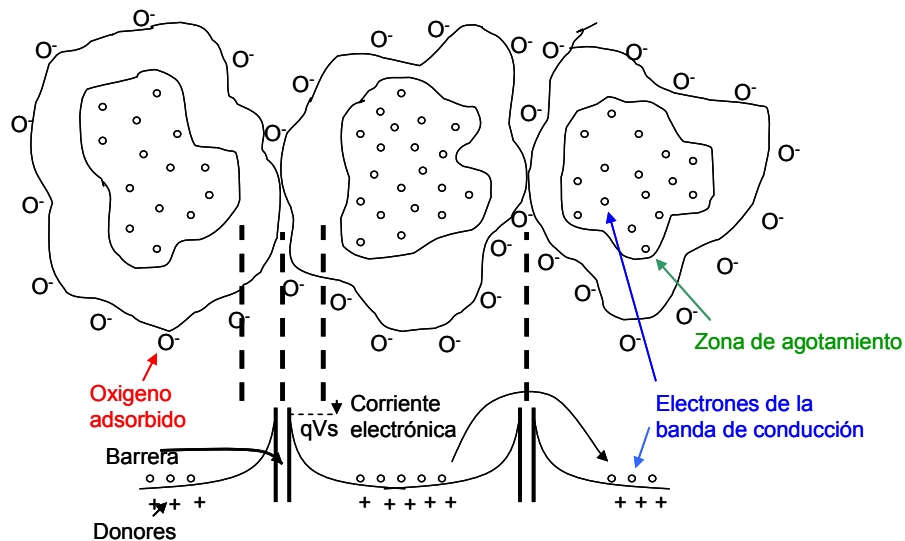


Figura 2.2. Esquema de la zona de agotamiento y modelo de bandas para los granos de polvo en contacto.

### **2.1.2. Obtención de los sensores.**

Es muy importante el método de síntesis que se utilice para obtener la materia prima ya que de éste dependerán características como el tamaño, distribución de tamaño y morfología de las partículas de los polvos cerámicos obtenidos que afectarán, de acuerdo con lo analizado en la figura 2.2, las propiedades del dispositivo que se conforme con ellos.

Para modificar o controlar las propiedades superficiales del SnO<sub>2</sub> se suelen introducir aditivos, usualmente metales nobles [8-10]. Los efectos más importantes de esta adición están relacionados con el aumento de la sensibilidad del sensor, así como con la disminución de la temperatura a la que se presenta el máximo de sensibilidad. Todos estos efectos surgen como consecuencia del aumento de la actividad catalítica que se produce al añadir, por ejemplo metales nobles. En general, cuando ellos se adicionan al SnO<sub>2</sub>, se espera que formen “clusters” en la superficie del óxido y que dependiendo de la naturaleza del metal añadido, su concentración y el gas circundante, estos clusters estarán en forma metálica u oxidada. En cualquier caso, en el lugar de contacto del metal noble con el óxido semiconductor se crea una barrera que estará completamente caracterizada por la afinidad electrónica del semiconductor; es por esto que los estados superficiales creados por la presencia del metal noble fijarían el nivel de Fermi del sistema semiconductor aditivo. [2, 3, 5].

Para la conformación de las películas sensores de gas se utiliza alúmina como sustrato, a la que previamente se le deposita una fina capa de oro en forma de caminos interdigitales, figura 2.3. Sobre este sustrato se deposita la película gruesa que se conforma a partir de una pasta obtenida previamente mezclando el polvo cerámico con un compuesto orgánico [5-7, 11, 12].

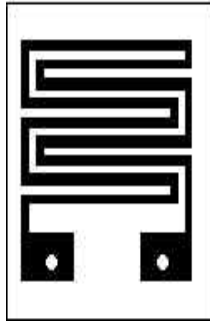


Figura 2.3. Esquema de los substratos de alúmina [2].

## 2.2. USO DEL $\text{SnO}_2$ COMO SENSOR DE GAS.

Como ya se menciona, el  $\text{SnO}_2$  es un material semiconductor tipo n, sólo tiene una fase estable, la casiterita, con una estructura cristalina tetragonal tipo rutilo. El calor de formación de esta estructura es de  $1.9 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$  y la capacidad calorífica del material es de  $C_p = 52.59 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . La densidad a  $300 \text{ }^\circ\text{K}$  es  $6.95 \text{ g cm}^{-3}$  y su punto de fusión de  $1630^\circ\text{C}$  [13]. La estructura del semiconductor es de tipo cristalina, donde cada átomo de estaño está ligado a seis átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno a tres de estaño como primeros vecinos, en los vértices de un triángulo aproximadamente equilátero [14, 15], figura 2.4. Los parámetros de red son  $a = 4.737 \text{ \AA}$  ( $a=b$ ) y  $c = 3.186 \text{ \AA}$ . y las posiciones atómicas en la celda unitaria, a  $300 \text{ }^\circ\text{K}$ , son  $(0, 0, 0)$  y  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  para el metal y  $\pm (u, u, 0)$  y  $(\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2})$ , con  $u=0.387$ , para el oxígeno.

Los principales yacimientos de este mineral se encuentran en Brasil, Perú, y Bolivia.

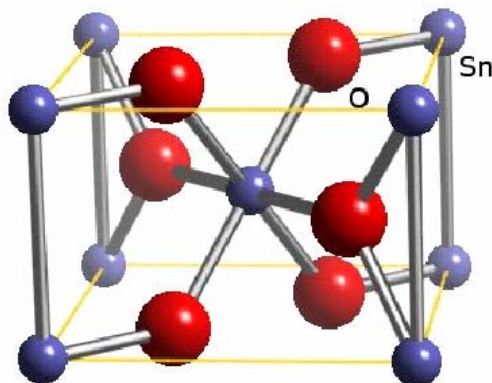


Figura 2.4. Celda unitaria de la estructura cristalina del  $\text{SnO}_2$ .



El óxido de estaño es ampliamente usado en la industria de la cerámica como opacador y esmalte para vidrios, otro uso es la conformación de una película transparente que se le aplica a la superficie de las botellas de vidrio para aumentar su resistencia mecánica, resistencia a la abrasión y permite aumentar su brillo. Aproximadamente 3500 toneladas son consumidas anualmente en la industria del vidrio. [16].

Al igual que el óxido de cinc, 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 [17], varistores [18], catalizadores [19], dispositivos optoelectrónicos, electrodos electrocatalíticos y celdas fotovoltaicas [20-22].

Con relación a la sensibilidad química del óxido de estaño, puede considerarse desde dos puntos de vista: (1) la función receptora que reconoce o identifica una sustancia química y (2) la función transductora que transforma una señal química en una señal de salida; mientras la primera está determinada por la superficie de cada partícula semiconductor, la segunda depende de la microestructura del elemento sensor [6].

Entre los métodos más utilizados para la obtención del  $\text{SnO}_2$  se pueden citar: precipitación [23], sol-gel [24], condensación de fase gaseosa, "spray pirolisis", microondas, microemulsión, precursor polimérico [25], reacciones en estado sólido a través de la descomposición de carbonatos [26], deposición en fase vapor, oxidación del  $\text{SnO} (\alpha)$  a  $\text{SnO}_2$  y rutas hidrotérmicas, entre otros.

El óxido de estaño es un semiconductor tipo n debido a la existencia de niveles donadores, se atribuyen generalmente a la simple y doble ionización de las vacancias de oxígeno [6]; esta característica del  $\text{SnO}_2$  es lo que lo hace apto para utilizarlo como sensor de gases. La sensibilidad del óxido de estaño a los gases reductores es el resultado de una reacción química del oxígeno quimisorbido con gases como el hidrógeno, el monóxido de carbono o los hidrocarburos [4,10]. Técnicas espectroscópicas han indicado que a temperatura ambiente el oxígeno

que existe en el aire se adsorbe en forma ionizada sobre la superficie del SnO<sub>2</sub>; este fenómeno se conoce como adsorción iónica [1]. El oxígeno adsorbido en la superficie toma electrones de la banda de conducción del SnO<sub>2</sub> lo que ocasiona la disminución de la densidad de carga electrónica y por lo tanto de su conductividad [27,28]. Este despoblamiento de carga cerca a la superficie produce una curvatura de las bandas de valencia y conducción que se extiende sobre un volumen, hasta una longitud X<sub>0</sub>, y se denomina zona de carga espacial, (figura 3.4) [5].

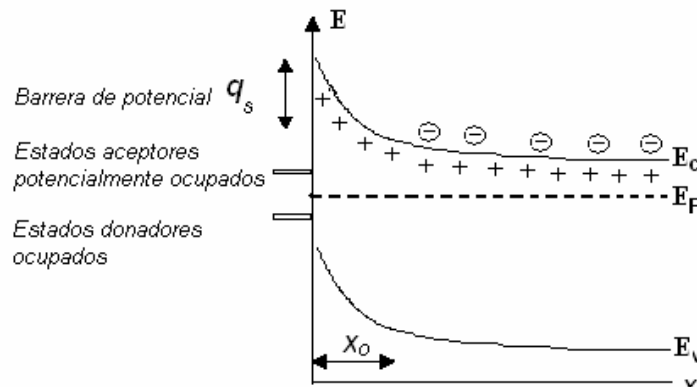
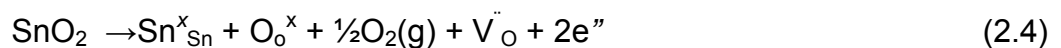


Figura 2.5. Diagrama energético que ilustra la distorsión de las bandas de energía por la presencia de estados superficiales. E<sub>c</sub> y E<sub>v</sub> representan la energía de los bordes de las bandas de conducción y valencia [6].

Por otro lado, en el SnO<sub>2</sub> se forman vacancias de oxígeno durante el tratamiento térmico, proceso que se puede expresar a través de la siguiente reacción [29]:



donde V<sup>••</sup><sub>O</sub> representa una vacancia de oxígeno con dos cargas positivas, y Sn<sup>x</sup><sub>Sn</sub> y O<sup>x</sup><sub>O</sub> las posiciones normales del Sn y el O en la red, respectivamente; la generación de vacancias de oxígeno, y por lo tanto de electrones libres, contribuyen al incremento de la conductividad del óxido de estaño.

La adición al SnO<sub>2</sub> de un catión trivalente, como el Sb<sup>3+</sup>, permite incrementar el número de vacancias de oxígeno, ocasionando un incremento en la

conductividad; la reacción que ocurre por la adición del  $\text{Sb}^{3+}$  al sistema se puede expresar así [30]:



donde  $\text{Sb}'_{\text{Sn}}$  representa la sustitución del  $\text{Sn}^{4+}$  por el  $\text{Sb}^{3+}$  lo que genera una vacancia de oxígeno en la estructura del  $\text{SnO}_2$ . Si en el sistema estuviera presente el  $\text{Sb}^{5+}$ , la conductividad del estaño aumentaría debido a la generación de electrones libres [31]:



Lo anterior muestra que las propiedades eléctricas de los cerámicos policristalinos de  $\text{SnO}_2$  dependen fuertemente de la química de defectos que pueda ocurrir en ellos por otro lado, la presencia de los mismos se verá afectada por el método de síntesis del polvo cerámico, la temperatura y la atmósfera utilizadas para realizar el tratamiento térmico del compuesto.

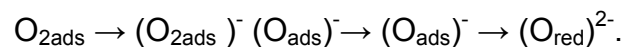
Otra característica microestructural del material que condiciona la conductividad eléctrica, para el caso de un semiconductor tipo n, es la frontera de grano; en esta región la posición del nivel de Fermi debe ser diferente a la que tiene en el 'bulk' del material. Cuando el  $\text{SnO}_2$  es expuesto a una atmósfera de gas, a temperaturas moderadas, pueden ocurrir dos cosas: (1) adsorción de gas debido a la gran reactividad de la superficie del  $\text{SnO}_2$  o (2) reacción de las moléculas de gas con las moléculas quimisorbidas en la superficie del  $\text{SnO}_2$  [2, 5, 11]. La adsorción de gas, entendida como una interacción química directa entre las moléculas de gas y la superficie del semiconductor, está acompañada por un intercambio de carga que, desde el punto de vista electrónico, se interpreta como la creación de un nivel de energía en la banda prohibida, 'gap' cuya probabilidad de ocupación viene dada por la función de distribución de Fermi-Dirac (ecuación 2.1); su comportamiento como donador, o aceptor, dependerá del tipo de molécula

adsorbida. Por lo tanto, gases que capturen electrones del ‘bulk’ del SnO<sub>2</sub> crean niveles aceptores, mientras que gases que dan electrones al SnO<sub>2</sub>, a través de la creación de una vacancia de oxígeno, introducen niveles donadores. Por otro lado, la reacción de moléculas del gas con especies químicas que existen en la superficie del semiconductor se interpreta como la aniquilación de estados del ‘gap’ creados previamente. Aun así, en muchos casos, no hay una relación directa entre la presencia de un determinado gas en el ambiente y el tipo de nivel creado o aniquilado, debido a que pueden ocurrir reacciones intermedias [2].

Un aspecto muy importante es que la temperatura tiene una gran influencia sobre la sensibilidad de los sensores de gas basados en SnO<sub>2</sub>, ya que cambia las propiedades físicas de los semiconductores (cambio de la concentración de portadores libres, longitud de Debye, concentración de defectos, etc). Además, tiene un efecto sobre las propiedades relacionadas con los procesos que ocurren en la superficie del semiconductor, la adsorción y desorción de especies químicas por ejemplo.

El SnO<sub>2</sub>, por ser un semiconductor tipo n, permite que las especies que se adsorben tiendan principalmente a tomar electrones del semiconductor. Esto implica que, en condiciones normales de trabajo, la superficie del SnO<sub>2</sub> está mayoritariamente cubierta por especies provenientes del oxígeno y del agua, por lo que estas especies son importantes para entender el comportamiento del material [32].

Las especies de oxígeno adsorbidas se transforman en la superficie de un óxido según el siguiente esquema general [33, 34]:



De hecho, a temperatura ambiente, el equilibrio entre la capa de (O<sub>2ads</sub>)<sup>-</sup> y el O<sub>2</sub> gaseoso se establece de manera lenta. Al aumentar la temperatura, el (O<sub>2ads</sub>)<sup>-</sup> se convierte en 2(O<sub>ads</sub>)<sup>-</sup> tomando un electrón del ‘bulk’, ocasionando así un aumento de la densidad de carga superficial. El oxígeno se desorbe, de acuerdo a la especie superficial que se conforma, así: el O<sub>2</sub> fisisorbido se desorbe

principalmente a 80 °C, el  $O_2^-$  a 150 °C y el  $O^-$  o  $O_2^-$  entre 400 y 500 °C; a superiores a temperaturas de 600°C tiene lugar la reducción térmica del  $SnO_2$  o sea que ocurre la liberación del oxígeno de la red cristalina.

Hay diferentes pasos elementales que hay que considerar en los sensores con relación al reconocimiento molecular, y que dependen de la temperatura, por lo que se han de optimizar para la detección específica de una cierta molécula. Estos pasos incluyen, en primer lugar, reacciones superficiales a baja temperatura como las de adsorción y generación de defectos, por ejemplo vacancias de oxígeno así como reacciones similares en las fronteras de grano [11]. En todas estas reacciones participan especies de oxígeno cargadas negativamente, que se encuentran adsorbidas, ya sea como especies moleculares ( $O_2^-$ ) o atómicas ( $O^-$ ), así como grupos hidroxilo ( $OH^-$ ). Esto lleva a que se tenga mucho cuidado con la temperatura de trabajo ya que los cambios de la conductividad del sensor, que se producen frente a distintos gases, tienen normalmente diferentes máximos en función de la temperatura [35].

En general, la mayoría de los gases son detectados debido a su influencia sobre la estequiometría del oxígeno en la superficie del dispositivo. Así, por ejemplo, el CO puede reducir la superficie del  $SnO_2$  ya que toma oxígeno quimisorbido ocasionando la donación de electrones al 'bulk' del semiconductor, lo que permite la reducción de la altura de la barrera y el aumento de la conductancia superficial [35]. En este caso el  $CO_2$ , que es el producto de la reacción, sale de la superficie y vuelve a la fase gaseosa.

### **2.2.1. Aplicaciones de los sensores de gas.**

Los sensores semiconductores de gas se utilizan para cumplir su función de sensado de gases en motores de automóviles, alarmas domésticas, minas de carbón, plantas industriales de acero, en lugares de estacionamiento subterráneos para automóviles, etc [3]. Otros grupos de investigación los utilizan para realizar desarrollos relacionados con: (1) clasificación e identificación de vinos mediante la detección de vapores procedentes de líquidos, (2) diseño de sistemas de olfato

electrónico, constituidos principalmente por sensores químicos y actuadores [37,38]. Otros potenciales usos para los sensores de gas se indican en la tabla 3.1.

Tabla 2.1. Potenciales usos de los sensores de gas [37, 38].

Seguridad	Gases explosivos, gases tóxicos
Medicina	Diagnóstico, tratamientos médicos, órganos artificiales.
Amenidad	Detectores de fuga de amoníaco para refrigeradores, detectores para refrigeradores, aires acondicionados.
Procesos	Control de calidad, eficiencia del proceso, ahorro de energía, procesos de limpieza de componentes eléctricos.
Medio ambiente	Control de emisiones, determinación de contaminantes en el aire y agua
Alimentos	Producción, procesamiento, almacenaje.

En conclusión los sensores en estado sólido son dispositivos en los cuales el material semiconductor es el principal responsable del sensado y la reacción que se considera como la que origina un cambio en la conductividad es la adsorción de gases en la superficie del sensor, estas moléculas actúan como un centro que atrapa o dona electrones a la banda de conducción.

Entre los aspectos más novedosos de este trabajo, se puede resaltar el análisis del proceso de conducción en sensores de gas con base en óxido de estaño, a baja presión de gas y en un medio estanco; además se consideraron los siguientes parámetros, microestructura del SnO<sub>2</sub> al obtenerlo por dos métodos de síntesis, efecto de la adición de los óxidos de antimonio o bismuto y comportamiento eléctrico en aire y monóxido de carbono de películas gruesas de SnO<sub>2</sub>.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- [1] Madau, M.J., Morrison, S., "Chemical sensing with solid state devices", academic Press, San Diego-USA, (1989).
- [2] Ponce M. A., "Preparación y evaluación de sensores de gases de SnO<sub>2</sub>" Pretesis de Doctorado en Ciencia de Materiales, Universidad Nacional de Mar del Plata, (2003).
- [3]. Vélez J. L., "Caracterización física y estudio de la respuesta eléctrica a diferentes gases del tungstato estannoso", Universidad nacional de Ingeniería, Facultad de ciencias, lima-Perú. Informe trabajo de investigación, (2000).
- [4] Serrini P., Briois V, "Chemical composition and crystalline structure of SnO<sub>2</sub> thin films used as gas sensor", Thin solid films **304**, 13-122, (1997).
- [5] Huamán F., Reyes L., "Detección de vapor de etanol por modificación de la conductividad eléctrica del dióxido de estaño" Universidad Nacional de Ingeniería Lima – Perú. TECNIA, **8**, 77-83, (1998).
- [6] Delgado R. "sensores de gases basados en óxidos de estaño: una aproximación electroquímica". Tesis doctoral Universidad de Barcelona, (2002).
- [7] Sze S.M, "Semiconductors sensors", Nacional chao Tung University, Ed. John Wiley and sons, pg. 396, (1994)
- [8] Cabot A., Marsal A, "Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a selective sensing material for no detection", Sensors and actuators **99**, 74-89, (2004).

**[9]** Paria M.K, Maiti H.S, “Electrical conductivity and defect structure of polycrystalline tin dioxide doped with antimony oxide”, J. Mater. Sci. **17**, 3275-3280, (1982).

**[10]** Carturan G, Giordano P, “Effect of Sn/Sb ratio in determining crystallite size of SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> semiconductors”. J. Mat. Sci. **23**, 3156-3160. (1988).

**[11]** Barsan N, Udo W, “Conduction model of metal oxide gas sensors”, Journal de electroceramics, **7**, 143-167, (2001).

**[12]** Coles G.S.V, Gallager K.J, “Fabrication and preliminary Tests on Tin (IV) oxide-based gas sensors”, Sensors and actuators, **7**, 89-96. (1985).

**[13]** Bernardi M.I.B., Soledade L.E., “Influence of the concentrations of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films produced by the Pechini method”, Thin solid Films **405**, 228-233. (2002)

**[14]** Marques, V. “Influência do óxido de cromo nas propriedades varistoras do óxido de estanho”. Tesis de Maestría. Instituto de química de Araraquara, UNESP. (2003).

**[15]** Jarzebski, Z.M; Marton, J.P. “Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials first part preparation and defect structure”. Journal Electrochemical Society. **7**, 199-205. (1976).

**[16]** Jarzebski J. M.; Marton J. P.; Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials-II. Electrical properties J. Electrochem. Soc; **129**, 299-310. (1976).



[17] Barbi G.B., Santos J.P., Serrini P., P.N., Gibson M.C., Horrillo L. "Ultrafine grain-size tin-oxide films for carbon monoxide monitoring in urban environments" *Sensors and Actuators* **24**, 559-563. (1995)

[18] Marques V. Influência do óxido de cromo nas propriedades varistoras do óxido de estanho. Tesis de Maestría. Instituto de química de Araraquara. UNESP (2003).

[19] Ararat C., Varela J.A., Rodriguez P.J. Uso de métodos químicos para la obtención de polvos cerámicos del sistema (Sn,Ti)O<sub>2</sub>. *Bol. Soc. Española ceram. y vidrio*; **44**, 215-222 (2005).

[20] Chopra K. L; Major S; Pandya P. K; Transparent conductors – A status review. *Thin Solids Films*; **102**, 1. (1983).

[21] Chatterjee K; Chatterjee S; Banerjee A; Raut M; Pal N; Maiti H.S; The effect of palladium incorporation on methane sensitivity of antimony doped Tin. *Mater. Chem. & Phys*; **81**, 33-38 (2003).

[22] Fagan J. G; Amarakon V. R. W; Realiability and reproducibility of ceramic sensors – III. *Am. Ceram. Soc. Bull*; **72**, 119-129 (1993).

[23] Ararat C. 2005. Síntesis de SnO<sub>2</sub> por MPC y su uso como catalizador o soporte catalítico de Sn, Ni o Sn-Ni en área de reacciones de transesterificación del aceite de palma. Trabajo de grado. Departamento de química, Universidad del Cauca.

[24] Giuntini J. C; Granier W. J; Zanchetta V; Taha A; Sol-gel preparation and transport properties of a tin oxide. *J. Mat. Sci. Lett.*; **9**, 1383-1388 (1990).

- [25] Ulrich H, Harald B, Arne F, Kuhner G, Steiner K, Sulz G. Thin-film SnO<sub>2</sub> sensor arrays controlled by variation of contact potential—a suitable tool for chemometric gas mixture analysis in the TLV range. *Sensors and Actuators* **44**, 429–433 (1997)
- [26] Leite E. R; Gomes J. W; Oliveira M. M; Lee E. J. H; Longo E; Varela J. A; Paskocimas C. A; Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoribbons by a carbothermal reduction process. *J. nanosci. Nanotechn*; **2**, 125-128 (2002).
- [27] Greenwood N. N; Earnshaw A; Chemistry of the elements. Butterworth, - Heinemann Ltd. (1996).
- [28] Stumm W; Morgan J.J; Aquatic chemistry. Jhon Wiley & sons Ltd. (1996).
- [29] Rodrigues E C, Olivi P. Preparation and characterization of Sb- doped SnO<sub>2</sub> films with controlled stoichiometry from polymeric precursors, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1105-1112, (2003).
- [30] Samsonov G V, *The Oxide Handbook*, Plenum press, New York, 1973.
- [31] Stone M. J; Watillon A. J; *Colloid Interface. Sci*; **52**, 479-503 (1975).
- [32] Smith P. J, *Chemistry of Tin*. Chapman and Hall, London, (1998).
- [33] Ihokura K, Watson J. *The stannic oxide gas sensor*. CRC Press, Boca raton, Florida, (2000).
- [34] Hozer L. *Semiconductors ceramics, grain boundary effects*. Polish scientific publishers, Warsaw, Poland (1994).

**[35]** Wang, C.C, Akbar S.A, Madou M.J. Ceramic Based Resistive Sensors. J electroceramics **4**, 273-282 (1998).

**[36]** Moon W. J, Yu J. H, Choi G. M. Selective gas detection of SnO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> Gas sensors. J electroceramics **13**, 707-713 (2004).

**[37]** Santos J.P, Lozano J, “Clasificación e identificación de vinos mediante un sistema de sensores de estado sólido”, Grupo de Sensores. Dept. Física Aplicada III (electricidad y electrónica). Facultad de CC. Físicas Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid.

**[38]** [www.e-nose.com.ar](http://www.e-nose.com.ar).

### **3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.**

#### **3.1. OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA.**

Los polvos cerámicos de óxido de estaño con diferentes cantidades de dopantes Sb y Bi, fueron obtenidos utilizando dos rutas químicas, método de precipitación controlada y el método pechini, como se describen a continuación.

##### **3.1.1. Método de precipitación controlada.**

Se prepararon soluciones acuosas con diferentes concentraciones de  $\text{SnSO}_4$ . (Fisher Scientific 95%), con 0.1M de  $\text{HNO}_3$  (Carlo Erba 99%). Las soluciones se agitaron constantemente a 200 r.p.m., a temperatura ambiente, hasta que no se observaron partículas del precursor en suspensión ni sedimentadas. Luego se adicionó hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ -Mallinckrodt 28%) a una velocidad de 0.034 mL/s utilizando para ello un dosificador (Metrohm Dosimat 685). La variación del pH del sistema se registró con un pH-metro (Metrohm 744) con electrodo de vidrio y la conductividad específica del sistema con un conductímetro modelo MC126 marca Toledo. A medida que se adicionó el  $\text{NH}_4\text{OH}$  al sistema, se registraban el pH y la conductividad específica para graficar los resultados en función del volumen adicionado de precipitante,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , obteniéndose así las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica del sistema de estaño, curvas que se utilizarán para obtener información del valor de pH al que se debería llevar el sistema. La suspensión obtenida se filtró al vacío utilizando la bomba Buchi B-169, para eliminar el solvente, separando así la fase sólida de la líquida; el filtrado que se obtuvo fue un gel húmedo. El procedimiento descrito anteriormente se repitió para el precursor de estaño,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Mallinckrodt 99.6%).

En este trabajo se denomina “proceso de lavado” a la redispersión de la suspensión coloidal obtenida después de filtrar, proceso que se realizó para eliminar impurezas o especies químicas, por ejemplo los aniones que acompañan al Sn en el precursor. Se realizaron varios procesos de lavado dependiendo del precursor de estaño utilizado así, para SnSO<sub>4</sub> se realizaron procesos de lavado con agua y etilendiamina, mientras que para SnCl<sub>2</sub> se utilizó dietilamina.

El lavado en agua se realizó así: el sólido húmedo obtenido, al filtrar la suspensión coloidal del sistema de SnSO<sub>4</sub>, se redispersó en agua destilada utilizando un equipo de dispersión de alta cizalla, Ultraturrax Marca IKA Mod. T-50, sometiendo la mezcla a una velocidad de agitación de 4000 r.p.m. durante 3 minutos, obteniéndose al final un gel que se dejó envejecer 24 horas. La suspensión obtenida se filtró, y se le volvió a adicionar agua, se redispersó el gel y se dejó nuevamente envejecer 24 horas; este proceso se repitió dos veces. El sólido húmedo obtenido al final del proceso se seco a 60°C durante 24 horas, se maceró con un mortero de ágata y el polvo obtenido se caracterizó.

Para el lavado con etilendiamina C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (Merck-Schuchardt), se preparó una solución acuosa con una concentración de 0.2M y con dietilamina, concentración 0.05M en agua. Estos procesos se realizaron siguiendo las mismas etapas descritas anteriormente para el lavado con agua; los mismos se repitieron cuatro veces. El sólido húmedo, producto final del filtrado, se secó en una estufa a 60°C durante 24 horas, y luego se maceró en un mortero de ágata.

Para obtener las muestras de SnO<sub>2</sub> dopadas con antimonio, se conformó separadamente una suspensión coloidal de antimonio utilizando para ello, como precursor, acetato de antimonio ((CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Sb-Aldrich 99.99%); este compuesto se disolvió en una mezcla de ácido cítrico (AC) y etilenglicol (ETG) calentada a 70°C. Luego de obtener la mezcla de ETG, AC y acetato de Sb, a 0.1M, se disolvió en agua y se procedió a realizar el mismo proceso de adición del NH<sub>4</sub>OH tal como se describió para el caso del estaño. Una vez obtenidas las soluciones de estaño y de antimonio, por separado, se procedió a mezclarlas utilizando el equipo de dispersión de alta cizalla, Ultraturrax, hasta obtener una solución uniforme. Esta

mezcla se filtró al vacío, y la fase sólida obtenida se secó en una estufa a una temperatura de 60°C, luego se maceró en un mortero de ágata y el polvo cerámico obtenido se caracterizó.

Para obtener las muestras dopadas con Bi se utilizó como precursor el acetato de bismuto ( $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ -Aldrich 99.99%). El precursor se disolvió en agua a una concentración 0.3M, en presencia de ácido nítrico 0.4M a temperatura de 40°C, y luego se procedió a la adición del  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; la suspensión obtenida se mezcló con la suspensión de estaño para así obtener los polvos cerámicos del sistema  $\text{SnO}_2$ - $\text{Bi}_2\text{O}_4$ .

Para observar el efecto que tienen los dopantes, óxido de bismuto y óxido de antimonio, sobre las propiedades de los polvos cerámicos de estaño, se consideraron diferentes composiciones.

En las tablas 3.1 y 3.2 se observa el porcentaje en moles de los óxidos de interés obtenidos por medio de MPC y utilizando como precursor de estaño  $\text{SnSO}_4$ .

Tabla 3.1. Concentraciones de los óxidos de estaño y bismuto utilizados para obtener las muestras mediante MPC, y empleando el sulfato de estaño como precursor.

Muestra	% en moles de óxido de estaño	% en moles de óxido de bismuto
Sn0.5Bi	99,5	0,5
Sn1Bi	99	1
Sn3Bi	97	3

Tabla 3.2. Concentraciones de los óxidos de estaño y antimonio utilizados para obtener las muestras, mediante MPC, y empleando el sulfato de estaño como precursor.

Muestra	% en moles de óxido de estaño	% en moles de óxido de bismuto
Sn0.5Sb	99,5	0,5
Sn1Sb	99	1

En la tabla 3.3 se observa el porcentaje en moles de los óxidos de interés obtenidos por medio de MPC y utilizando como precursor de estaño  $\text{SnCl}_2$ .

Tabla 3.3. Concentraciones de los óxidos de estaño y bismuto utilizados para obtener las muestras mediante MPC y empleando el sulfato de estaño como precursor.

Muestra	% en moles de óxido de estaño	% en moles de óxido de bismuto
Sn1Bi	99	1
Sn5Bi	95	5
Sn10Bi	90	10

Y se trabajó con la concentración 1% en moles de antimonio, utilizando el precursor cloruro de estaño.

### 3.1.2. Método del precursor polimérico, Pechini.

Para obtener el polvo cerámico por el método Pechini, inicialmente se calentó 59,11 mL de etilenglicol (Mallinckodt 99.5%) a 70°C y se le adicionó lentamente 52,54 g. de ácido cítrico (Carlo Erba 99%), agitando continuamente la solución, hasta que quedó completamente transparente. A la solución de etilenglicol y ácido cítrico se le adicionaron el sulfato de estaño y las respectivas soluciones acuosas de los precursores de antimonio (mezcla de ETG, AC y acetato de antimonio) ó bismuto (solución acuosa de acetato de bismuto, con 0.4M de ácido nítrico), soluciones descritas en el método de precipitación controlada. Cuando la mezcla de las soluciones de los cationes, Sn y Bi o Sb, con etilenglicol y el ácido cítrico quedó totalmente transparente, se redujo la temperatura a 25°C y se procedió a la adición del NH<sub>4</sub>OH hasta llevar la solución a un pH de 9. Una vez alcanzado este valor de pH, garantizando que no se forme algún precipitado en el sistema, se calentó la solución a 140°C, bajo agitación constante, hasta que se conforma una resina de color negro. La resina obtenida se precalcinó a 350°C por 12 horas y el sólido resultante de esta pre-calcinación se maceró utilizando un mortero de ágata.

El método Pechini también se utilizó con el precursor cloruro de estaño y se procedió de la siguiente manera. A la mezcla de etilenglicol y ácido cítrico se le adicionó el óxido de estaño obtenido por medio del método de precipitación

controlada, (al que se le realizaron los cinco lavados con dietilamina, para garantizar que no se presenten iones de cloro en el sistema) y las suspensiones de antimonio ó bismuto; luego se redujo la temperatura del sistema a 25°C y se dejó en agitación constante durante 24 horas a esta temperatura. Posteriormente se adicionó el NH<sub>4</sub>OH hasta que el sistema se tornó transparente, luego la solución se calentó a 140°C, bajo agitación constante, hasta que se formó una resina de color negro; la resina obtenida se pre-calcinó a 350°C. En la figura 3.1 se ilustra esquemáticamente este método.

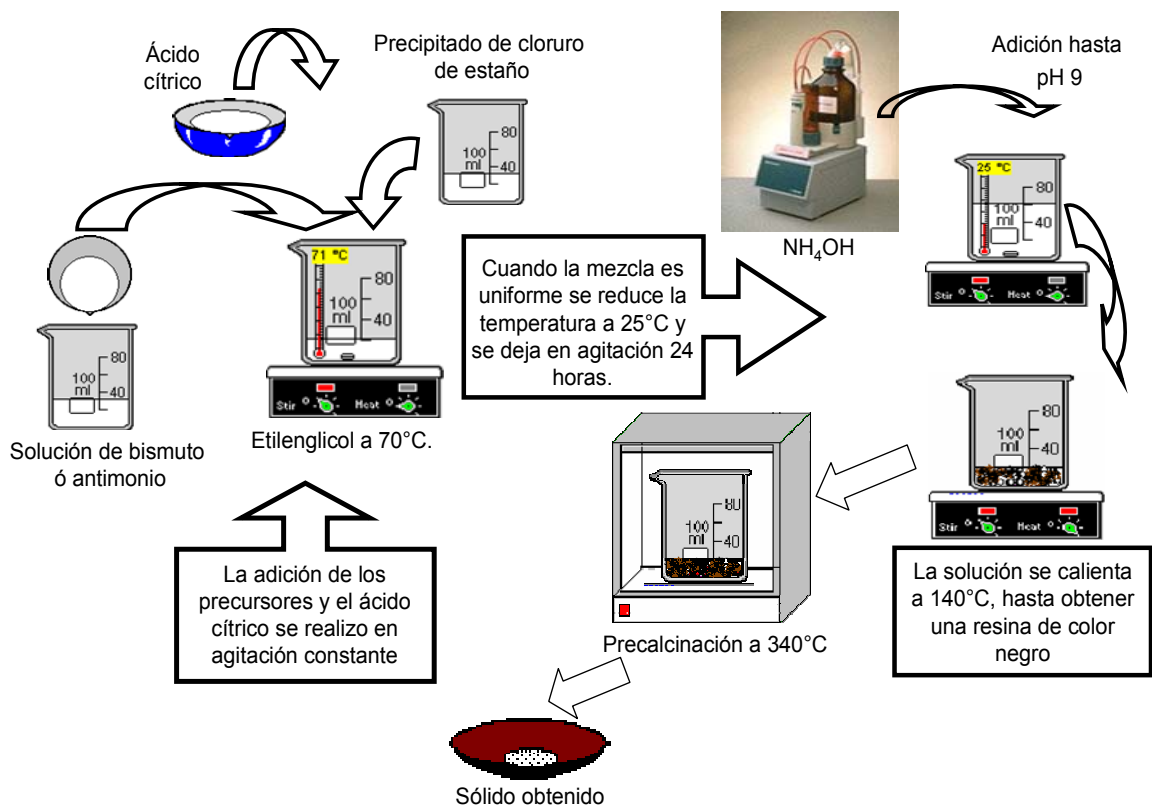


Figura 3.1. Esquema del método pechini modificado.

Las composiciones consideradas en el presente trabajo para la obtención de los polvos cerámicos por medio del método pechini son las que se indican en las tablas 3.4, 3.5 y 3.6.



En las tablas 3.4 y 3.5 se observa el porcentaje en moles de los óxidos de interés obtenidos por medio del método Pechini y utilizando como precursor de estaño  $\text{SnSO}_4$ .

Tabla 3.4. Concentraciones de los óxidos de estaño y bismuto utilizados para obtener las muestras mediante el método pechini y empleando el sulfato de estaño como precursor.

Muestra	% en moles de óxido de estaño	% en moles de óxido de bismuto
Sn0.5Bi	99,5	0,5
Sn1Bi	99	1
Sn3Bi	97	3

Tabla 3.5. Concentraciones de los óxidos de estaño y antimonio utilizados para obtener las muestras mediante el método pechini y empleando el sulfato de estaño como precursor.

Muestra	% en moles de óxido de estaño	% en moles de óxido de bismuto
Sn0.5Sb	99,5	0,5
Sn1Sb	99	1
Sn3Sb	97	3

En la tabla 3.6 se observa el porcentaje en moles de los óxidos de interés obtenidos por medio de MPC y utilizando como precursor de estaño  $\text{SnCl}_2$ .

Tabla 3.6. Concentraciones de los óxidos de estaño y bismuto utilizados para obtener las muestras mediante el método pechini y empleando el cloruro de estaño como precursor.

Muestra	% en moles de óxido de estaño	% en moles de óxido de bismuto
Sn1Bi	99	1
Sn5Bi	95	5
Sn10Bi	90	10

Y se trabajó con la concentración 1% en moles de antimonio, utilizando el precursor cloruro de estaño.

### **3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS OBTENIDOS.**

Con el fin de conocer las características de los sólidos que se forman en las diferentes etapas del proceso, se utilizaron diferentes técnicas de caracterización.

#### **3.2.1. Difracción de rayos X (DRX).**

Cuando los rayos X inciden sobre la superficie de un cristal se producen procesos de dispersión de estos, produciendo un haz difractado solo cuando se satisfacen condiciones geométricas que pueden ser expresadas por medio de la ley de Bragg. Cada compuesto sólido presenta un patrón de difracción característico lo que ha dado origen a una base de datos que reúne los difractogramas patrón de una gran cantidad de compuestos. Esta base de datos se puede utilizar para determinar, las fases cristalinas presentes en una muestra desconocida [1,2].

En este trabajo se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX) para estudiar la evolución de las fases cristalinas de las suspensiones obtenidas en las diferentes etapas del proceso de síntesis y después de los diferentes tratamientos químicos y térmicos; además para determinar el efecto que los aditivos, bismuto ó antimonio, tienen sobre el sistema de estaño: fases cristalinas de Bi ó Sb, y cambio en el valor de los parámetros de red del SnO<sub>2</sub> por la incorporación de estos cationes.

El cálculo de los parámetros de red de los polvos cerámicos obtenidos por el método de precipitación controlada y Pechini, se realizó a partir de la ubicación de los picos en el difractograma y utilizando la ecuación de Bragg. Con estos datos se calcularon los valores de "d" (espaciamiento entre planos), con el respectivo valor de  $2\theta$ , y se utilizaron las siguientes ecuaciones considerando una estructura tetragonal para el SnO<sub>2</sub>; los picos utilizados para estos cálculos fueron aquellos con índices de Miller (110) y (101):

$$\frac{1}{(d_1)^2} = \frac{2}{a^2} \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{(d_2)^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \quad (3.2)$$

Las modificaciones de los valores de los parámetros de red, calculados para los sistemas SnO<sub>2</sub> – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub> – Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con relación a los del SnO<sub>2</sub>, permiten determinar la sustitución del Sn por alguno de los otros cationes o la ubicación de los mismos en sitios intersticiales. El equipo que se utilizó para este estudio fue el difractómetro marca Philips de la división cerámicos del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales-INTEMA / Mar del Plata-Argentina. Las condiciones de trabajo del generador de rayos X fueron de 40KV y 30mA, con ánodo de Cobalto y un filtro de Fe para la longitud de onda de 1,790 Å.

### **3.2.2. Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).**

La radiación infrarroja que incide sobre un material interactuará con el momento que poseen sus moléculas, por lo que cada grupo funcional, debido a las simetrías que posee en su estructura interna, presenta un grupo de modos de vibración a frecuencias características. El espectro es un diagrama donde se registra la variación de la intensidad de la radiación transmitida, o absorbida, en función de su longitud de onda. Un espectro se puede utilizar para obtener información sobre los modos vibracionales de las moléculas, las geometrías moleculares, los enlaces químicos, las interacciones entre las moléculas y procesos relacionados [3].

En este trabajo se utilizó la técnica de espectroscopia infrarroja con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en las muestras durante las diferentes etapas del proceso de síntesis, y el efecto sobre el sistema de los diferentes tratamientos químicos y térmicos, además de la adición del Bi ó Sb.

Haciendo uso del espectrofotómetro FTIR Nicolet Model IR200 spectrometer de la universidad del Cauca.

### **3.2.3. Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Térmico Gravimétrico (TG).**

Por medio del análisis térmico diferencial (ATD), se registran las variaciones de temperatura debidos al desprendimiento o absorción de calor de la muestra en estudio con relación a otra sustancia de referencia inerte que no presenta cambios. Con el análisis termogravimétrico (TG), se detecta la variación de peso que experimenta una muestra al ser sometida a tratamiento térmico [4, 5].

En este proyecto, se utilizaron estas técnicas para determinar las temperaturas a las que ocurren los principales cambios de fase, descomposición de la fase orgánica y procesos de cristalización. A partir de los resultados se definió la temperatura a la que se deberían someter los polvos cerámicos obtenidos a través de las rutas químicas utilizadas, con el objetivo de obtener solo las soluciones sólidas de interés. Este estudio se realizó haciendo uso del termoanalizador diferencial DTA-50 Shimadzu de la división cerámicos del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales-INTEMA / Mar del Plata-Argentina; se realizó el análisis en una atmósfera de aire seco con un flujo de 7l/min, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como referencia.

### **3.2.4. Distribución de tamaño de partícula.**

El tamaño de partícula se puede medir de una manera mucho más fácil midiendo una característica de una partícula irregular que pueda estar relacionada con una característica equivalente de la partícula con forma regular; se elige una esfera como referencia. Los tamaños, tanto de partículas regulares como irregulares, pueden ser descritos confiablemente como “*equivalentes a una esfera de diámetro d*”, combinando de esta manera los parámetros de tamaño y forma. Se establece, por lo tanto con esta definición, un tamaño de partícula reproducible que tiene una sola dimensión.

La sedimentación clásica, Ley de Stoke's, proporciona resultados confiables y seguros; por medio de esta técnica se monitorea el cambio de concentración de la masa suspendida y dispersa en un medio líquido [6,7].

En este trabajo se determinó la distribución de tamaño de partícula utilizando el equipo Micromeritics Sedigraph 5000D del centro de tecnología de recursos minerales y cerámica CETMIC La Plata/Argentina.

### **3.2.5 Microscopía electrónica.**

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) [8].

#### **3.2.5.1. Microscopía electrónica de transmisión (MET).**

Por medio de esta técnica es posible analizar la estructura ultra fina de una muestra muy delgada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden magnificar la imagen de un objeto hasta un millón de veces. Por medio de esta técnica se puede obtener información sobre la naturaleza física y química de los sólidos: se puede determinar el tamaño y la morfología de las partículas de polvo, así como la microestructura de laminas delgadas, pequeñas partículas, células, y bacterias, además se puede tener información sobre el deterioro de los materiales entre otras posibles aplicaciones [8-9].

En este proyecto se utilizó MET para determinar el tamaño y la morfología de las partículas de las muestras obtenidas, por medio del microscopio Jeol JEM-1200 EX electrón microscope de la unidad de microscopía electrónica, UME, de la Universidad del Cauca.

#### **3.2.5.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).**

Por medio de esta microscopía se obtiene una imagen ampliada de la superficie de un objeto. El MEB explora la superficie de la imagen punto por punto,

contrario al MET, que examina una gran parte de la muestra. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más [10].

Por medio de esta técnica se observó la microestructura de los polvos cerámicos sintetizados, haciendo uso del microscopio TOPCON-SM 300 de la universidad estadual Paulista (UNESP) Araraquara-SP/ Brasil.

### 3.3. CONFORMADO DE LAS PELÍCULAS GRUESAS.

Los sensores fueron conformados como películas gruesas sobre sustratos de alúmina en forma de placa, los cuales se prepararon por colado y luego se sinterizaron; en la figura 3.2 se muestra el esquema de los sustratos de alúmina utilizados y se indican las medidas de estos.

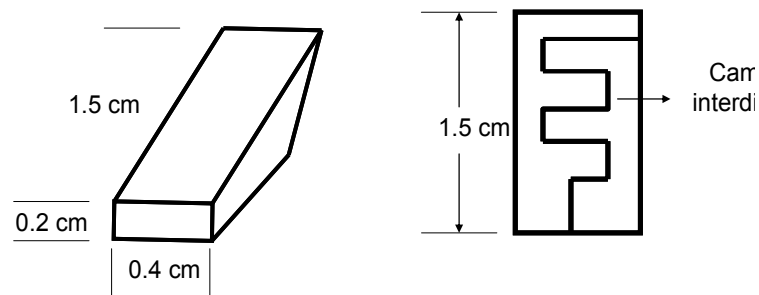


Figura 3.2. Esquema de los sustratos de alúmina.

Para estudiar la conducción de las películas cerámicas conformadas sobre los sustratos, se depositó inicialmente una fina capa de oro, en forma de caminos interdigitales, por medio de la técnica de “sputtering”. Para depositar el oro, los sustratos se limpiaron con tetracloruro de carbono, con el fin de eliminar las impurezas que puedan impedir la adecuada adhesión del electrodo.

Los polvos cerámicos de dióxido de estaño dopados con antimonio o con bismuto, luego de calcinados a 600°C, se mezclaron con glicerol, ligante orgánico, para obtener una pasta uniforme, esta pasta se depositó sobre los sustratos de alúmina mediante la técnica de “screen printing”. Una vez depositada la película, las muestras fueron secadas a 60°C durante treinta minutos para remover el material ligante. Con el fin de lograr una buena adherencia de las películas se

realizó el siguiente programa de calentamiento: 100°C durante treinta minutos, 150°C durante veinte minutos, 300°C durante treinta minutos, 400°C durante treinta minutos y 500°C durante cuarenta minutos, a una velocidad de calentamiento de 3°C/min. Este programa de calentamiento garantizó una lenta volatilización del ligante para evitar el desprendimiento de la película. El enfriamiento de las películas se realizó de manera rápida, extrayendo la muestra de la mufla, a la temperatura de calcinación, y enfriándola inmediatamente a temperatura ambiente [11].

### **3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS GRUESAS.**

Una vez obtenida la película, se realizaron las mediciones de sus propiedades eléctricas: cambio de la resistencia eléctrica del sistema en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno o de monóxido de carbono. Además, la película se caracterizó microestructuralmente utilizando Microscopia Electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (MFA).

#### **3.4.1. Respuesta eléctrica.**

Para realizar las medidas eléctricas, cambio de la resistencia eléctrica de la película en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno o de monóxido de carbono, la película se introdujo en el equipo diseñado para realizar las medidas; el esquema del equipo utilizado se ilustra en la figura 3.3 y en la figura 3.4 se muestra la fotografía del equipo.

Se introdujeron los sustratos de alúmina sobre los que se depositaron las películas de  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  o  $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , en la celda de calentamiento elevando la temperatura hasta alcanzar el valor deseado (250°C o 350°C); para medir los cambios de temperatura se utilizó una termocupla colocada en el interior de la celda que contiene al sensor. Se realiza vacío en la celda utilizando una bomba mecánica para eliminar los gases que hayan quedado adsorbidos sobre la muestra, debido a la exposición de la película al medio ambiente.

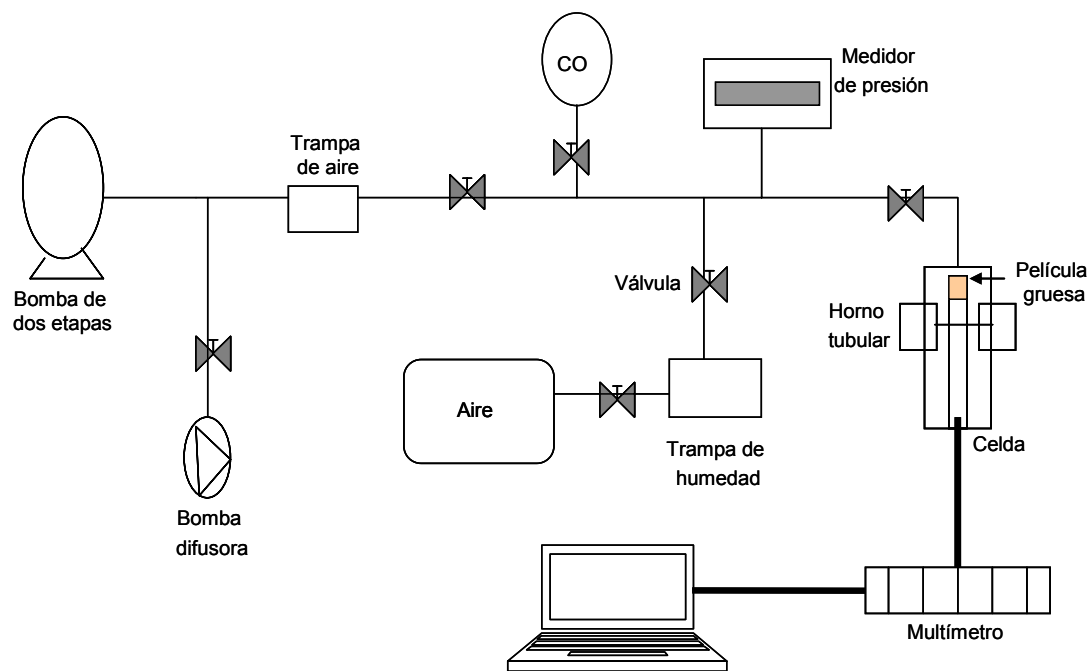


Figura 3.3. Esquema del equipo utilizado para realizar las medidas eléctricas de las películas gruesas: cambio de la resistencia en función al tiempo de exposición a una atmósfera de gas.

Posteriormente, se permite la entrada de los gases oxígeno o monóxido de carbono, a la celda, garantizando el ingreso de los gases de una manera controlada a través de un sensor de presión Edwards 1570. Las medidas del cambio de la resistencia debido al tiempo de exposición al gas, se registraron hasta que los valores de resistencia alcanzaron un estado estacionario. Para la adquisición de los datos de temperatura y resistencia se usó un multímetro HP 34401A Agilent, con entrada RS232, el cual se conectó a un computador, para registrar en tiempo real los cambios de resistencia que experimentó la película.



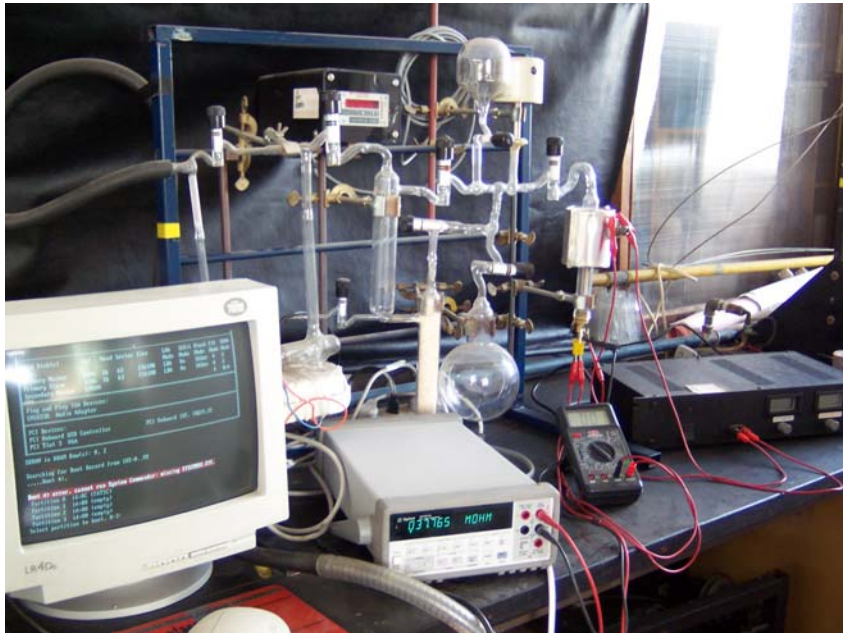


Figura 3.4. Fotografía del equipo utilizado para las medidas eléctricas.

Se contó con la colaboración de la División Cerámicos del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de materiales-INTEMA / Mar del Plata-Argentina, para obtener los datos experimentales y analizar los resultados recolectados.

### **3.4.2. Microscopía electrónica de barrido.**

La información sobre la microestructura de las películas conformadas se obtuvo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB); por medio del microscopio Jeol 6460 LV de la facultad de ciencias exactas de la universidad nacional de Mar del Plata/Argentina.

### **3.4.3. Microscopía de fuerza atómica (MFA). [1,2]**

Con esta técnica se pudieron obtener imágenes bidimensionales y tridimensionales de la superficie rugosa con excelente magnificación debido a la alta resolución del equipo. Dependiendo de la configuración del equipo, se pueden obtener imágenes usando diferentes técnicas entre las que se destacan, la

microscopía de barrido por tuneleo STM, o tunelamiento cuántico, la microscopía de fuerza atómica (MFA), la microscopía electrónica de fuerza lateral (LFM) y la microscopía de fuerza magnética.

La ventaja que presenta la microscopía de fuerza atómica es que permite elaborar con facilidad mapas topográficos en tres dimensiones, con resolución nanométrica en el plano de la muestra y resolución atómica en la dirección perpendicular a la misma. En este trabajo se utilizó, esta técnica con el fin de obtener mayor información sobre la superficie de la película gruesa de SnO<sub>2</sub>, haciendo uso del microscopio Nanoscope II de Digital Instrument, de la división catálisis del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de materiales- INTEMA / Mar del Plata- Argentina.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- [1] R.A Serway, Física II, Ed. Mc Graw-Hill, 1993.
- [2] Skood D.A, principios de analisis instrumental, McGraw-Hill, España, 2001.
- [3] Ararat C. Síntesis de SnO<sub>2</sub> por MPC y su uso como catalizador o soporte catalítico de Sn, Ni o Sn-Ni en área de reacciones de transesterificación del aceite de palma. Tesis de pregrado. Departamento de química, Universidad del Cauca. 2005.
- [4] <http://www.fisicanet.com.ar>.
- [5] Cruz A. M. Obtención de varistores del sistema cinc-praseodimio cabalto. Tesis de pregrado. Departamento de Física, Universidad del Cauca. 2003.
- [6] <http://www.si-mex.com.mx>.
- [7] <http://www.micromeritics.com>.
- [8] <http://www.biologia.edu.ar>.
- [9] <http://www.unl.edu>.
- [10] Rahaman M. N. Ceramic Processing and Sintering, Marcel Dekker, Inc. 1998.
- [11] Ponce M. Preparación y evaluación de sensores de gases de SnO<sub>2</sub>. Tesis Doctoral. Facultad de ingenierías. Universidad nacional de Mar del plata. 2005.
- [12] <http://www.csic.es>.

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

Para la obtención de polvos cerámicos de los sistemas Sn-Bi y Sn-Sb, se desarrollaron dos métodos de síntesis, precipitación controlada y precursor polimérico, con el fin de estudiar el efecto que ellos tienen sobre la microestructura de los mismos y como consecuencia en las características finales del dispositivo como sensor de gas.

### **4.1 MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA.**

Para la obtención de los óxidos de interés, óxido de estaño, óxido de bismuto y óxido de antimonio se desarrollo el método de precipitación controlada, determinando el valor de pH más adecuado para el cual se presenta como fase cristalina principal el óxido de interés. Es importante resaltar que se trabajo con dos precursores de estaño, sulfato de estaño ( $\text{SnSO}_4$ ) y cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

#### **4.1.1 Obtención de $\text{SnO}_2$ , utilizando sulfato de estaño como precursor.**

En esta parte del trabajo se realizó el estudio de la precipitación del sulfato de estaño, en presencia de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), para determinar el pH óptimo al cual se obtiene como fase cristalina principal, el  $\text{SnO}_2$ , materia prima que se utilizó para el conformado de los sensores de gas.

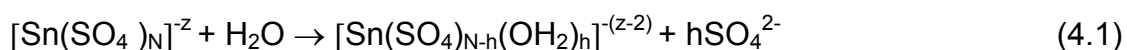
Con el objetivo de determinar las diferentes etapas que ocurren durante el proceso de síntesis, concretamente durante la adición del agente precipitante, se registraron los cambios de pH y conductividad específica del sistema  $\text{SnSO}_4$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  durante la adición del precipitante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Se realizaron valoraciones potenciométricas y conductimétricas a sistemas con diferentes concentraciones del precursor de estaño, estos ensayos permitieron determinar el comportamiento

del sistema durante la adición del precipitante; las curvas obtenidas se pueden utilizar como medio de control para garantizar la reproducibilidad del proceso de síntesis.

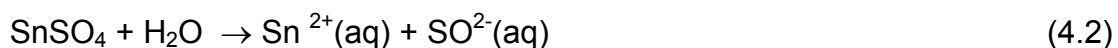
#### 4.1.1.1 Valoración potenciométrica.

La curva de valoración potenciométrica de la figura 4.1, obtenida para una solución 0.3M de SnSO<sub>4</sub> y 0.1 de HNO<sub>3</sub> presenta 4 regiones bien definidas si se considera la variación de la pendiente de la curva. Mientras la región A presenta variación apreciable en el valor de pH, la región B es prácticamente plana indicando un alto consumo de OH<sup>-</sup> por parte del sistema. La región C muestra un cambio abrupto de la pendiente de la curva, mientras en D la pendiente es muy pequeña y debe corresponder a la saturación del sistema.

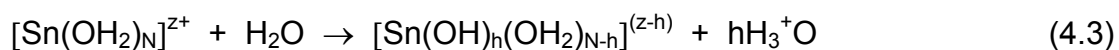
Al disolver SnSO<sub>4</sub> en agua se presenta una disociación parcial del precursor que se puede representar a través de una reacción del siguiente tipo:



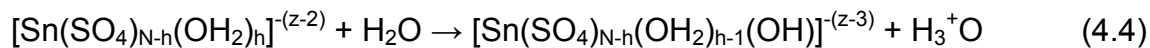
Donde la especie  $[\text{Sn}(\text{SO}_4)_N]^{-z}$  representa el poliedro de coordinación del Sn<sup>2+</sup>. Si se produjera una disociación completa del precursor, ocurriría en el sistema la siguiente reacción:



que generaría un complejo acuo de estaño el cual podría seguir interactuando con el agua a través de reacciones de hidrólisis representadas por:



Adicional a la reacción anterior puede ocurrir la hidrólisis espontánea de la especie sulfatada, producto de la reacción 4.1, y que se puede expresar así:



obteniéndose como producto iones hidronio,  $\text{H}_3^+\text{O}$ , los cuales ocasionarían la disminución del pH del sistema, tal como se observa experimentalmente al disolver el precursor de estaño independiente de la adición del  $\text{HNO}_3$ .

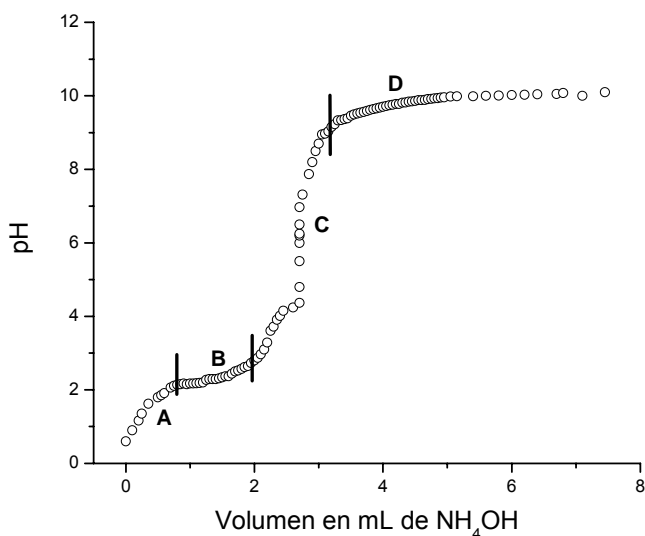
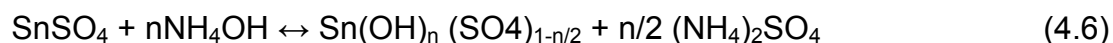


Figura 4.1 Curva de Valoración potenciométrica del sistema  
 $\text{SnSO}_4$  0.3M /  $\text{HNO}_3$  0.1.

Por otro lado, si observamos la figura 4.1, en la región A de la curva ocurre inicialmente un leve incremento en el valor del pH que se debería, principalmente, a la neutralización del  $\text{HNO}_3$  por el  $\text{NH}_4\text{OH}$  que se adiciona, a través de la siguiente reacción:

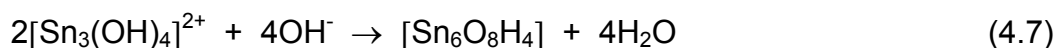


produciéndose nitrato de amonio que se volatiliza a temperaturas moderadas [1]. Además, se pueden conformar sulfatos básicos de estaño a través de la siguiente reacción:

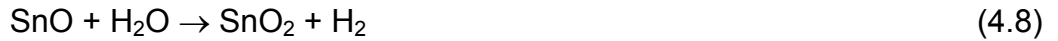


En esta región, después de adicionar el agente precipitante, cerca a pH 2, se forma una fase sólida transitoria que se disuelve al agitar el sistema, retomando éste su transparencia y homogeneidad inicial.

En la región B, donde no se observa un cambio apreciable del pH del sistema, debe ocurrir un alto consumo del  $\text{OH}^-$  suministrado por el  $\text{NH}_4\text{OH}$ . En esta zona de la curva se debería presentar, principalmente, la conformación de especies poli-nucleares del tipo  $[\text{Sn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$  y  $[\text{Sn}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4]$ , etc., como resultado del desarrollo de las reacciones de condensación [2] que experimentan las especies de estaño hidrolizadas. Los complejos tipo oxi-hidroxo que se pueden formar en esta región presentan una composición cercana a  $3\text{SnOH}_2\text{O}$  [3], los cuales contienen agrupaciones de poliedros  $\text{Sn}_6\text{O}_8$ , que se unen entre sí por enlaces de hidrogeno dando como resultado una fórmula estructural  $\text{Sn}_6\text{O}_8\text{H}_4$  compuesto que puede formarse a partir de la siguiente reacción de condensación [4]:



Las especies poli-nucleares conformadas interactuarían para constituir los embriones y núcleos de la fase sólida. Obteniendo en esta región sólidos de color blanco, alrededor de pH 3; al seguir adicionando  $\text{NH}_4\text{OH}$  al sistema, éste se torna "lechoso" con partículas pequeñas en suspensión. Como se verá en el difractograma de rayos X de la muestra sólida obtenida a pH 3.9, existe casiterita ( $\text{SnO}_2$ ), que se debió producir a través de la siguiente reacción [5]:



En la región C ocurre un incremento abrupto del pH. En esta región, la formación de los complejos y compuestos de estaño, y de los núcleos de fase sólida, debe disminuir notablemente. Alrededor de pH 5, el sistema se convierte en una suspensión altamente viscosa y comienza a cambiar de color, pasando de un color blanco a uno crema claro; estas características se mantienen hasta un pH 7,5.

Por encima de pH 7,5 la viscosidad del sistema disminuye pero mantiene su turbidez y cambia de color, pasando de crema claro a crema oscuro y posteriormente, con la adición del  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a un color marrón claro; este color es mantenido por la suspensión en la región D. En esta última región, los fenómenos más importantes deben estar relacionados con la redisolución de la fase sólida y la formación de aglomerados.

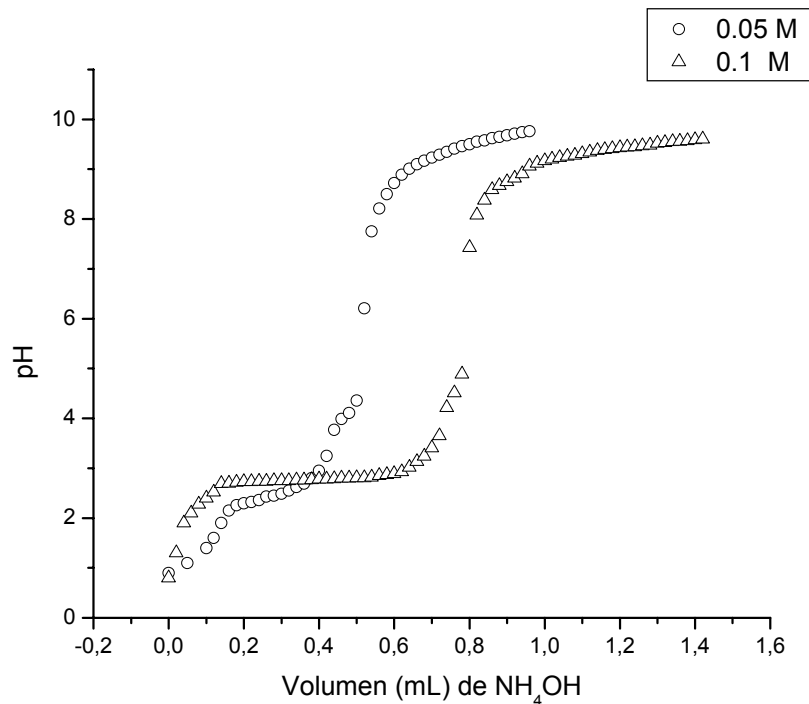


Figura 4.2. Curvas de valoración potenciométrica para diferentes concentraciones de sulfato de estaño.



La figura 4.2 muestra como se modifican las curvas de valoración potenciométrica al variar la concentración del precursor de estaño,  $\text{SnSO}_4$ , en el sistema. En todas ellas son evidentes las cuatro regiones de la figura 4.1, descritas anteriormente, lo que confirma la reproducibilidad conseguida por este método de síntesis. La extensión de las regiones A y B se incrementa, a medida que aumenta la concentración del precursor, debido a que la formación de núcleos de fase sólida debe ser mayor a medida que se incremente la concentración de  $\text{SnSO}_4$  en el sistema.

#### 4.1.1.2 Valoración conductimétrica

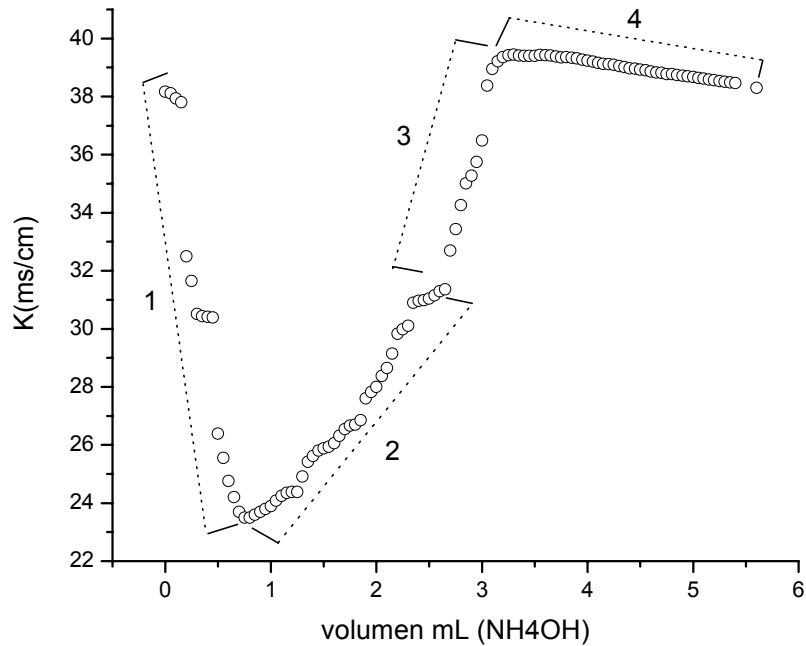


Figura 4.3. Valoración conductimétrica del sistema  $\text{SnSO}_4$  0.3M /  $\text{HNO}_3$  0.1.

En la figura 4.3. se observa la grafica que representa la variación de la conductividad específica, en función del volumen de  $\text{NH}_4\text{OH}$  adicionado al sistema, correspondiente a la disolución 0.3M de  $\text{SnSO}_4$ . En ella se distinguen cuatro regiones. La región 1, que está relacionada con la zona A de la curva potenciométrica figura 4.1, corresponde a la valoración de un ácido fuerte y por lo

tanto debe representar la neutralización del  $\text{HNO}_3$  por parte del  $\text{NH}_4\text{OH}$  adicionado.

Considerando la forma que presenta la región 2, de la figura 4.3, ésta corresponde a una valoración de grupos superficiales de naturaleza ácido débil con una base débil. Ya que los compuestos intermedios de estaño y por lo tanto los núcleos de la fase sólida, se están formando en esta región, el número de iones en la disolución se incrementa ocasionando un aumento en la conductividad. La no perfecta linealidad pone en evidencia la presencia de grupos polinucleares y poliméricos de naturaleza ácido débil.

La región 3, relacionada con la zona C de la curva potenciométrica, representa la consolidación de los núcleos de fase sólida y su crecimiento, por lo que la cantidad de especies polinucleares en el sistema disminuye abruptamente. La región 4 está relacionada con la zona D de la curva de la figura 4.1 y representaría la valoración del exceso de base adicionada o la saturación que ocurre en el sistema.

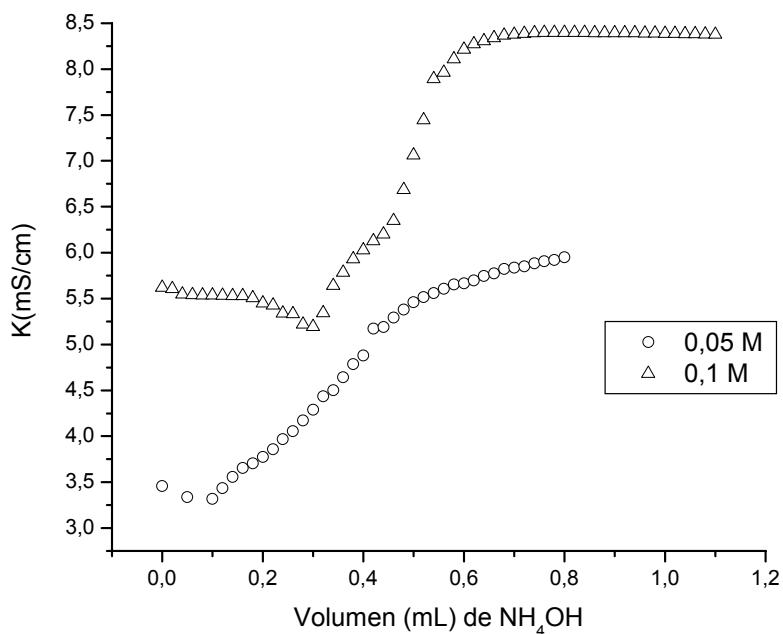


Figura 4.4. Curvas de valoración conductimétrica para diferentes concentraciones de sulfato de estaño.

La figura 4.4 muestra como se modifican las curvas de valoración conductimétrica al variar la concentración de  $\text{SnSO}_4$  en el sistema; la conductividad se incrementa al aumentar la concentración del precursor de estaño. Esto es debido, en parte, a la conductancia superficial de los coloides que se forman en el sistema [6]; En todas es evidente la presencia de las cuatro regiones descritas anteriormente.

#### **4.1.1.3. Caracterización de la fase sólida de las suspensiones.**

El interés de esta parte del trabajo es realizar el estudio de los compuestos que se forman en las diferentes zonas de las curvas de valoración potenciométrica, para el sistema que se utilizó como precursor (sulfato de estaño), y determinar en cual de ellas se obtiene casiterita  $\text{SnO}_2$  como fase cristalina importante. Para ello se utilizó Difracción de rayos X, DRX, y Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, FTIR.

##### **4.1.1.3.1. Difracción de rayos X**

###### **4.1.1.3.1.1. Efecto del valor del pH en el sistema.**

Se analizaron con DRX las muestras sólidas obtenidas al filtrar las suspensiones conformadas a diferentes valores de pH, usando como referencia para toma de muestras la curva potenciométrica de la figura 4.1.

En la figura 4.5 se muestran los difractogramas correspondientes a sólidos del sistema, con una concentración 0,3 M de sulfato de estaño y 0,1 M de  $\text{HNO}_3$ , los cuales indican que las principales fases cristalinas presentes en ellos son las siguientes:

- ❖  $\text{SnO}$  (PDF77-2296), que se conformaría a partir de los oxi-hidroxidos de estaño y los complejos polinucleares con puentes ol-anion.
- ❖  $\text{SnO}_2$  (PDF41-1445), que se formaría a través de la reacción de la ecuación 4.8.

- ❖  $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$  (PDF30-1376), compuesto resultante del desarrollo de las reacciones de condensación que experimentan las especies de estaño hidrolizadas.
- ❖  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (PDF73-1518), que se forma por la neutralización del ácido nítrico, por parte del hidróxido de amonio, a través de la reacción 4.5.
- ❖  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (PDF84-0127), conformado a través de la reacción 4.6.

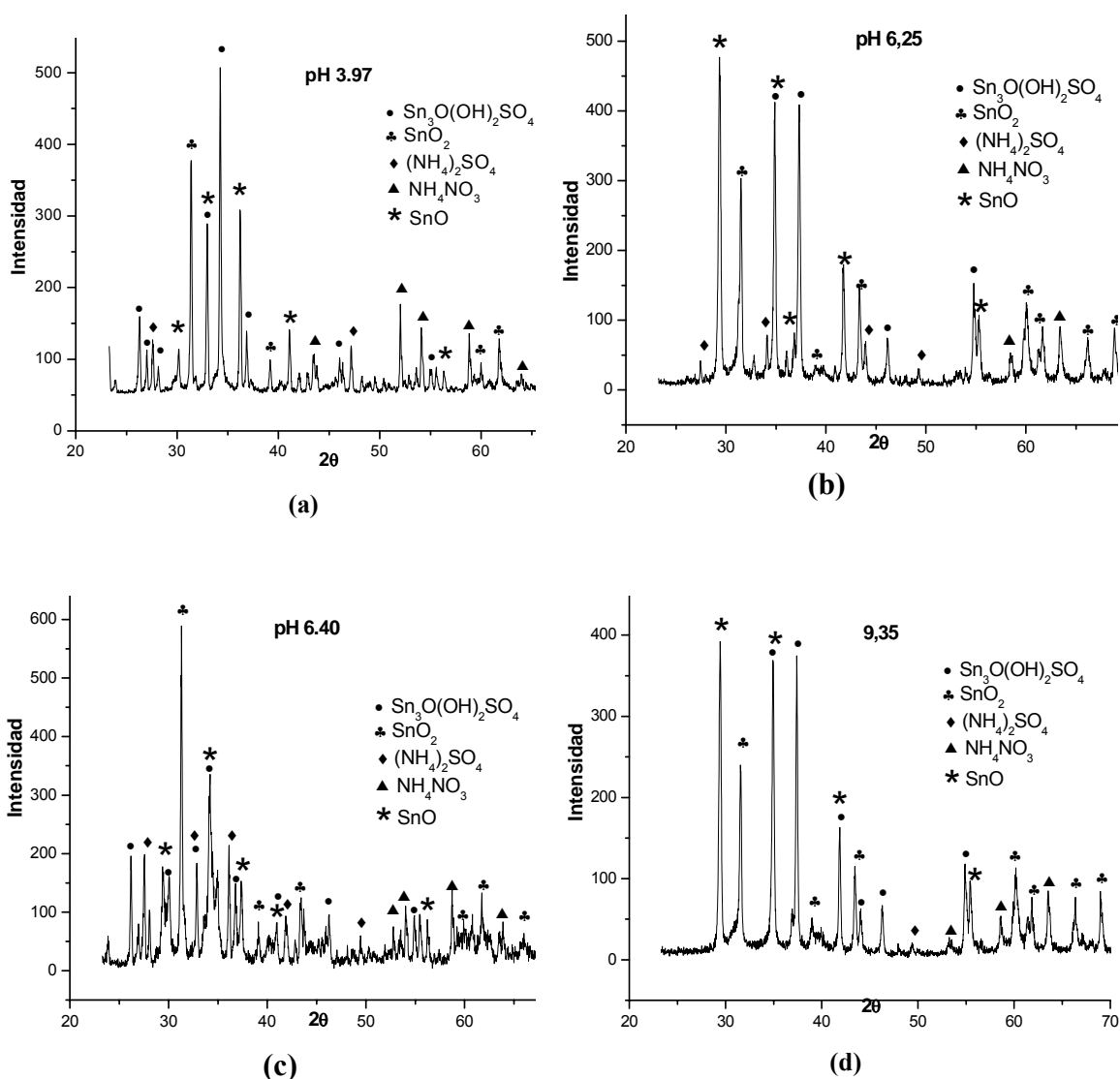


Figura 4.5. Difractogramas correspondientes a muestras sólidas obtenidas a diferentes valores de pH, (a) 3.97, (b) 6.25, (c) 6.40 y (d) 9.35.

#### 4.1.1.3.1.2. Efecto del lavado en el sistema.

##### Lavado con agua.

Con el fin de observar el efecto que tiene el proceso de lavado en agua, sobre la transformación de los compuestos en el sistema de estaño, se utilizó DRX, con esta técnica se determinaron las fases sólidas presentes en la muestra durante las diferentes etapas del lavado, a diferentes valores de pH, y posterior al tratamiento térmico a 600°.

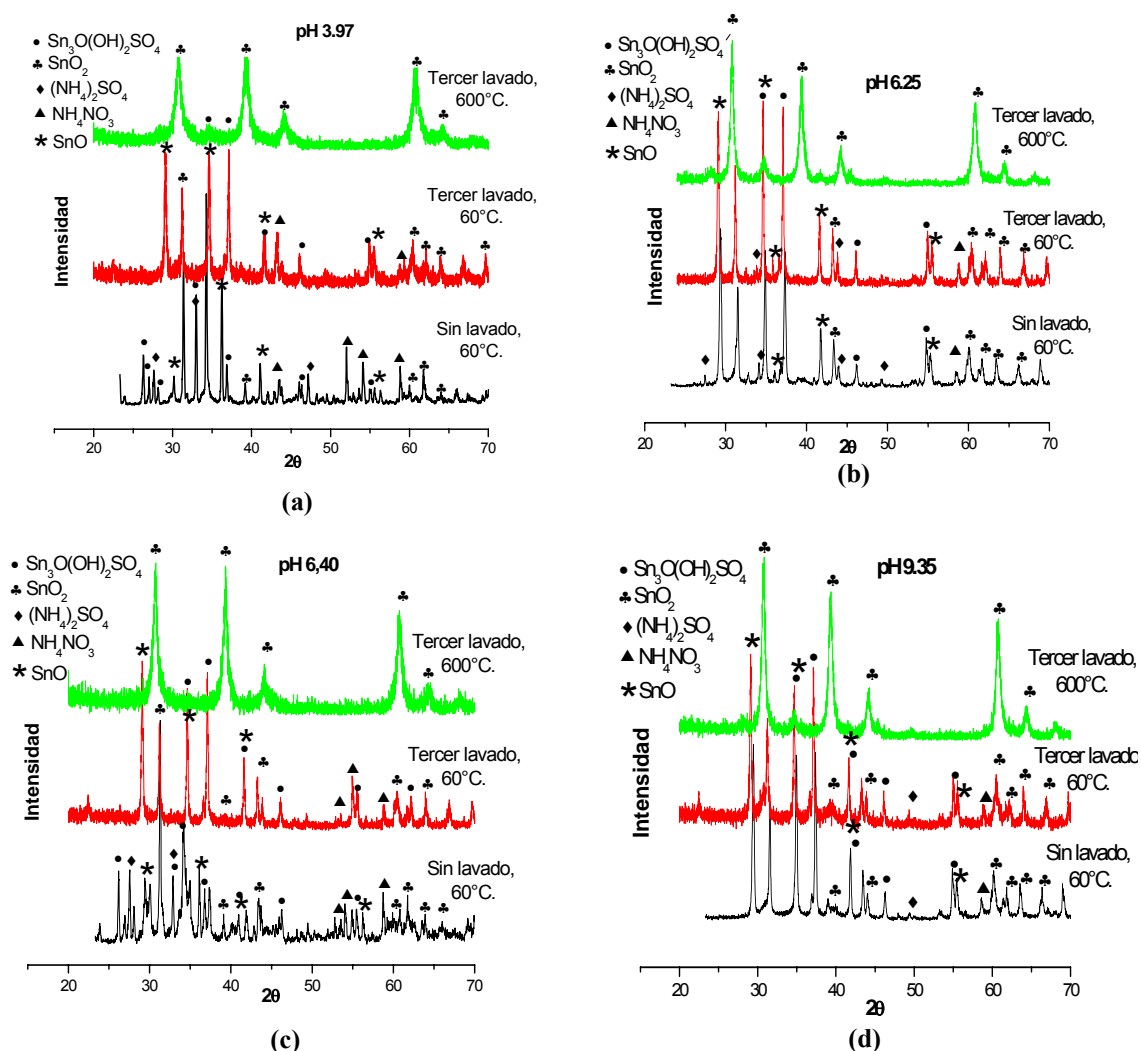


Figura 4.6. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas sin lavar, tercer lavado y posterior tratamiento térmico a 600°C, para un valor de pH de (a)3.97, (b)6.25, (c)6.40 y (d)9.35 del sistema de estaño.

En la figura 4.6 se muestran los difractogramas correspondientes a sólidos obtenidos del sistema con una concentración 0.3M de sulfato de estaño. En los difractogramas se observa que para los diferentes valores de pH considerados, después de lavar las muestras 3 veces con agua, se favorece la eliminación de algunos picos del nitrato de amonio  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (PDF73-1518) y del sulfato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (PDF84-0127). Sin embargo, por medio de los lavados, no es posible la eliminación completa del ion sulfato, ya que este continua en el sistema de forma importante como fase cristalina Hidroxi-sulfato de estaño  $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$  (PDF30-1376).

Por otro lado, el tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$  favorece que la fase cristalina principal en los sólidos sea la casiterita ( $\text{SnO}_2$ ) aunque sigue presente en muy pequeña cantidad el hidroxisulfato de estaño.

#### **Lavado con etilendiamina.**

Con el fin de observar el efecto que tiene el proceso de lavado con una solución de etilendiamina sobre la transformación de los compuestos en el sistema de estaño, se estudió el sistema por medio de DRX; determinando las fases sólidas presentes en la muestra después de realizar el proceso de lavado para el sistema a pH 6.40. En la figura 4.7 se observa el difractograma de la muestra a un pH de 6.40 después de realizarle cinco lavados con etilendiamina.

Al comparar las figuras 4.5(c), y 4.6(c) con la figura 4.7 se puede observar que aunque el lavado con agua reduce de manera importante de fases cristalinas relacionadas con el ion sulfato, el efecto no es tan evidente si lo comparamos con los lavados realizados con etilendiamina. Además, en este difractograma es importante destacar que se favorece la transformación a  $\text{SnO}_2$ , fase de gran interés para este trabajo, y aunque sigue presente el  $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$  (PDF30-1376), esta fase no es tan evidente como lo es en la figura 4.6(c) después de realizar los lavados con agua; por lo tanto es mejor realizar los lavados con una solución de esta amina que con el agua sola.

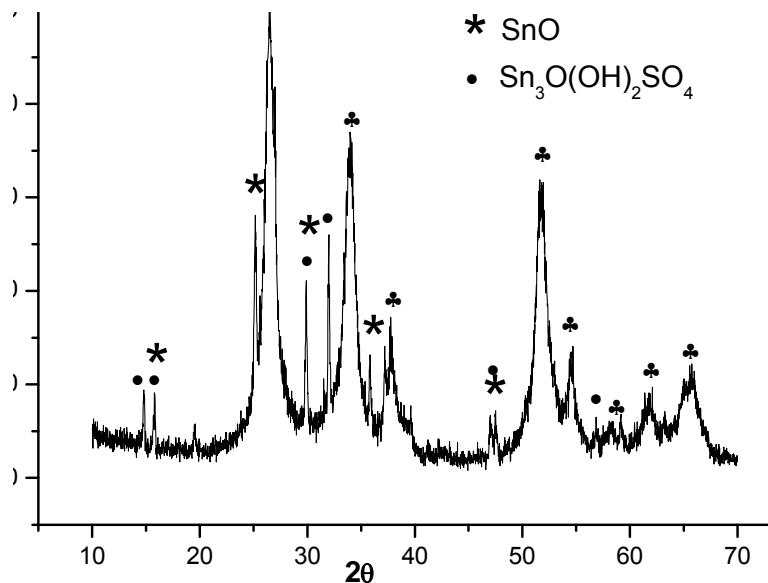


Figura 4.7. Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra sólida lavada cinco veces con una solución 0.02M de etilendiamina, para un valor de pH de 6.40.

#### 4.1.1.3.2. Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Esta técnica permitió determinar los grupos funcionales presentes en el sistema estudiado. Los espectros FTIR de las muestras sólidas a diferentes valores de pH de la suspensión de estaño, para una concentración 0.3 M, se indican en la figura 4.8 y tabla 4.1.

##### 4.1.1.3.2.1. Efecto del valor del pH en el sistema

En la figura 4.8 se observan los espectros de FTIR tomados para el sistema  $\text{SnSO}_4\text{-H}_2\text{O-HNO}_3$  a una concentración 0.3M de sulfato de estaño, para diferentes valores de pH.

En la figura 4.8 y en la tabla 4.1, donde se indica la asignación de bandas del sistema a diferentes valores de pH, se puede observar que desde valores de pH bajo se presentan enlaces con el sulfato, debido a que el precursor de partida por medio de sus oxígenos presenta un enlace bidentado con el estaño, a medida que el ambiente coordinativo del Sn se satura de grupos  $\text{OH}^-$  suministrados por el agente precipitante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) pasa de tener enlaces bidentados a monodentados;

por otro lado, a un valor de pH 6.25 se fortalece el enlace característico del óxido de estaño.

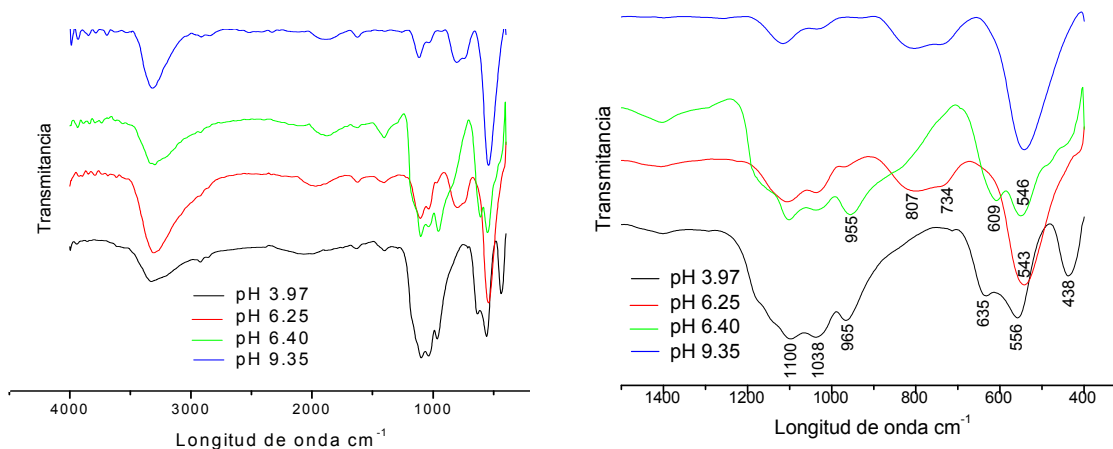


Figura 4.8. Espectros FTIR de muestras sólidas obtenidas a diferentes valores de pH 3.97, 6.25, 6.40 y 9.35, para el sistema de sulfato de estaño 0,3 M.

**Tabla 4.1.** Principales bandas de los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema sulfato de estaño obtenidas a diferentes valores de pH.

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) pH 3.7	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) pH 6.25	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) pH 6.40	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) pH 9.35	Grupos funcionales
556	543	546	546	Sn-O-H [7-9,14]
635	734	635	734, 813	* SnO <sub>2</sub> [7,9,10,14]
436, 635, 965 1038, 1100	955, 1038, 1100	635, 955 1038, 1100,	955, 1038 1117	M—O—S—O O—O [11]
1402	1402	1402	-----	* (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [9]
1632	1620	1632	1620	H-O-H [11]
3342	3293	2917, 3306	2844, 3317	O-H [11]

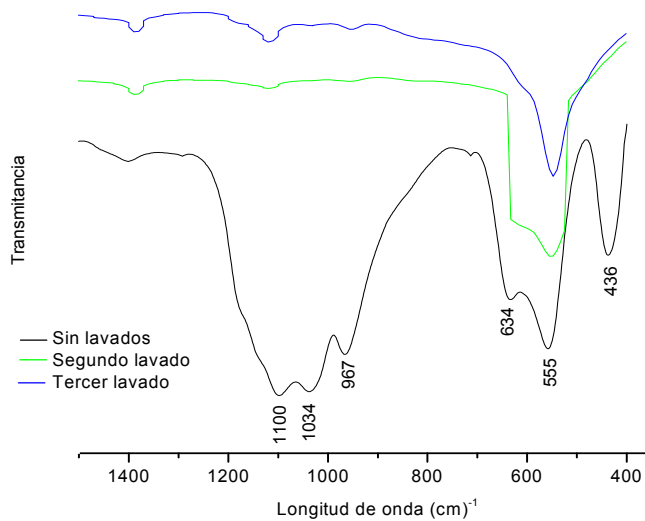
\* Bandas características de este compuesto.



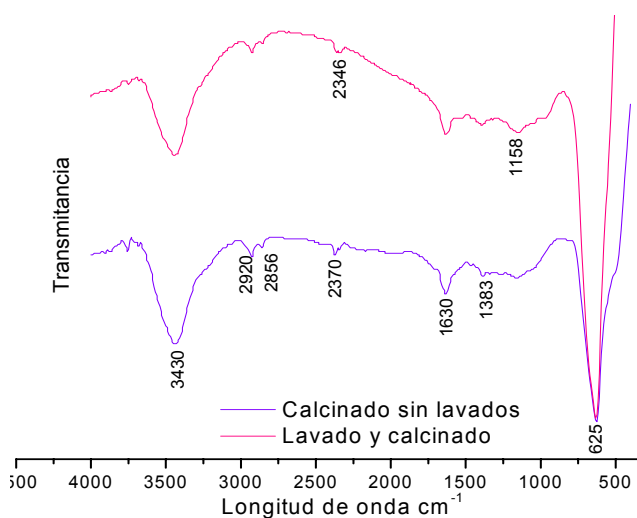
#### 4.1.1.3.2.2. Efecto del lavado y el tratamiento térmico sobre el sistema

##### Lavado con agua.

Los espectros FTIR, de las figuras 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12 muestran los cambios que experimenta la muestra sólida al ser lavada y el efecto del tratamiento térmico a 600°C para diferentes valores de pH.



(a)

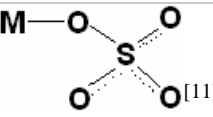
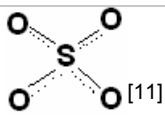


(b)

Figura 4.9. Espectros FTIR correspondientes a muestras obtenidas a pH 3.97 donde se indica el efecto de los lavados con agua (a) y del tratamiento térmico a 600°C (b).

De la figura 4.9, se puede concluir que el proceso de lavado permite fortalecer el enlace Sn–OH en la muestra obtenida a pH 3.97; además permite reducir el contenido de complejos de sulfato y si la muestra se trata térmicamente a 600°C, el sulfato no se elimina sino que conforma complejos, donde se encuentra como ion “libre”; por otro lado desaparecen el enlace Sn-OH, característico a la fase SnO (romarchita) y se fortalece la banda a 625 cm<sup>-1</sup> esto indica que prevalece la fase SnO<sub>2</sub>. En la tabla 4.2 se resumen las bandas presentes en la muestra a pH 3.97 para los diferentes tratamientos a la que fue sometida.

**Tabla 4.2.** Principales bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas obtenidas a pH 3.97, para el sistema de estaño sin lavar, lavada tres veces y tratadas a 600°C durante 2 horas.

<b>v (cm<sup>-1</sup>) Sin lavar</b>	<b>v (cm<sup>-1</sup>) 3er lavado</b>	<b>v (cm<sup>-1</sup>) Sin lavar y calcinada a 600°C</b>	<b>v (cm<sup>-1</sup>) Tercer lavado y calcinada a 600°C</b>	<b>Grupos funcionales</b>
555	543	-----	-----	Sn-OH <sup>[7-9,14]</sup>
-----	-----	625	625	* SnO <sub>2</sub> <sup>[7,9,10,14]</sup>
436, 634, 967, 1034, 1100	952, 1025, 1112	-----	-----	
1402	1383	1382	-----	* (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>[9]</sup>
1630	1630	1630	1630	H-O-H <sup>[11]</sup>
3342	2853, 2928 3347	2852, 2921, 3446	28,56, 2920, 3447	O-H <sup>[11]</sup>
2860	-----	2370,2860	2346	CO <sup>[13]</sup>
-----	-----	625, 1158	625, 976, 1158	
2860	2853, 2928	2921, 2860, 1330	2920, 1308	C-H <sup>[11,13]</sup>

\* Bandas características de este compuesto.

En la figura 4.10 se muestran los espectros de infrarrojo para estudiar el comportamiento de la muestra a valor de pH 6.25, para diferentes tratamientos a la que fue sometida.

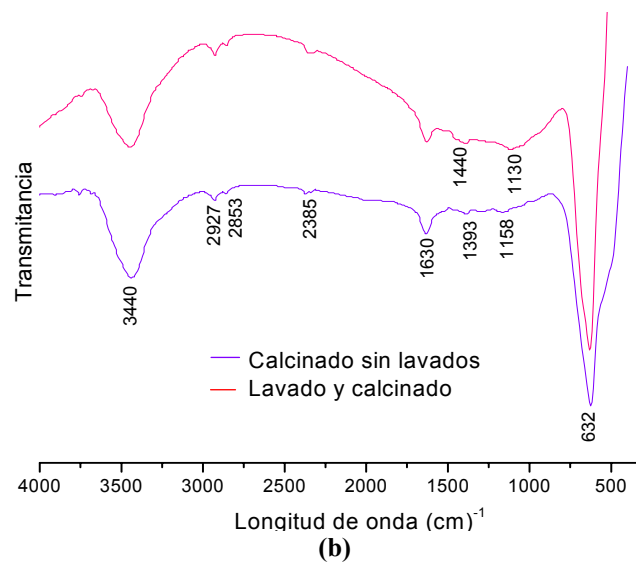
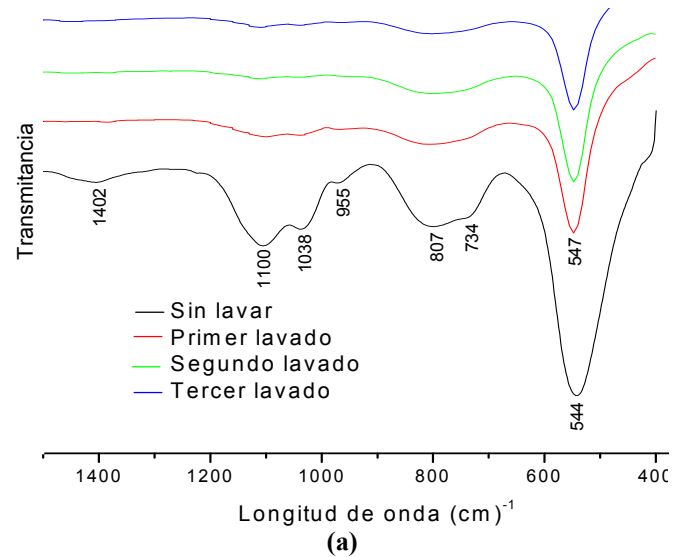


Figura 4.10. Espectros FTIR correspondientes a muestras obtenidas del sistema 0.3M de sulfato de estaño a un valor de pH de 6.25, donde se indican el efecto de los lavados (a) y el del tratamiento térmico a 600°C (b).

En la tabla 4.3 se resumen las bandas presentes en la muestra a pH 6.25 para los diferentes tratamientos a la que fue sometida.

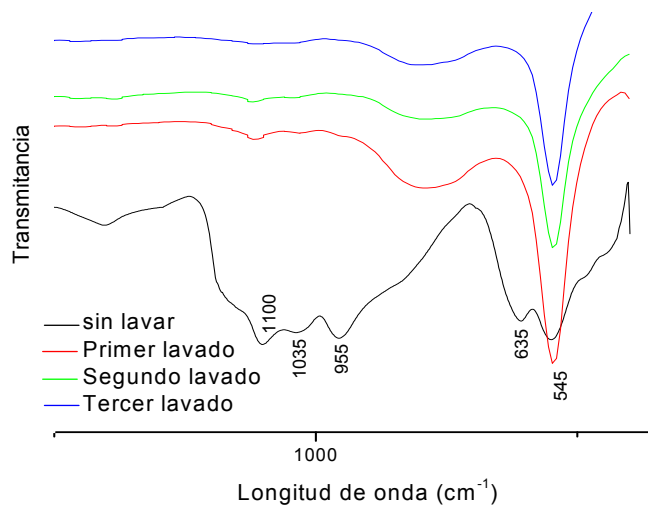
**Tabla 4.3.** Principales bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema de estaño, a pH 6.25, sin lavar, lavada tres veces y tratadas térmicamente a 600°C.

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) Sin lavar	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3er lavado	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) Sin lavar y calcinada a 600°C	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) Tercer lavado y calcinada a 600°C	Grupos funcionales
544	547	-----	-----	Sn-OH
734, 807	734, 807	632	632	* SnO <sub>2</sub>
955, 1038, 1100	1035, 1100	-----	-----	
-----	-----	632, 1158	632, 1130	
1402	1402,	1393	1393, 1440	* (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1630	1632	1630	1630	H-O-H
3393	2929, 3330	2853, 2927, 3440	2927, 3440, 2853	O-H
-----	2853, 2928	2921, 2860, 1330	2853, 2927, 1308	C-H
2335	2335	2385, 2860	2385	CO

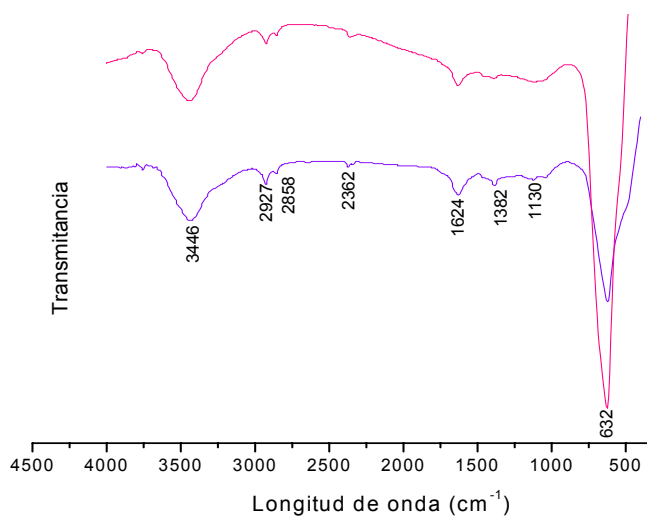
\* Bandas características de este compuesto.

De la figura 4.10 y la tabla 4.3, se puede concluir que el proceso de lavado permite reducir el contenido de complejos de sulfato, como es el caso del sulfato monodentado, que pasa de bandas medias y débiles a bandas muy débiles y algunas desaparecen. Si la muestra se trata térmicamente a 600°C, el sulfato no se elimina sino que conforma complejos donde se encuentra como ion "libre"; y se forma el enlace O-Sn-O que se le asigna a la banda a 632 $\text{cm}^{-1}$ .

En la figura 4.11 se muestran los espectros de infrarrojo para estudiar el comportamiento de la muestra a valor de pH 6.40, para diferentes tratamientos a la que fue sometida.



(a)



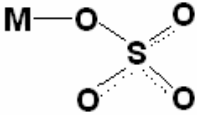
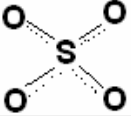
(b)

Figura 4.11. Espectros FTIR correspondientes a muestras obtenidas del sistema 0.3M de sulfato de estaño a un valor de pH de 6.40, donde se indican el efecto de los lavados (a) y el del tratamiento térmico a 600°C (b).

De la figura 4.11 y la tabla 4.4, se observa que para este valor de pH uno de los principales grupos funcionales es el O-Sn-O que presenta banda en 635cm<sup>-1</sup> y 792

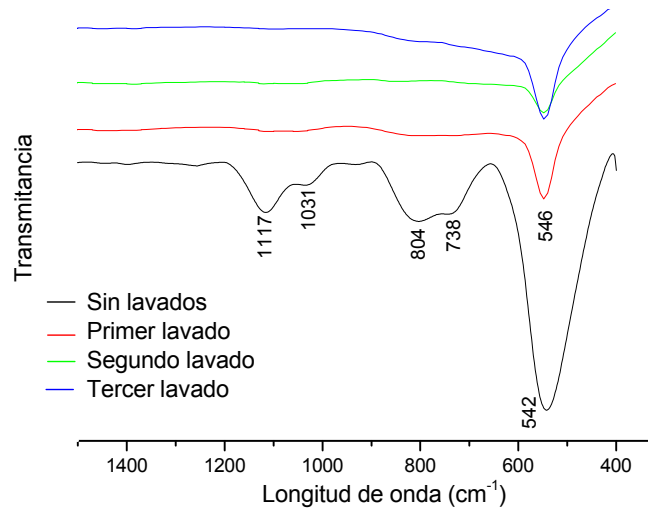
$\text{cm}^{-1}$ , al someter a tratamiento térmico los polvos cerámicos desaparece la banda a  $545\text{cm}^{-1}$  atribuida al enlace Sn-OH y se fortalece la banda a  $635\text{cm}^{-1}$ , con lo que se puede concluir que la temperatura favorece la oxidación del SnO para formar el  $\text{SnO}_2$ , reiterando lo visto en DRX. Por otro lado, el proceso de lavado permitió reducir el contenido de complejos de sulfato, al debilitar las bandas asociadas a este complejo o hasta desaparecerlas. Esto se debería, a que el proceso de lavado favorece fenómenos de hidrólisis y por lo tanto la solvatación de enlaces débiles presentes, como es el caso del sulfato libre, aunque el lavado no elimina completamente los enlaces con este ion, si disminuye de manera considerable la presencia de este, como se puede corroborar con los difractogramas de las figura 4.6.

**Tabla 4.4.** Principales bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema de estaño, a pH 6.40, sin lavar, lavada tres veces y tratadas térmicamente a  $600^\circ\text{C}$ .

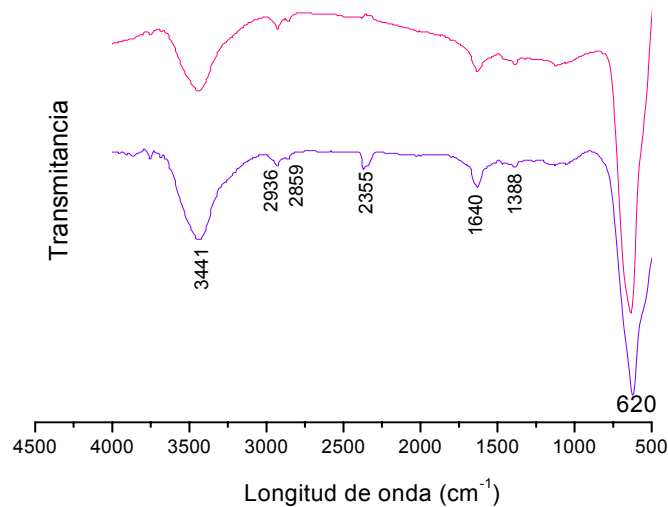
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) Sin lavar	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3er lavado	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) Sin lavar y calcinada a $600^\circ\text{C}$	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) Tercer lavado y calcinada a $600^\circ\text{C}$	Grupos funcionales
545	545	-----	-----	Sn-O-H
635	792	632	636	* $\text{SnO}_2$
635, 955 1035, 1100	1031, 1120	1141	1141	
-----	-----	632, 1130	636, 1130	
1402	1402	1461, 1377	-----	* $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
1624	1624	1632	1632	H-O-H
2917, 3306	2230, 3330	2859, 2929, 3443	2859, 2929, 3443	O-H
-----	-----	2356	2356	CO
-----	-----	2921, 2860	2853, 2927	C-H

\* Bandas características de este compuesto.

En la figura 4.13 se muestran los espectros de infrarrojo para estudiar el comportamiento de la muestra a valor de pH 9.35, para diferentes tratamientos a la que fue sometida.



(a)

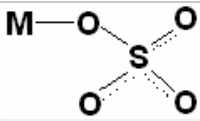
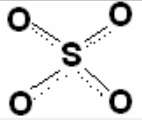


(b)

Figura 4.12. Espectros FTIR correspondientes a muestras obtenidas del sistema 0.3M de sulfato de estaño a un valor de pH de 9.35, donde se indican el efecto de los lavados (a) y el del tratamiento térmico a 600°C (b).

Como se puede observar en los resultados anteriores, a medida que se lava la muestra e independiente del valor de pH, las bandas del complejo unidentado de sulfato van perdiendo su relevancia en el espectro. Las banda a  $620\text{ cm}^{-1}$  se asignan principalmente al  $\text{SnO}_2$  aunque puede contener información del sulfato unidentado ó libre. Por otro lado, al calcinar las muestras se fortalecen las bandas asociadas al  $\text{SnO}_2$ .

**Tabla 4.5.** Principales bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema de estaño, a pH 9.35, sin lavar, lavada tres veces y tratadas térmicamente a  $600^\circ\text{C}$ .

$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ Sin lavar	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 3er lavado	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ Sin lavar y calcinada a $600^\circ\text{C}$	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ Tercer lavado y calcinada a $600^\circ\text{C}$	Grupos funcionales
542, 804	548, 824	-----	-----	<i>Sn-O-H</i>
1031, 1117	1040, 1120	-----	-----	
-----	-----	626, 1120	637	
1620	1644	1632	1620	<i>H-O-H</i>
2844, 3317	2917, 3342	2917, 3437	2930, 3437	<i>O-H</i>
2335	-----	2351	2351	<i>C-O</i>
-----	-----	2929, 2860	2853, 2927	<i>C-H</i>

En conclusión el efecto del pH, el proceso de lavado y tratamiento térmico, tienen un efecto principalmente sobre los tipos de enlace que caracterizan los óxidos de estaño y enlaces con el ion sulfato, haciendo para el primer caso que prevalezca la romarchita o la casiterita, y para el segundo caso que se debiliten las bandas correspondientes con la unión con este ion, ya sea monodentado o libre, es decir el proceso de lavado y el tratamiento térmico favorecen la eliminación de compuestos con sulfato, aunque no en su totalidad. Por otro lado es importante destacar que al someter las muestras a tratamiento térmico se presentan los



enlaces a 2860 y 2930  $\text{cm}^{-1}$ , atribuidos a la adsorción del CH y CO, y no a que estos compuestos hagan parte de la estructura del sistema.

### Lavado con etilendiamina.

En la figura 4.13 se observa el espectro FTIR, de la muestra sólida del sistema 0,3M de  $\text{SnSO}_4$ , con 0,1M de  $\text{HNO}_3$  a un valor de pH de 6.40, lavada cinco veces con una solución 0.02M de etilendiamina.

En el espectro de la figura 4.13 están presentes las bandas a 643 y 556 $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al óxido de estaño, las cuales se encuentran muy bien definidas y son las bandas más intensas presentes en el espectro, esto evidencia la cristalización del  $\text{SnO}_2$  reiterando lo que se observa en el difractograma de rayos X, de la figura 4.7. También está la banda a 3436  $\text{cm}^{-1}$  del grupo funcional OH, la banda a 1630 $\text{cm}^{-1}$  del grupo H-O-H, 2340  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al CO, la banda a 1330, 2848 y 2918  $\text{cm}^{-1}$  se asocia al CH; la banda a 1102  $\text{cm}^{-1}$  podría atribuirse a uniones con el ion sulfato. Es importante anotar que estas bandas no son intensas si las comparamos con lo que se observa en los espectros de las muestras sólidas que fueron lavadas con agua. Este resultado, al igual que el obtenido de la difracción de rayos X, indica que es más favorable lavar con etilendiamina que con agua.

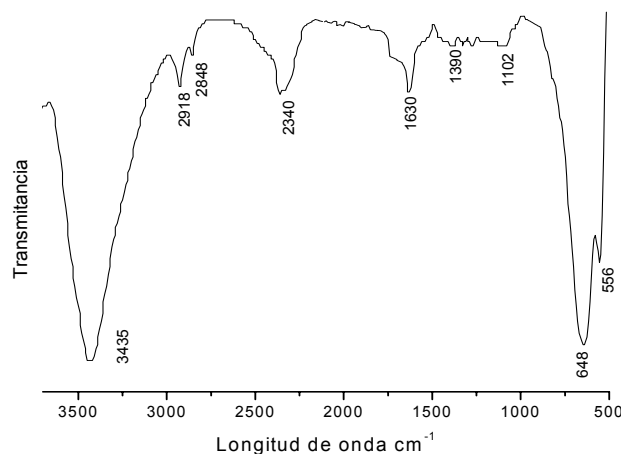


Figura 4.13. Espectro FTIR correspondiente a muestra sólida, obtenida del sistema 0.3M de sulfato de estaño a pH 6.40, con cinco lavados con etilendiamina.

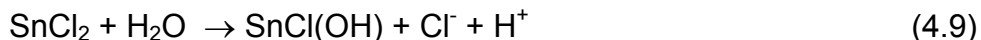
#### 4.1.2 Obtención de SnO<sub>2</sub> utilizando cloruro de estaño como precursor.

En esta parte del trabajo se realizó el estudio de la formación de una fase sólida en el seno de la solución de cloruro de estaño, proceso que se ve favorecido por la adición de hidróxido de amonio. Los resultados de esta actividad permitieron determinar el pH óptimo al cual se puede obtener como fase cristalina principal el SnO<sub>2</sub>.

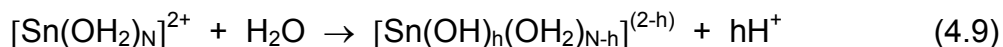
##### 4.1.2.1 Valoración potenciométrica.

La curva de valoración potenciométrica de la figura 4.14 se obtuvo para una solución 0.3M de cloruro de estaño, con 0.1M de HNO<sub>3</sub>, al adicionar como agente precipitante (NH<sub>4</sub>OH). Considerando el cambio de pendiente de la curva, son evidentes 4 regiones.

En el inicio de la zona A de la curva, el sistema presenta un valor de pH bajo debido tanto a la presencia de HNO<sub>3</sub> como a la disociación parcial del cloruro de estaño ya que como producto de esta reacción se producen iones hidronio, tal como lo indica la siguiente reacción [15]:



Adicionalmente, la hidrólisis espontánea de los complejos de estaño que se encuentran en el sistema, entre ellos el complejo acuoso cuya reacción de hidrólisis se puede representar así [16]:



obteniéndose como producto H<sub>3</sub><sup>+</sup>O, que contribuyen al bajo valor inicial de pH del sistema.

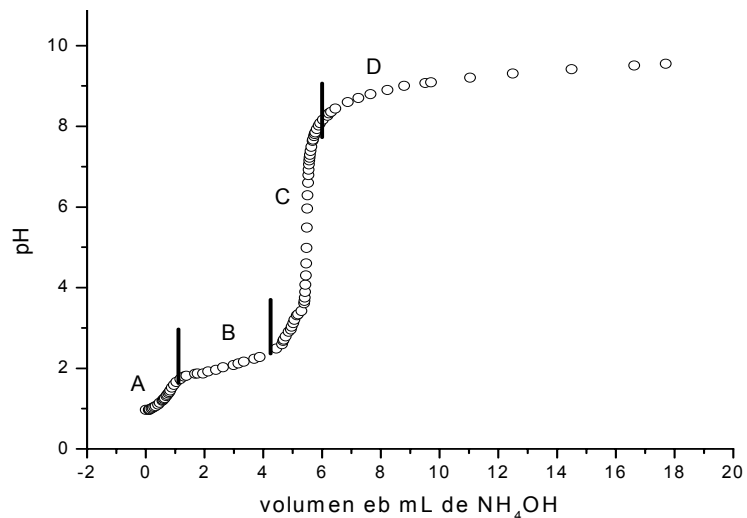


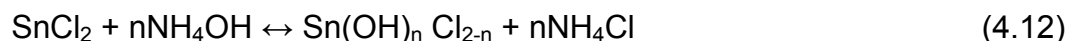
Figura 4.14. Curva de Valoración potenciométrica del sistema  
SnCl<sub>2</sub> 0.3M / 0.1M HNO<sub>3</sub>

Al adicionar el NH<sub>4</sub>OH al sistema, el principal proceso que ocurre es la neutralización de las especies ácidas en solución, entre ellas la del HNO<sub>3</sub>, a través de la siguiente reacción:



produciéndose nitrato de amonio. Por lo tanto, la zona A corresponde principalmente a la neutralización de las especies ácidas y además pueden ocurrir reacciones de hidrólisis del tipo que se indica en la ecuación (4.9).

Como el NH<sub>4</sub>OH es una base débil, puede producir la precipitación de cloruros básicos de estaño a través de reacciones del siguiente tipo [17,18]:

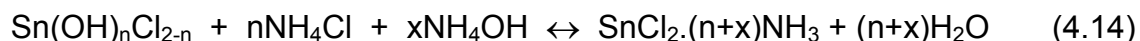


En la zona B de la curva no se observan cambios apreciables del pH lo que indica un alto consumo del OH<sup>-</sup> suministrado por el hidróxido de amonio. En esta zona debe ocurrir, principalmente, la formación de especies poli-nucleares del tipo [Sn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, [Sn<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> y [(OH)<sub>2</sub>SnO(OH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, como resultado del desarrollo de las reacciones de condensación de las especies de estaño hidrolizadas.

Las especies poli-nucleares, que se forman principalmente en la región B de la curva, interactúan para dar origen a los embriones y núcleos de la fase sólida [18]. Es de esperar, según la literatura [15], que a un valor de pH 2 precipite el SnO pero como existen otras especies en el sistema el óxido debe formarse a un pH mayor. La casiterita, SnO<sub>2</sub>, se produciría a través de la reacción de la ecuación 4.8.

En la zona C ocurre un incremento abrupto del pH que indica que la formación de complejos polinucleares, compuestos de estaño y núcleos de fase sólida disminuye notablemente.

En la zona D se presenta la saturación del sistema. Los fenómenos más importantes que ocurren en esta zona son: redisolución de la fase sólida, formación de complejos a través de reacciones del siguiente tipo [16]:



y conformación de aglomerados de nanopartículas.

#### 4.1.2.2 Valoración conductimétrica.

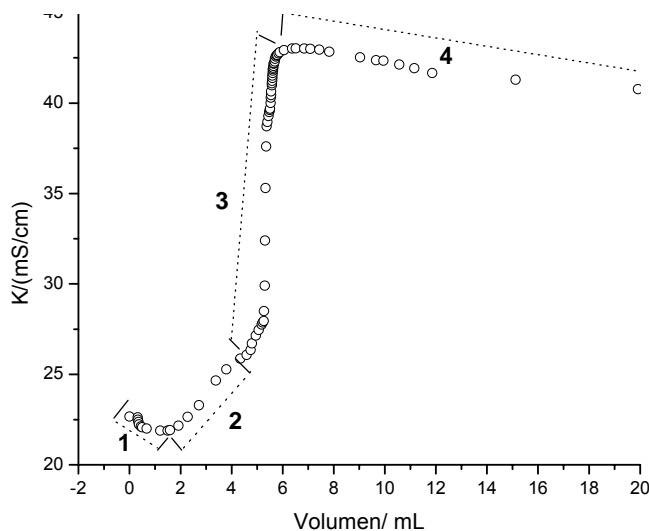


Figura 4.15. Valoración conductimétrica del sistema SnCl<sub>2</sub> 0.3M / HNO<sub>3</sub>

En la figura 4.15 se observa la gráfica que representa la variación de la conductividad específica en función del volumen de  $\text{NH}_4\text{OH}$  adicionado al sistema 0.3M de  $\text{SnCl}_2$ . En ella se distinguen cuatro regiones. La región 1, relacionada con la zona A de la curva potenciométrica (figura 4.14), correspondiente a la valoración de un ácido fuerte y que representa, por lo tanto, la neutralización del mismo.

Considerando la forma que presenta la región 2 de la curva, ésta representaría la valoración de grupos superficiales de naturaleza ácido débil con una base débil. Ya que los compuestos intermedios de estaño, y por lo tanto los núcleos de la fase sólida, se forman en esta región, el número de iones en disolución se incrementaría ocasionando un aumento de la conductividad. La región 3, relacionada con la zona C de la curva potenciométrica, debe contener información sobre el proceso de nucleación, formación y crecimiento de los núcleos, y disminución de las reacciones de policondensación. La región 4 estaría relacionada con la zona D de la curva de la figura 4.14 y representaría la valoración del exceso de la base adicionada.

De la curva 4.14 se obtiene el pH de equivalencia, este es, el pH óptimo para la formación de la fase  $\text{SnO}_2$ , pH= 6.25.

#### **4.1.3. Obtención de óxido de bismuto.**

En esta parte del trabajo se realizó el estudio de la precipitación de compuestos de bismuto a partir de una solución de acetato de bismuto, utilizando hidróxido de amonio,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; con base en los resultados se determinó el pH óptimo al cual se debe obtener la fase cristalina principal, el óxido de bismuto, óxido que se utilizó como aditivo del  $\text{SnO}_2$  para mejorar sus características sensoras.

#### 4.1.3.1 Valoración potenciométrica.

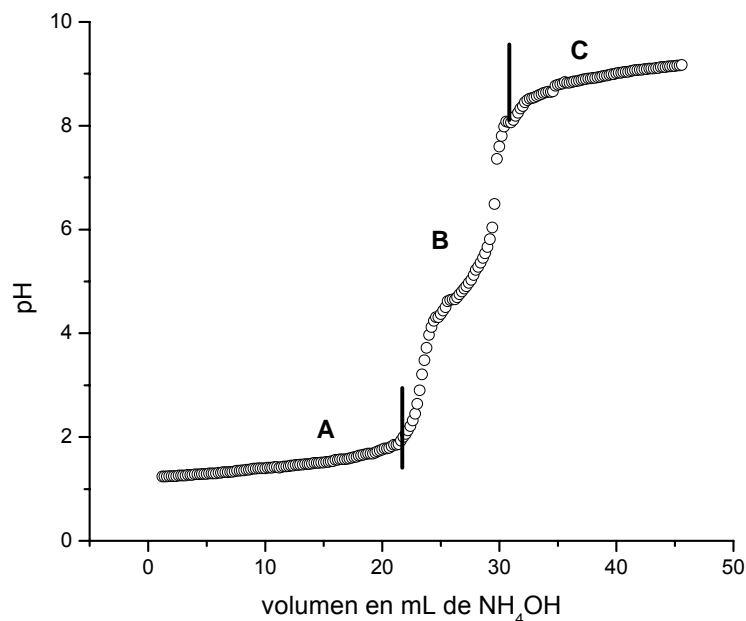


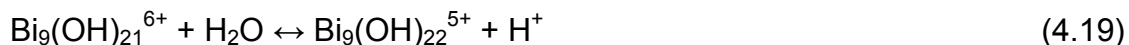
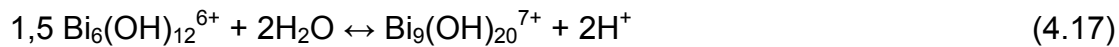
Figura 4.16 Curva de Valoración potenciométrica del sistema acetato de bismuto 0,1M/ HNO<sub>3</sub> 0.4M.

Al observar la curva de valoración potenciométrica de la figura 4.16, obtenida para una solución 0.1M de acetato de bismuto y 0.4M de HNO<sub>3</sub>, se ve que al adicionar el agente precipitante (NH<sub>4</sub>OH) se establecen 3 regiones en la misma si se considera la variación de la pendiente de la curva.

En la zona A se deben presentar reacciones de neutralización y formación de especies polinucleares simultáneamente. Además, a valores bajos de pH, estarían presentes las especies BiOH<sup>2+</sup> y Bi<sub>6</sub>(OH)<sub>12</sub><sup>6+</sup> que se conformarían a través de las siguientes reacciones [2]:



Estas especies reaccionarían con el agua formando especies polinucleares, a valores de pH bajos, a través de las siguientes reacciones:



El cambio tan evidente en el valor de pH, en la zona B, indicaría que la formación de estas especies disminuye. En esta zona, a un pH de 2.3, el sistema empieza a tornarse lechoso con pequeñas partículas en suspensión.

En esta zona se presenta un “leve plateau” (entre 23 y 27 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), lo que indica un consumo no muy alto de  $\text{OH}^-$  suministrado por el  $\text{NH}_4\text{OH}$  por parte de las especies que existen en el sistema. En esta zona de la curva debe presentarse la conformación de las siguientes especies según lo indica la literatura [2]:



El cambio abrupto de pH para esta indica que la formación de especies polinucleares y núcleos de fase sólida disminuye. A un valor de pH alrededor de 4.5, hasta pH 6 el número de partículas en suspensión aumenta, haciendo que en el sistema se incremente su opacidad y que la suspensión adquiera una textura homogénea. A medida que el sistema avanza, por la adición del  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se observa que la suspensión se hace mas viscosa hasta alcanzar un valor de pH 8.4 donde comienza a disminuir su viscosidad, manteniendo el sistema su turbidez; en esta región, zona C, los fenómenos más importantes debe ser los de redisolución de la fase sólida y la formación de aglomerados.

#### 4.1.4 Obtención del óxido de antimonio.

Al igual que para el óxido de bismuto, el precursor utilizado para la obtención del óxido de antimonio fue el acetato. Se estudio la precipitación de compuestos de antimonio, en presencia de hidróxido de amonio, y se utilizó como aditivo del  $\text{SnO}_2$  para mejorar sus características sensoras.

#### 4.1.4.1 Valoración potenciométrica.

En la curva de valoración potenciométrica de la figura 4.17, obtenida para una solución 0,1M de acetato de antimonio, se analizan 3 regiones. En el punto de partida de la zona A, el precursor de antimonio se encuentra disuelto en una mezcla de etilenglicol y ácido cítrico que se realizó a 70°C.

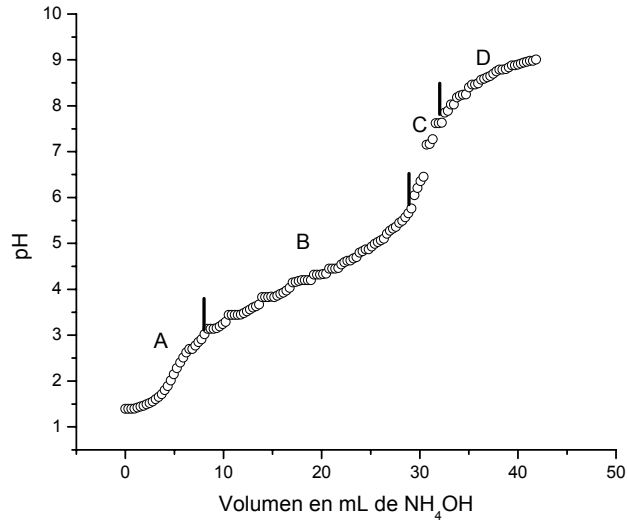
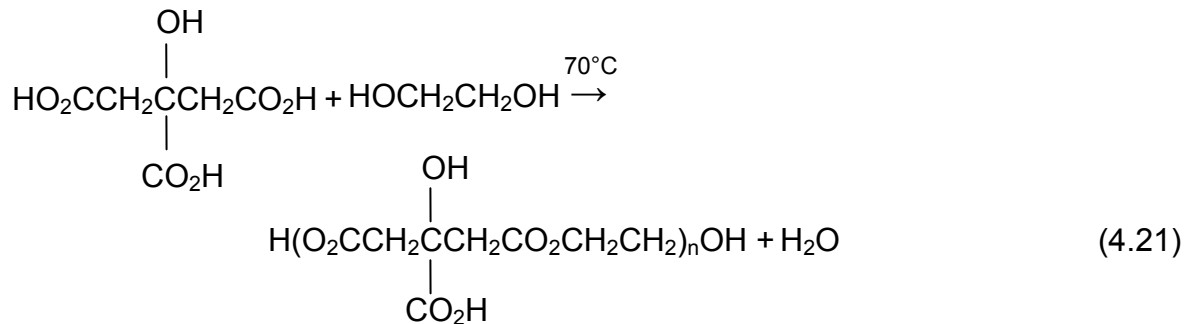


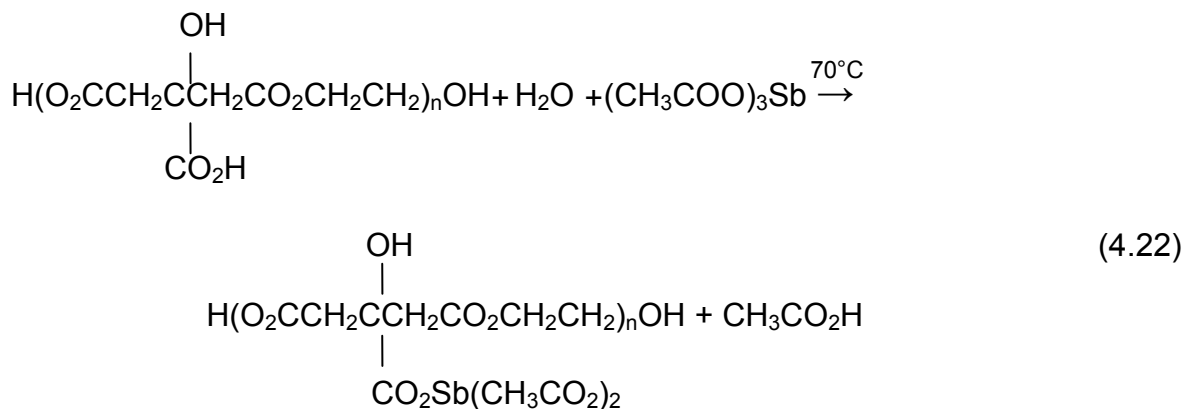
Figura 4.17. Curva de Valoración potenciométrica del sistema acetato de antimonio 0,1M.

Durante el proceso de mezcla se produce, inicialmente, esterificación de estos reactivos a través de la siguiente reacción [11]:

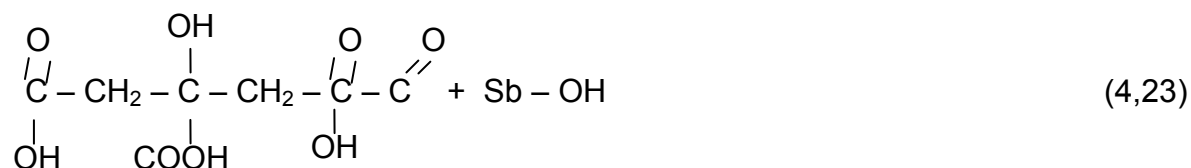


Posteriormente, el acetato de antimonio adicionado reacciona con el ester generando un complejo de antimonio[19]:

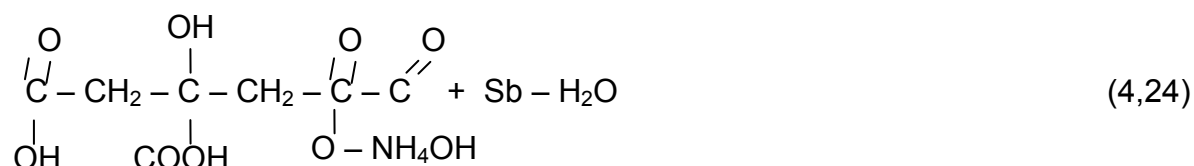




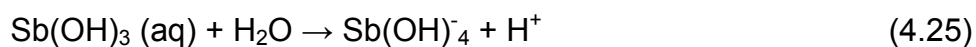
Debido a que el complejo está disuelto en agua, es posible que estén presentes las siguientes especies:



La adición del agente precipitante,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , permite la obtención de productos como los siguientes:



Considerando que en solución predomina el  $\text{Sb}^{3+}$  se espera, según la literatura [2], que para valores bajos de pH predomine el  $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$  (a pH menor que 4) y que éste facilite la formación del  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ; este hidróxido reaccionaría con el agua a través de la siguiente reacción:



El  $H^+$  se neutraliza con el  $OH^-$  que se genera por la disociación del  $NH_4OH$  adicionado. Por otro lado, de acuerdo a la literatura [2], es de esperar que no se forme una cantidad apreciable de especies poliméricas de  $Sb(III)$ , es decir que el sistema no adquiriera una alta viscosidad al incrementar el pH, tal como se observa experimentalmente.

#### 4.1.4.2. Caracterización de las suspensiones de antimonio.

El interés de esta parte del trabajo es tratar de determinar los compuestos que se forman durante los diferentes instantes del proceso de síntesis, relacionado con el sistema de antimonio; para este estudio se utilizó Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, FTIR.

##### 4.1.4.2.1. Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Esta técnica permitió determinar los grupos funcionales presentes en el sistema estudiado. Como se menciona en el procedimiento experimental (numeral 3.1.1), el precursor de acetato de antimonio no se pudo disolver en una solución acuosa de ácido nítrico, como los otros precursores, fue necesario disolver el acetato en una mezcla de ácido cítrico (AC) y etilenglicol (EG). Los espectros FTIR correspondientes a la mezcla de etilenglicol, ácido cítrico y antimonio, a la disolución de esta mezcla con agua y a la solución obtenida por la adición del hidróxido de amonio, respectivamente, se muestran en la figura 4.18.

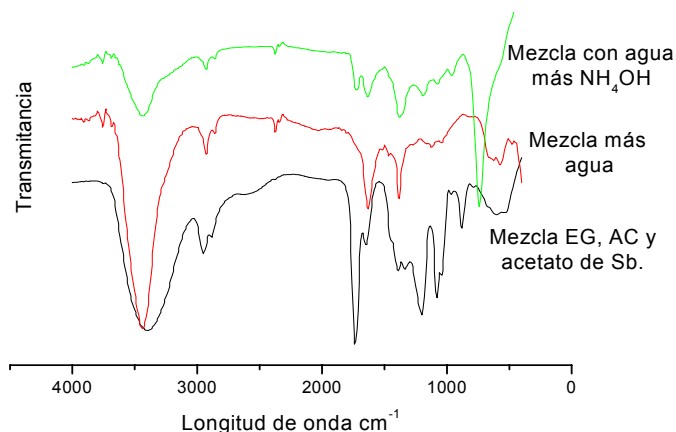


Figura 4.18. Espectros infrarrojos correspondientes a muestras del sistema de antimonio tomadas en diferentes instantes de la conformación de la mezcla con el ácido cítrico y el etilenglicol.

Las bandas que predominan en la muestra, durante las diferentes etapas del proceso de mezcla, son las pertenecientes al etilenglicol y al ácido cítrico como se observa en la tabla 4.6.

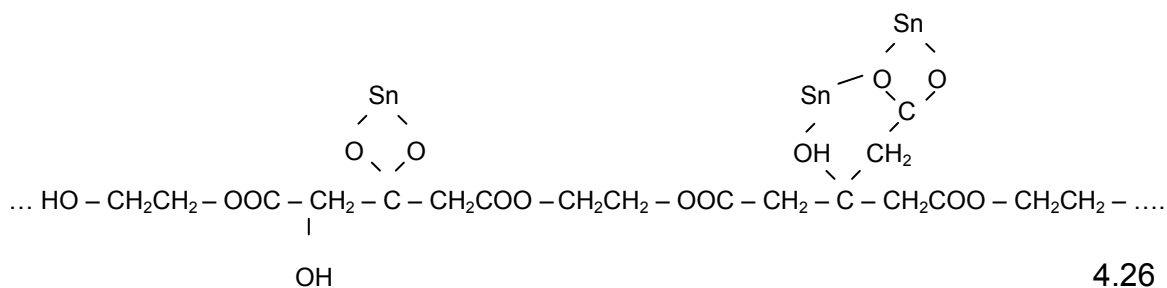
**Tabla 4.6.** Asignación de los grupos funcionales a las bandas presentes en los espectros de las muestras tomadas en diferentes etapas del proceso de obtención de la solución de antimonio.

<b><math>\nu</math> (cm<sup>-1</sup>) Mezcla de Etilenglicol, ácido cítrico y acetato de Sb</b>	<b><math>\nu</math> (cm<sup>-1</sup>) Mezcla más agua.</b>	<b><math>\nu</math> (cm<sup>-1</sup>) Mezcla con agua más NH<sub>4</sub>OH</b>	<b>Grupos Funcionales.</b>
530	-----	-----	COO etilenglicol.
-----	563	-----	C-H
605	620	-----	COO acetato
1390	1393	1383, 1393, 741	O-H
-----	-----	950	CC
1030	1030	-----	(CH <sub>3</sub> )
1070	1070 <sub>N</sub>	1070	CO etilenglicol.
1120	1133	-----	
1190, 1331,	-----	1186	O-H ácido cítrico
-----	1372	1375	C-O ácido cítrico
1390	1393	1393	CO ácido cítrico
-----	1632	1635	H-O-H
1646	-----	-----	COO- ... M
1713	1713 <sub>h</sub>	1713	COO ácido cítrico
-----	2370	2370	COO
2879	2878	2878	CH etilenglicol
2951	2951	2951	CH etilenglicol
3400	3440	3441	O-H etilenglicol

La presencia de la banda a  $1646\text{ cm}^{-1}$ , en el espectro de la mezcla de etilenglicol, ácido cítrico y acetato de antimonio reitera la propuesta de la formación de un “citrato” de antimonio tal como se propone en la reacción 4.22. Por otro lado, las bandas a  $734$ ,  $1383$  y  $1393\text{ cm}^{-1}$  presentes en el espectro de la muestra obtenida al adicionar agua e hidróxido de amonio, puede corresponder a un grupo funcional Sb-OH justificando así que al adicionar el  $\text{NH}_4\text{OH}$  se favorece la formación de  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ , ecuación 4.25. En la figura 4.18 se pueden observar modificaciones en el espectro correspondiente a la mezcla de etilenglicol, ácido cítrico y antimonio, cuando se adiciona agua e hidróxido de amonio, esto es debido a que las bandas correspondientes al agua serían las mas importantes y por lo tanto ocurriría un solapamiento de las bandas que eran antes las principales, debido a la solvatación mas no a reacciones del agua con alguno de los compuestos presentes, esto se puede afirmar por que las bandas iniciales están presentes, solo que están corridas o solapadas.

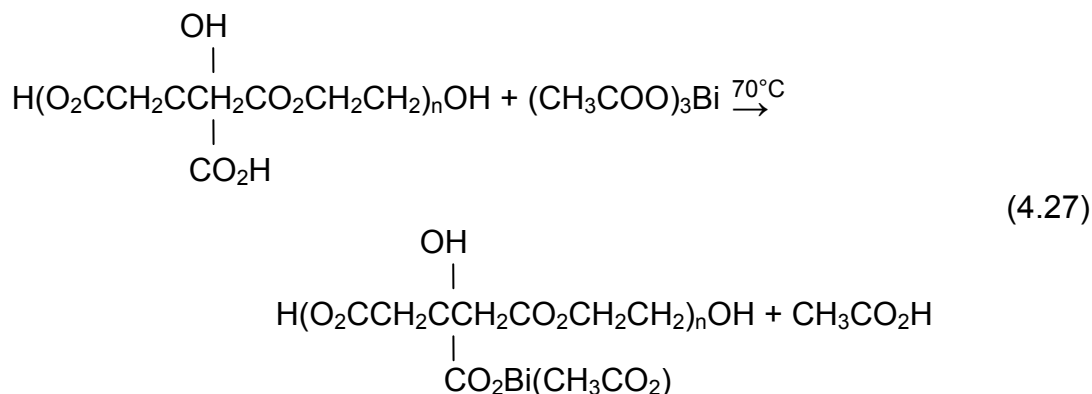
#### **4.2. MÉTODO PECHINI.**

Las muestras obtenidas por este método se sintetizaron utilizando el procedimiento experimental descrito en el numeral 3.1.2. En la primera etapa de síntesis, mezcla de etilenglicol, ácido cítrico y precursores, ocurren las reacciones de esterificación y la formación de un quelato metálico [19, 21]. En el presente estudio, los metales son el estaño, el antimonio y el bismuto, y la reacción que ilustraría la esterificación sería la análoga a la ecuación 4.21 que se enunció para la obtención del óxido de antimonio (numeral 4.1.4.1). Al adicionar el óxido de estaño, teniendo en cuenta los estudios realizados por Yoshimura [22], es probable que ocurra la siguiente reacción:



Por otro lado, las reacciones del acetato de antimonio con la mezcla de etilenglicol y ácido cítrico son las que se indican en las ecuaciones 4.22 y 4.24.

Para el caso del sistema de bismuto, ya que el precursor utilizado es un acetato, las reacciones son muy similares a las del acetato de antimonio y se pueden escribir así:



Después de mezclar el etilenglicol, el ácido cítrico, el estaño y el antimonio o el bismuto a 70°C, y de adicionar el NH<sub>4</sub>OH, se calentó el sistema a 140°C favoreciéndose el incremento de la viscosidad del sistema; este fue un indicio del avance de las reacciones de poliesterificación que generan una “resina”, polimérica; los cationes deben distribuirse uniformemente sobre toda la estructura polimérica evitándose así la segregación de fases. La resina viscosa obtenida posteriormente se precalcinó a una temperatura de 340°C para eliminar totalmente el agua. La eliminación de los compuestos orgánicos en el sistema, y la obtención de los compuestos de Sn-Bi o Sn-Sb, se logró tratando térmicamente el sistema a 600°C; el polvo cerámico pasó de tener un color negro a un color crema después del tratamiento térmico.

### 4.3. CARACTERIZACIÓN.

#### 4.3.1. USO DE SULFATO DE ESTAÑO COMO PRECURSOR.

##### 4.3.1.1. Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos.

Los polvos cerámicos para los sistemas óxido de estaño-óxido de bismuto y óxido de estaño-óxido de antimonio, obtenidos por medio de los métodos de precipitación y Pechini, se caracterizaron utilizando las técnicas ATD/TG, DRX, FTIR, MEB, MET, distribución y tamaño de partícula. Los resultados de estas técnicas de caracterización se detallan a continuación, teniendo en cuenta que en este trabajo se usaron dos precursores de estaño, sulfato y cloruro.

##### 4.3.1.1.1. Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Térmico Gravimétrico (TG).

Con el fin de conocer el efecto de los tratamientos térmicos sobre las muestras sólidas obtenidas por los métodos de síntesis utilizados, se realizaron ensayos de análisis térmico diferencial y análisis térmico gravimétrico; los resultados de este estudio se indican a continuación.

##### a) Método de precipitación controlada.

##### Sistemas $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$

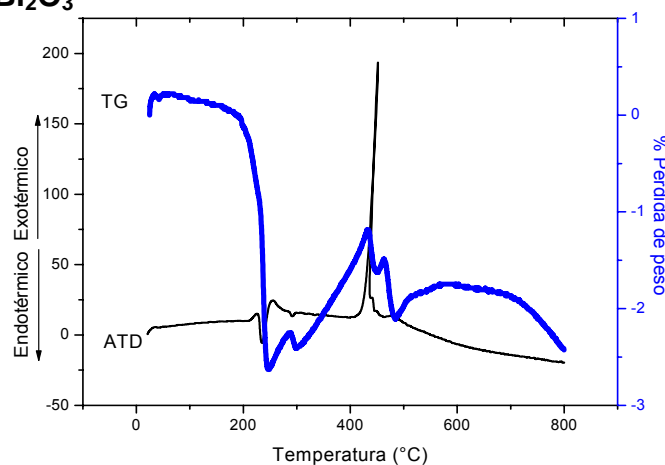
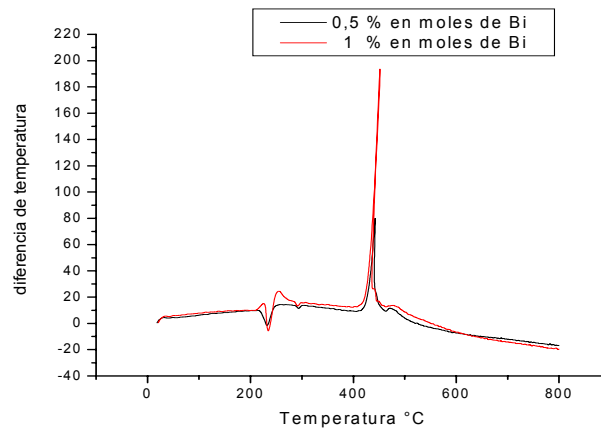
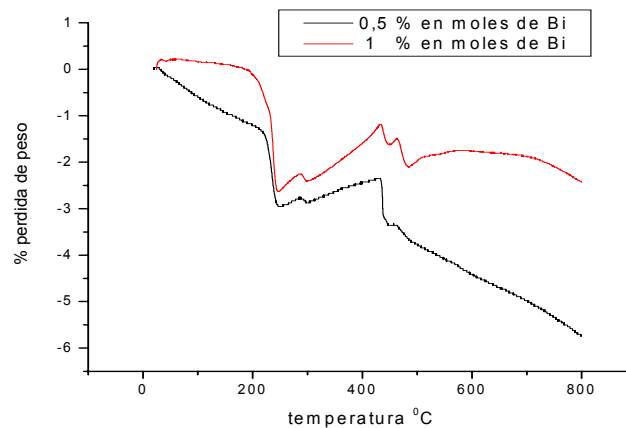


Figura 4.19. Curvas de ATD-TG de la muestra de  $\text{SnO}_2$  que contenía 0,5 % en moles de Bi.

En la figura 4.19 se observa un pico endotérmico, asociado a una disminución de peso, alrededor de 200°C debido, probablemente, a la descomposición de compuestos oxi- hidróxidos que serían el resultado de la hidrólisis de las especies acuo del estaño. Alrededor de 300°C se observa un pequeño pico exotérmico, y un aumento de peso debido al cambio del estado de oxidación del bismuto de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ . A un valor aproximado de 400 °C se observa un gran pico exotérmico debido a la cristalización de la casiterita  $\text{SnO}_2$ .



(a)



(b)

Figura 4.20. Curvas de ATD (a) y TG (b) para las diferentes composiciones de  $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  analizadas.

La figura 4.20 muestra las curvas ATD/TG para las diferentes composiciones  $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  estudiadas. Como se puede observar, el comportamiento de estas curvas es el mismo que presenta la figura 4.19 por lo que el análisis realizado anteriormente es igualmente válido.

### Sistemas $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$

La figura 4.21 muestra las curvas de ATD/TG obtenidas para el sistema  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  sintetizado por precipitación controlada.

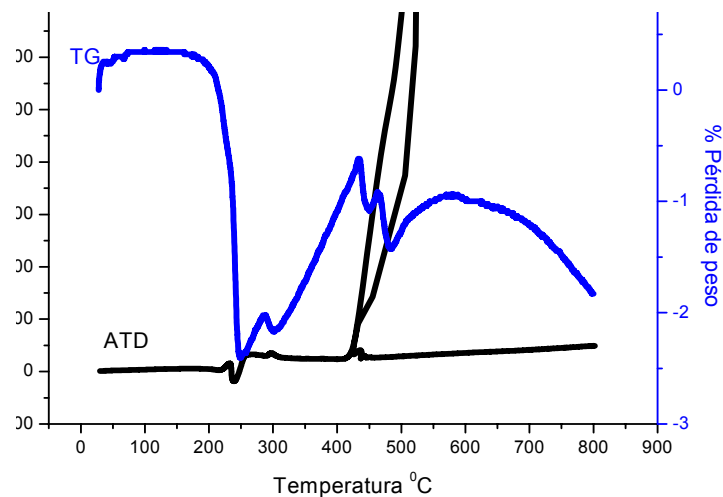
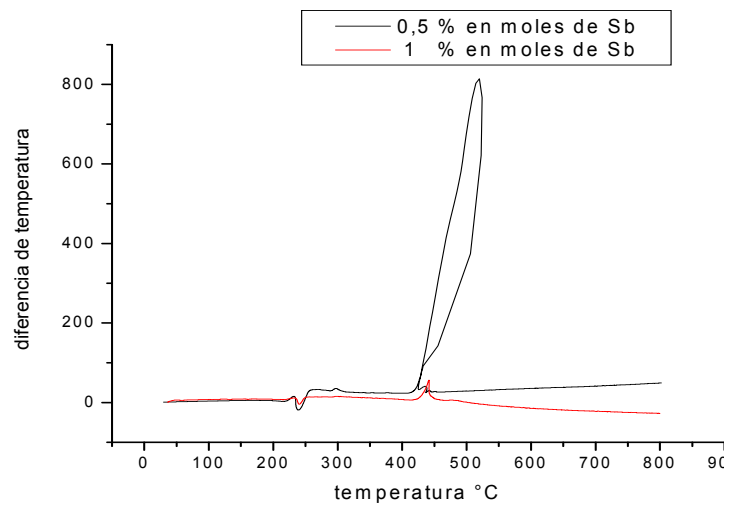


Figura 4.21. Curvas de ATD-ATG de la muestra de  $\text{SnO}_2$  que contenían 0,5 % en moles de Sb.

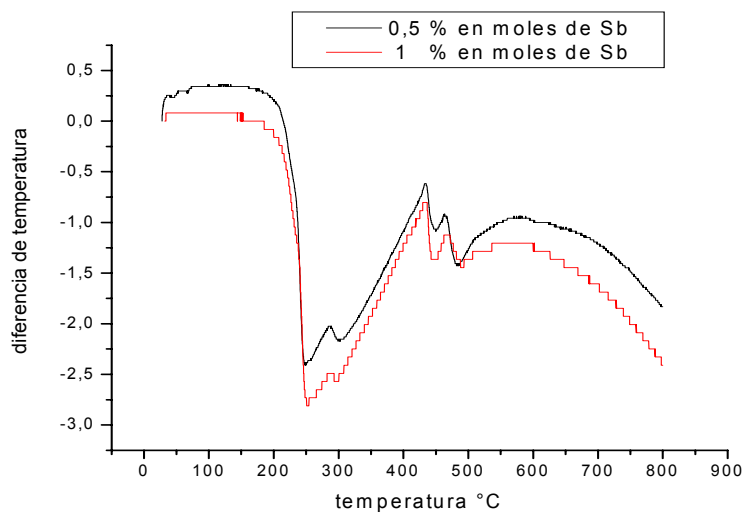
En la figura 4.21 se observa un pico endotérmico, acompañado de una disminución de peso, alrededor de  $250^\circ\text{C}$  debido probablemente a la descomposición de compuestos oxi- hidróxidos de Sn y Sb producto de la hidrólisis de los cationes. Alrededor de  $300^\circ\text{C}$  se observa un pequeño pico exotérmico, acompañado por aumento de peso de la muestra, debido al cambio del estado de oxidación del antimonio, de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  a  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . A  $450^\circ\text{C}$  se observa un gran pico exotérmico que indica la cristalización de la casiterita  $\text{SnO}_2$ .

La figura 4.22 muestra las curvas ATD/TG correspondientes a las diferentes composiciones del sistema  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  estudiadas.





(a)



(b)

Figura 4.22. Curvas de ATD (a) y TG (b) para las diferentes composiciones de  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  estudiadas.

Como se puede observar, el comportamiento de las curvas de la figura 4.22 se puede concluir que el % de pérdida de peso es independiente de las concentraciones de antimonio utilizadas.

## b) Método Pechini.

### Sistemas $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

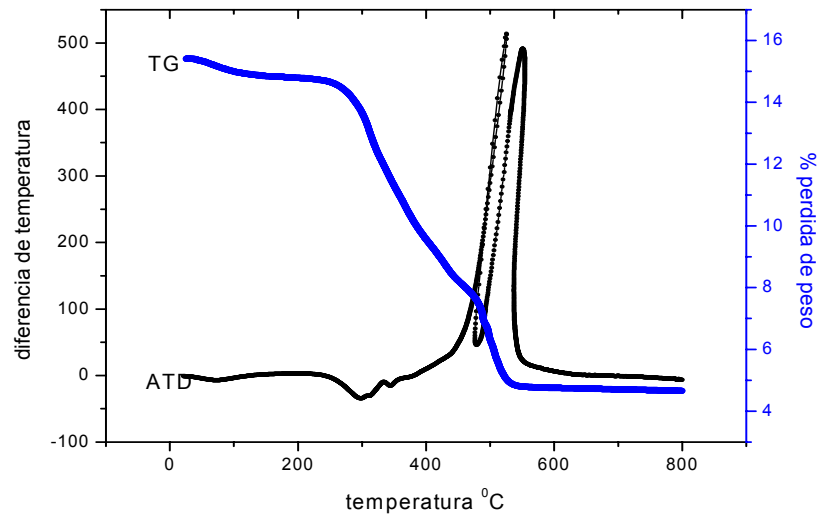
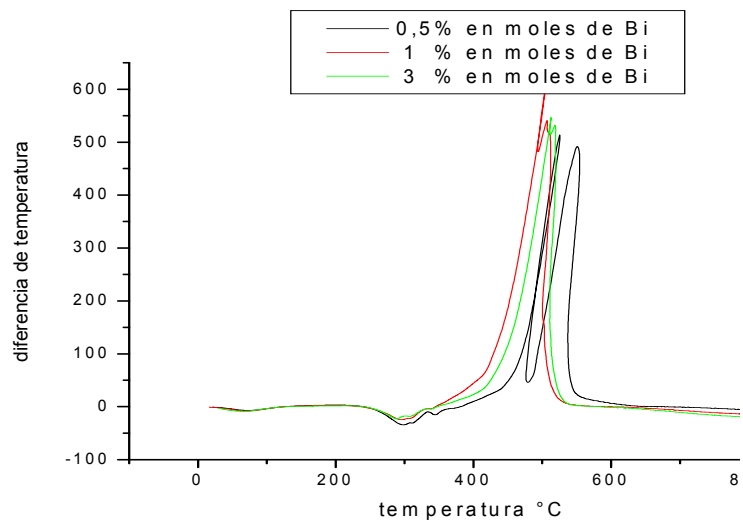
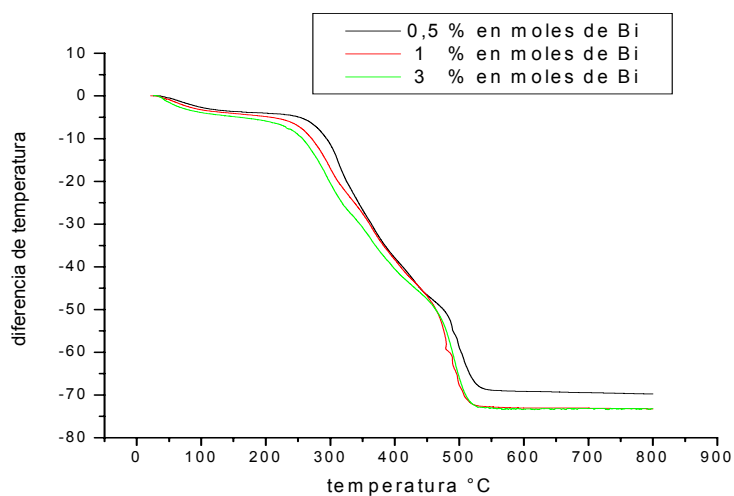


Figura 4.23. Curvas de ATD-ATG de la muestra de  $\text{SnO}_2$  que contenía 0,5 % en moles de Bi.

La figura 4.23 presenta las curvas de ATD/TG obtenidas para el sistema  $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  sintetizado por Pechini. En ellas, se observa una pérdida de peso que comienza a los 300°C y que está asociada a dos picos exotérmicos por encima de los 400°C que deben corresponder a la descomposición de compuestos orgánicos y la cristalización del  $\text{SnO}_2$ . Como se puede ver en la figura 4.24, un comportamiento similar se observa para las muestras con diferentes concentraciones de bismuto.



(a)



(b)

Figura 4.24. Curvas de ATD (a) y TG (b) correspondientes a las diferentes composiciones de  $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

### Sistemas $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ .

En la figura 4.25 se observa una pérdida de peso, que comienza a los  $350^\circ\text{C}$ , asociado a dos picos exotérmicos apreciables por encima de los  $400^\circ\text{C}$  que debe corresponder a la oxidación de compuestos orgánicos que existen en la muestra y

la cristalización del SnO<sub>2</sub>. Esto mismo se observa en las muestras que contienen diferentes concentraciones de óxido de antimonio, como se puede ver en la figura 4.26.

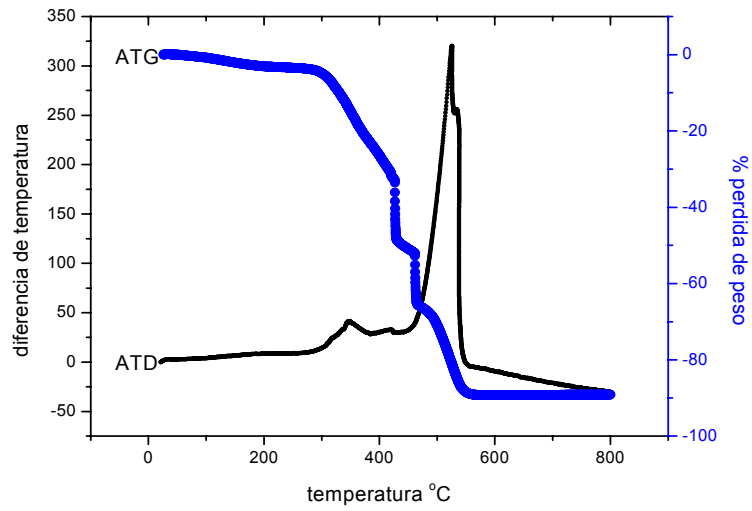
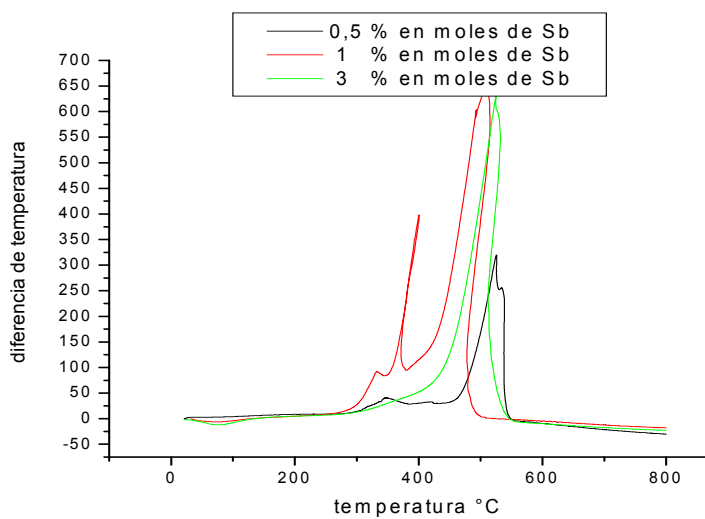
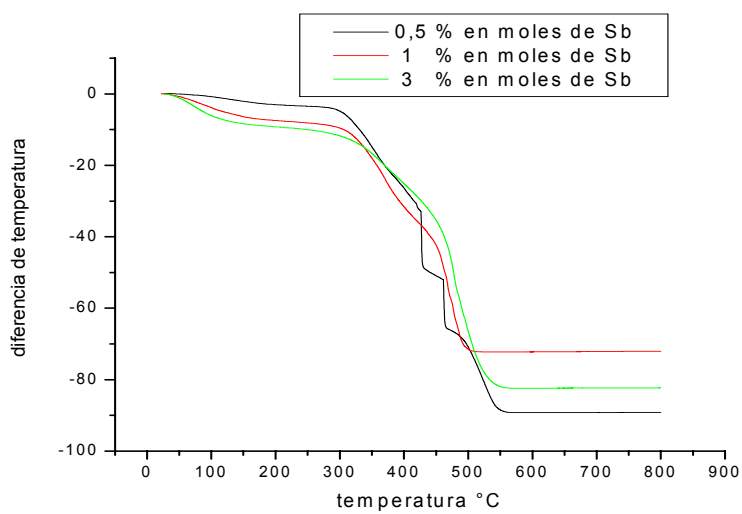


Figura 4.25. Curvas de ATD-ATG de la muestra de SnO<sub>2</sub> que contenían 0,5 % en moles de Sb,



(a)



(b)

Figura 4.26. Curvas de ATD (a) y TG (b) para las diferentes composiciones de  $\text{SnO}_2$ -  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

#### 4.3.1.1.2. Fases cristalinas presentes en los sólidos.

Para identificar las principales fases cristalinas presentes en los sólidos obtenidos de los sistemas  $\text{SnO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ , e identificar los valores

de los parámetros de red de la celda unitaria del  $\text{SnO}_2$ , se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X.

Los difractogramas de rayos X correspondientes a los diferentes sistemas estudiados se muestran en las figuras 4.27 a la 4.35. En la figura 4.27 se encuentra el difractograma correspondiente a  $\text{SnO}_2$  obtenido por precipitación y sometido a tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$ , y en la tabla 4.7 se indican los valores de  $2\theta$ , el espaciamiento entre planos y los parámetros de red correspondientes a esta muestra, calculados utilizando las ecuaciones 3.1 y 3.2.

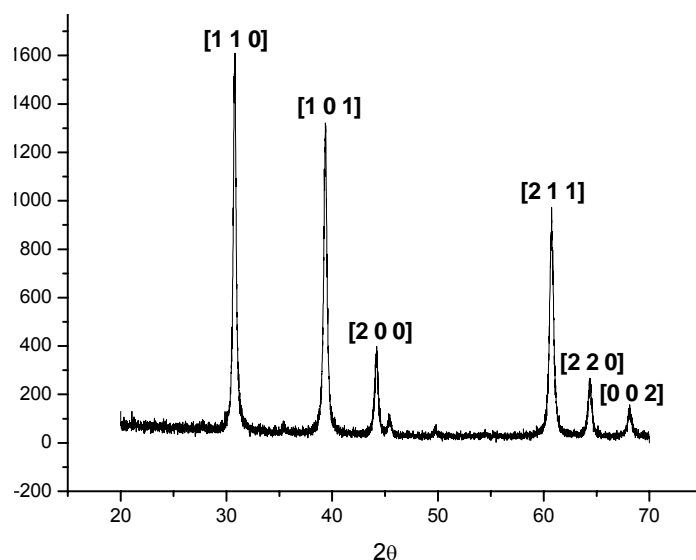


Figura 4.27. Difractograma de Rayos X de la muestra de óxido de estaño puro obtenida por precipitación controlada y calcinada a  $600^\circ\text{C}$ .

**Tabla 4.7.** valores de  $2\theta$ , espaciamiento entre planos y los parámetros de red para el  $\text{SnO}_2$ .

$2\theta$	$d_1$	$2\theta$	$d_2$	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$v(\text{Å})$
30,78	3,3729	39,38	2,6567	4,7700	3,1988	72,7812

#### a) Método de precipitación.

##### Sistemas $\text{SnO}_2$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

El difractograma de rayos X, para el sistema  $\text{SnO}_2$  - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sin calcinar obtenido por precipitación controlada, figura 4.28, presenta las siguientes fases

cristalinas: óxido de estaño,  $\text{SnO}_2$  (PDF41-1445), hidroxisulfato de estaño,  $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$  (PDF30-1376) y óxido de bismuto  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (PDF45-1344), principalmente. De acuerdo con este resultado, en la muestra está presente un oxisulfato básico de estaño cuya existencia en el sistema se esperaba de acuerdo a los estudios de valoración potenciométrica y conductimétrica realizados en este trabajo (numeral 4.1.1.)

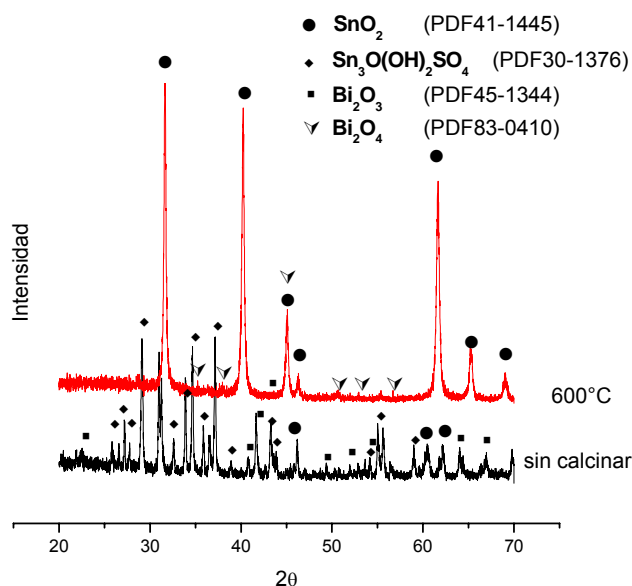


Figura 4.28. Difractogramas de rayos X correspondientes a una muestra con 0,5 % en moles de bismuto sin calcinar calcinada a 600°C.

En el difractograma de rayos X de los polvos calcinados, figuras 4.28 y 4.29, se observa que las principales fases cristalinas presentes son:  $\text{SnO}_2$  (PDF41-1445) y  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  (PDF83-0410); para distinguir la presencia del  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  en el difractograma fue necesario hacer un aumento de la escala, debido a los altos valores de intensidad alcanzados para la fase  $\text{SnO}_2$  haciendo que no sea tan visible esta fase. Estas fases cristalinas están presentes en todas las muestras estudiadas, independiente de su composición. De estos resultados es de destacar el cambio de oxidación del bismuto, de  $\text{Bi}^{3+}$  a  $\text{Bi}^{4+}$ , como lo reiteran los estudios de TG/ATD realizados en el presente trabajo (numeral 4.3.1).

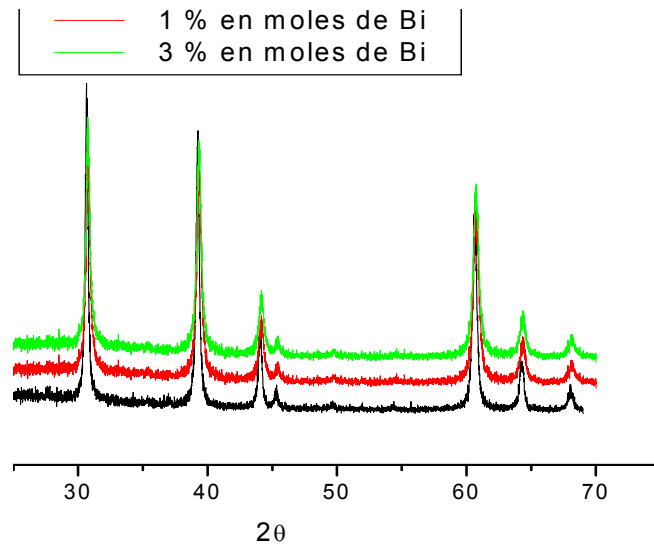


Figura 4.29. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras que presentan diferentes composiciones de bismuto, y que se sometieron a un tratamiento térmico a 600°C.

En las tablas 4.8(a) y 4.8(b) se indican los valores de  $2\theta$  y el espaciamiento entre planos para el sistema  $\text{SnO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ , este estudio se efectuó para las composiciones de bismuto estudiadas. Además, en la tabla 4.8(c), se indican los valores de los parámetros de red calculados utilizando las ecuaciones 3.1 y 3.2.

**Tabla 4.8(a).** Valor del ángulo ( $2\theta$ ) para el pico (110) del  $\text{SnO}_2$  y su correspondiente valor de  $d$ , para muestras del sistema Sn-Bi obtenidas por precipitación controlada.

	0,5 % Bi	1% Bi	3 % Bi
$2\theta$	30,77	30,77	30,81
$d_1$ (Å)	3,3740	3,3740	3,3697

**Tabla 4.8(b).** Valor del ángulo ( $2\theta$ ) para el pico (101) del  $\text{SnO}_2$  y su correspondiente valor de  $d$ .

	0,5 %Bi	1 % Bi	3 % Bi
$2\theta$	39,36	39,36	39,38
$d_2$ (Å)	2,6580	2,6580	2,6567



**Tabla 4.8(c).** Valores de los parámetros de red de la celda unitaria de los sistemas SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estudiados.

	0,5 % Bi	1 % Bi	3 % Bi
<i>a</i> (Å)	4,7715	4,7715	4,7655
<i>c</i> (Å)	3,2006	3,2006	3,2001
<i>v</i> (Å)	72,8698	72,8698	72,6738

Si comparamos los valores de los parámetros de red del sistema SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con los parámetros de red del SnO<sub>2</sub> sin aditivos (ver tabla 4.7), se puede observar que la presencia del bismuto altera los parámetros del SnO<sub>2</sub>. No obstante se puede afirmar que no sustituye al Sn de la red, resultado que se justifica al considerar el valor de su radio iónico que es grande comparado con el radio iónico del estaño.

### Sistemas SnO<sub>2</sub>- Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

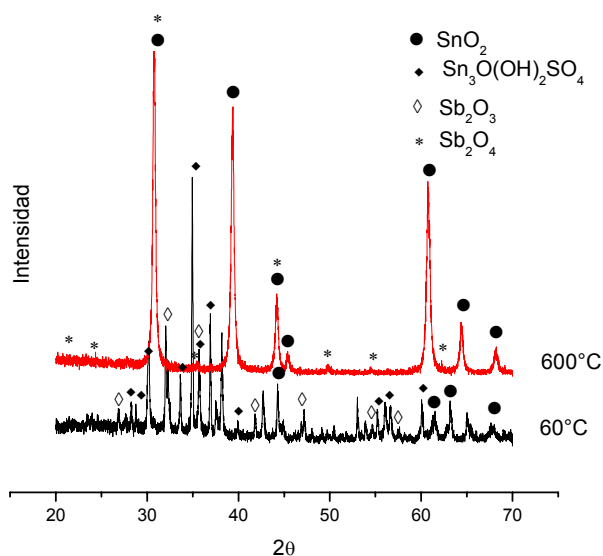


Figura 4.30. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras con 0,5 % en moles de antimonio sin calcinar y calcinada a 600°C.

Para el sólido del sistema SnO<sub>2</sub> -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtenido por precipitación controlada, el difractograma del polvo sin calcinar, figura 4.30, muestra que las principales fases cristalinas presentes en él son: óxido de estaño-SnO<sub>2</sub> (PDF41-1445),

hidroxisulfato de estaño- $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$  (PDF30-1376) y óxido de antimonio- $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (PDF72-1334). Nuevamente se hace evidente la presencia, en la muestra obtenida por precipitación, de un oxi-sulfato básico de estaño tal como lo predecía el análisis de los ensayos de valoración potenciométrica (numeral 4.1.1.)

Por otro lado, los difractogramas de rayos X del polvo calcinado, figuras 4.30 y 4.31, muestran que las principales fases cristalinas presentes son:  $\text{SnO}_2$  (PDF41-1445) y  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  (PDF80-0232). Las mismas fases cristalinas están presentes en todas las muestras independientemente de las composiciones.

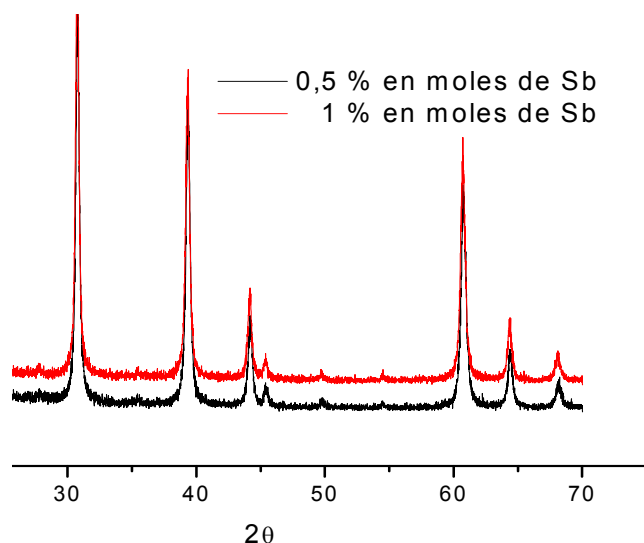


Figura 4.31. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras que presentan diferentes composiciones de antimonio y calcinadas a 600°C.

En las tablas 4.9(a) y 4.9(b) se indican los valores de  $2\theta$  y el espaciamiento entre planos para el sistema  $\text{SnO}_2$ -  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , este estudio se efectuó para las composiciones de antimonio estudiadas. Además, en la tabla 4.9(c) se indican los valores de los parámetros de red calculados utilizando las ecuaciones 3.1 y 3.2.

**Tabla 4.9(a).** Valor del ángulo ( $2\theta$ ) para el pico (110) del  $\text{SnO}_2$  y su correspondiente valor de  $d$ , para muestras del sistema Sn-Sb obtenidas por precipitación controlada.

	0,5 % Sb	1% Sb
$2\theta$	30,77	30,78
$d_1 \text{ \AA}$	3,3740	3,3729

**Tabla 4.9(b).** valor del ángulo ( $2\theta$ ) para el pico (101) del  $\text{SnO}_2$  y su correspondiente valor de  $d$ .

	0,5 % Sb	1 % Sb
$2\theta$	39,36	39,34
$d_2 \text{ \AA}$	2,6580	2,6593

**Tabla 4.9(c).** Valores de los parámetros de red de la celda unitaria de los sistemas  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  estudiados y que fueron sintetizados utilizando el método de precipitación.

	0,5 % Sb	1 % Sb
$a \text{ \AA}$	4,7716	4,7700
$c \text{ \AA}$	3,2006	3,2033
$v \text{ \AA}$	72,8701	72,8849

Si comparamos los valores de los parámetros de red del  $\text{SnO}_2$  sin aditivos (ver tabla 4.7) con los valores para el sistema  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ , se puede decir que el antimonio  $\text{Sb}^{3+}$ , hace que varíen los valores de los parámetros de red de la celda unitaria de la casiterita, además el sí puede sustituir al estaño dado que su radio iónico,  $0,76 \text{ \AA}$ , es muy similar al del  $\text{Sn}^{4+}$ .

## b) Método Pechini

### Sistemas $\text{SnO}_2$ - óxido de bismuto.

En la figura 4.32 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a muestras obtenidas por el método Pechini del sistema  $\text{SnO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  con 0,5% en moles de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sin y con tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$ ; en la muestra sin tratamiento predomina la fase  $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$  (PDF30-1376). En el difractograma de rayos X de los polvos calcinados, figuras 4.30 y 4.31, se observa que las principales fases cristalinas presentes son:  $\text{SnO}_2$  (PDF41-1445) y  $\text{Bi}_2\text{O}_4$

(PDF83-0410). Estas fases cristalinas están presentes en todas las muestras estudiadas, independiente de su composición, tal como se puede observar en la figura 4.33.

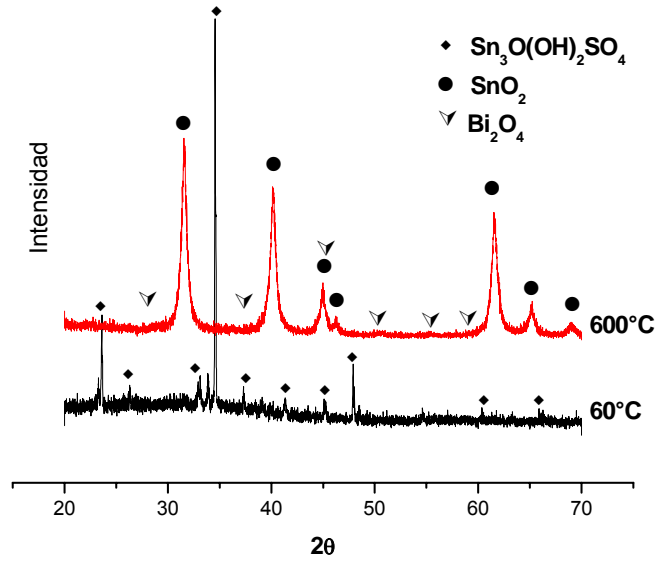


Figura 4.32. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras con 0,5 % en moles de bismuto sin calcinar y calcinada a 600°C.

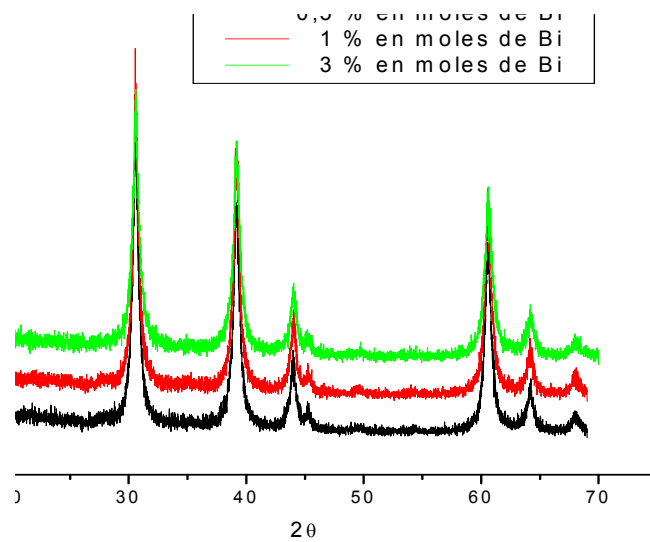


Figura 4.33. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras que presentan diferentes composiciones de bismuto y calcinadas a 600°C.

En las tablas 4.10(a) y 4.10(b) se indican los valores de  $2\theta$  y el espaciamento entre planos cristalinos para el sistema  $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  obtenido por Pechini; en la tabla 4.10(c) se indican los valores de los parámetros de red calculados utilizando las ecuaciones 3.27 y 3.28.

**Tabla 4.10(a).** Valor del ángulo ( $2\theta$ ) para el pico (110) del  $\text{SnO}_2$  y su correspondiente valor de d, para muestras del sistema Sn-Bi obtenidas por Pechini.

	0,5 % Bi	1% Bi	3 % Bi
$2\theta$	30,80	30,80	30,80
$d_1 \text{ \AA}$	3,3708	3,3708	3,3708

**Tabla 4.10(b).** Valor del ángulo ( $2\theta$ ) para el pico (101) del  $\text{SnO}_2$  y su correspondiente valor de d.

	0,5 %Bi	1 % Bi	3 % Bi
$2\theta$	39,36	39,54	39,38
$d_2 \text{ \AA}$	2,6580	2,6464	2,6567

**Tabla 4.10(c).** Valores de los parámetros de red de la celda unitaria de los sistemas  $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  estudiados y que fueron sintetizados utilizando el método pechini.

	0,5 % Bi	1 % Bi	3 % Bi
$a \text{ \AA}$	4,7670	4,7670	4,7670
$c \text{ \AA}$	3,2019	3,1817	3,1997
$v \text{ \AA}$	72,7631	72,3028	72,7113

### Sistemas $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ .

En la figura 4.34 se muestra el difractograma de rayos X del sólido del sistema  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  con 0,5% en moles de antimonio obtenido por el método Pechini; el difractograma del polvo cerámico sin calcinar indica que la estructura del sólido es amorfa. Los difractogramas de rayos X de los polvos calcinados, figuras 4.34 y 4.35, indican que las principales fases cristalinas presentes son:  $\text{SnO}_2$  (PDF41-1445) y  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  (PDF80-0232). Las mismas fases cristalinas están presentes en las muestras con diferentes composiciones de antimonio.

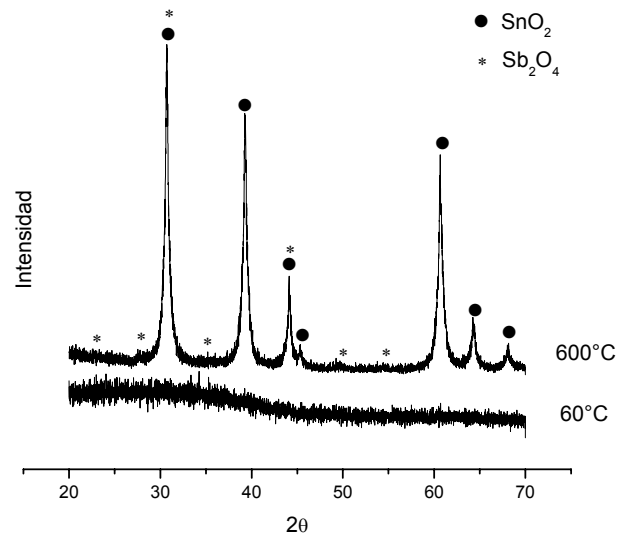


Figura 4.34. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras con 0,5 % en moles de antimonio sin calcinar y calcinada a 600°C.

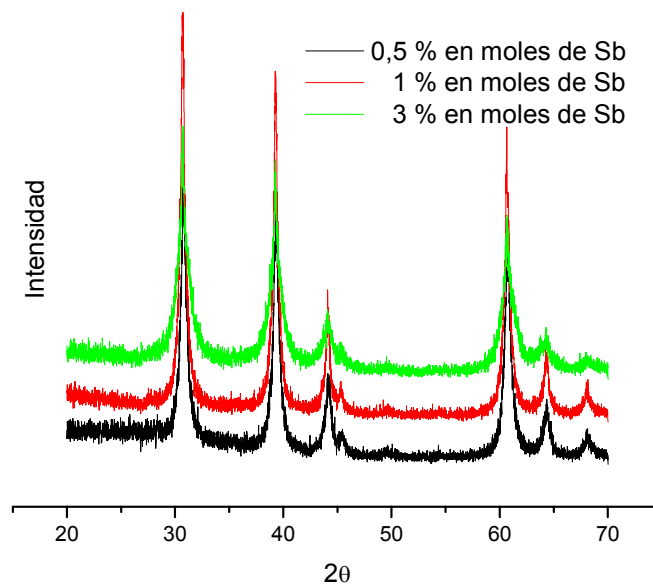


Figura 4.35. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras que presentan diferentes composiciones de antimonio y calcinadas a 600°C.

En las tablas 4.11(a) y 4.11(b) se indican los valores de  $2\theta$  y el espaciamiento entre cristalinicos planos de sólidos del sistema SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos por el método Pechini. Además, en la tabla 4.11(c), se indican los valores de los parámetros de red calculados utilizando las ecuaciones 4.27 y 4.28.

**Tabla 4.11(a).** Valor del ángulo ( $2\theta$ ) para el pico (110) del  $\text{SnO}_2$  y su correspondiente valor de  $d$ , para muestras del sistema Sn-Sb obtenidas por Pechini.

	0,5 % Sb	1% Sb	3 % Sb
$2\theta$	30,80	30,81	30,78
$d_1 \text{ \AA}$	3,3708	3,3697	3,3729

**Tabla 4.11(b).** valor del ángulo ( $2\theta$ ) para el pico (101) del  $\text{SnO}_2$  y su correspondiente valor de  $d$ .

	0,5 % Sb	1 % Sb	3 % Sb
$2\theta$	39,39	39,39	39,31
$d_2 \text{ \AA}$	2,6567	2,6561	2,6613

**Tabla 4.11(c).** Valores de los parámetros de red de la celda unitaria de los sistemas  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  estudiados.

	0,5 % Sb	1 % Sb	3 % Sb
$a \text{ \AA}$	4,7670	4,7655	4,7700
$c \text{ \AA}$	3,1997	3,1991	3,2068
$v \text{ \AA}$	72,7113	72,6508	72,9641

Si se comparan los valores de los parámetros de red, y el volumen de la celda unitaria, de los sistemas  $\text{SnO}_2$ -óxido de bismuto y  $\text{SnO}_2$ -óxido de antimonio con los de la celda unitaria del  $\text{SnO}_2$  puro, obtenido por precipitación controlada (ver los datos de las tablas 4.7 a 4.11), se puede concluir que el bismuto no sustituye al estaño en la celda unitaria de la casiterita, ya que los valores de parámetro de red y volumen son muy similares si se observa la tabla 4.7; esta conclusión se basa en el alto valor de su radio iónico ( $0,96\text{\AA}$ ) frente al radio del estaño ( $0,71\text{\AA}$ ); pero la presencia del Bi sí afecta el volumen de la celda unitaria del óxido de estaño. Por otro lado, en muestras con 3% en moles de óxido de antimonio, es evidente que el antimonio  $\text{Sb}^{+3}$ , sustituye al estaño, debido a que su radio iónico es muy similar al

del  $\text{Sn}^{4+}$ , 0.76 Å, y puede sustituir al estaño, esto hace que varíen los valores de los parámetros de red de la celda unitaria de la casiterita.

#### 4.3.1.1.3. Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en las muestras obtenidas por los métodos de precipitación controlada y precursor polimérico (Pechini), de los sistemas  $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$ , se tomaron los espectros FTIR a las muestras de interés.

##### a. Método de precipitación controlada.

##### Sistemas $\text{SnO}_2$ -óxido de bismuto

En la figura 4.36 se observan los espectros de infrarrojo tomados para el sistema  $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  al sólido secado a  $60^\circ\text{C}$  y a una muestra tratada térmicamente a  $600^\circ\text{C}$ .

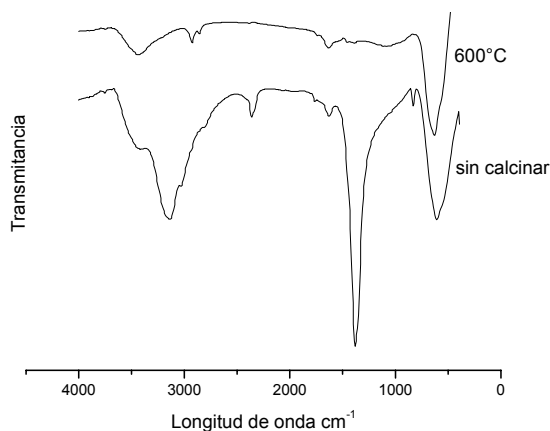


Figura 4. 36. Espectros FTIR correspondientes a muestras con 0,5 % en moles de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sin calcinar y tratada térmicamente a  $600^\circ\text{C}$ .

Como se puede observar en la figura 4.36, y en la tabla 4.12, donde se indica la asignación de bandas, en la muestra tratada a  $600^\circ\text{C}$  el enlace  $\text{NO}_3^-$  banda presente en  $1380\text{cm}^{-1}$ , se debilita o casi se elimina, como era de esperarse. Los enlaces  $2930$  y  $2850\text{cm}^{-1}$  corresponde al enlace C-H aun está presente, grupo funcional que se atribuye más a la adsorción de gases por parte de la muestra y no a que ellos formen parte de la estructura. Por otro lado, no son evidentes las



bandas asociadas al ion sulfato debido, posiblemente, a que no son tan intensas, lo que las hace imperceptibles. Además, el enlace O-Sn-O es evidente tanto en la muestra sin calcinar como en la tratada térmicamente.

**Tabla 4.12.** Principales bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema estaño-bismuto, obtenidas por el método de precipitación, sin y con tratamiento térmico a 600°C (figura 4.43).

<b>v (cm<sup>-1</sup>) Sin tratamiento térmico</b>	<b>v (cm<sup>-1</sup>) Tratada térmicamente a 600°C</b>	<b>Grupos funcionales</b>
1632	1632	H-O-H
3440, 3451	3440	O-H
2850, 2930	2850, 2930	C-H
2370	-----	C-O
1380	-----	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
620	637	O-Sn-O

### **Sistema SnO<sub>2</sub> –óxido de antimonio.**

En la figura 4.37 se observan los espectros de FTIR tomados a muestras del sistema SnO<sub>2</sub> – Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin calcinar y otra tratada térmicamente a 600°C.

En estos espectros, y en la tabla 4.13, se evidencia la presencia del ion sulfato, grupo funcional que en el sistema con bismuto no era tan perceptible; esto se debe, probablemente, a que la unión de este ion con el antimonio ocurre de manera diferente que con el bismuto y por eso es evidente en un sistema y en otro no. La presencia del ion sulfato debe alterar negativamente las características sensoras del dispositivo, lo que hace presagiar que el sistema con antimonio sea menos sensible, tal como se hará evidente más adelante cuando se considere la repuesta eléctrica de los sistemas a la exposición a diferentes gases.

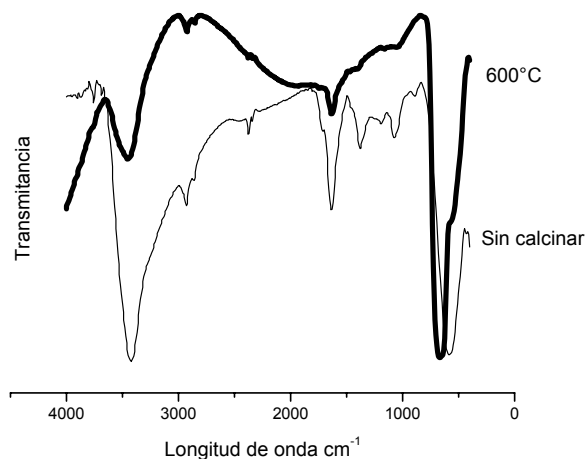


Figura 4.37. Espectros FTIR correspondientes a muestras con 0,5 % en moles de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , sin calcinar y tratada térmicamente a  $600^\circ\text{C}$ .

En la tabla 4.13 se resumen las bandas presentes en los espectros FTIR, de las muestra sólidas del sistema de antimonio sintetizadas por MPC.

**Tabla 4.13.** Principales bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema estaño-antimonio, obtenidas por medio del método de precipitación, sin y con tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$  (figura 4.44).

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) Sin tratamiento térmico	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) Tratada térmicamente a $600^\circ\text{C}$	Grupos funcionales
577	-----	Sn-O
-----	670	O-Sn-O
1070	-----	
1380	-----	$\text{NO}_3^-$
1620	1620	H-O-H
2360	2370	CO
3453, 3428	3453	O-H
2856, 2938	2850, 2920	C-H

## b. Método Pechini.

### Sistema SnO<sub>2</sub> – óxido de bismuto.

En los espectros de la figura 4.38, y en la tabla 4.14, se observa que al someter la muestra a tratamiento térmico, la banda correspondiente al SnO<sub>2</sub> (640cm<sup>-1</sup>) se hace evidente, y es bastante intensa. De nuevo, la banda a 2860cm<sup>-1</sup> se asocia al enlace C-H, debido a la adsorción de gases.

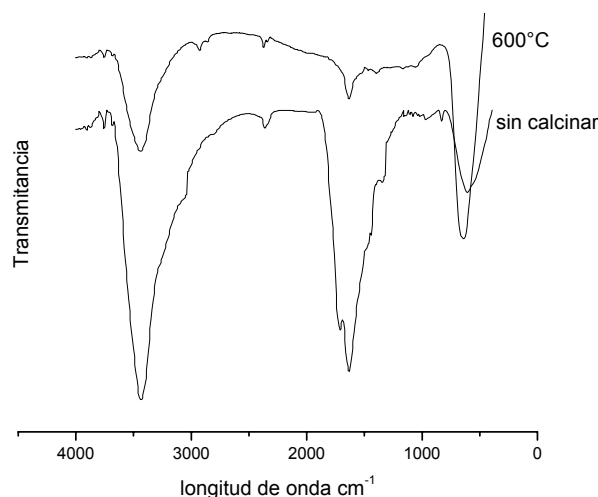


Figura 4.38. Espectros FTIR correspondientes a muestras con 0,5 % en moles de bismuto, sin calcinar y tratada térmicamente a 600°C

**Tabla 4.14.** Principales bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema estaño - bismuto, obtenidas utilizando el método Pechini, sin y con tratamiento térmico a 600°C. (figura4.44)

<b>v (cm<sup>-1</sup>) Sin tratamiento térmico</b>	<b>v (cm<sup>-1</sup>) Tratada térmicamente a 600°C</b>	<b>Grupos funcionales</b>
1632	1632	H-O-H
3440	3440	O-H
2930, 2860	2930, 2860	C-H
2360	2360	CO
600	-----	Sn-OH
-----	640	O-Sn-O

### Sistema SnO<sub>2</sub> – óxido de antimonio.

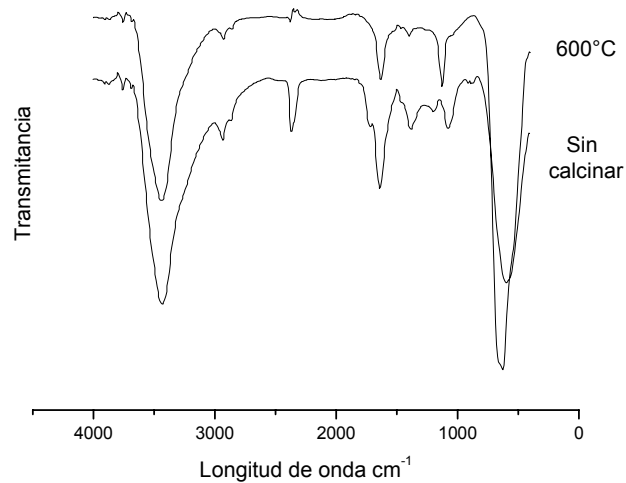


Figura 4.39. Espectros FTIR correspondientes a muestras con 0,5 % en moles de antimonio sin calcinar y otra tratada térmicamente a 600°C

En los espectros de la figura 4.39, y de acuerdo a la tabla 4,15, se observa que la banda correspondiente al SnO<sub>2</sub> se hace más intensa cuando el sólido es sometido a tratamiento térmico a 600°C durante dos horas, pero sigue presente el ion sulfato como lo indica la presencia de la banda a 1060 cm<sup>-1</sup> asociada al sulfato monodentado; esto nos indica que el lavado con agua no es suficiente para eliminar los sulfatos, ni aun el tratamiento a 600°C, por este motivo se están realizando estudios acerca de cómo eliminar este anión complejo del sistema.

**Tabla 4.15.** Principales bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema estaño - antimonio, obtenidas utilizando el método Pechini, sin y con tratamiento térmico a 600°C (Figura 4.45).

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) Sin tratamiento térmico	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) Tratada térmicamente a 600°C	Grupos funcionales
600	-----	Sn-OH
-----	650	O-Sn-O
1073	1060	
1376	1380	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1643	1640	H-O-H
2370	2360	CO
1194, 3438	3440	O-H
2867, 2940	2860, 2937	C-H

#### 4.3.1.4. Distribución de tamaño de partícula.

La grafica de la distribución de tamaño de partícula obtenida al utilizar el método de sedigrafía para la muestra obtenida por el método de precipitación controlada y dopada con bismuto, con una concentración de 1% en moles, se indica en la figura 4.40 y en la tabla 4.16 se resumen los principales datos que se pueden obtener de las graficas para diferentes muestras, como el tamaño medio de partícula y los valores de tamaño al 20 y 80% de la distribución.

Con base en los resultados anteriores se puede concluir que el ancho de la distribución de tamaño de partícula es bastante grande característica que sería ocasionada por la presencia de aglomerados, apreciación que se comprobara más adelante al observar las imágenes del polvo cerámico obtenidas con microscopia electrónica de transmisión y barrido.

Tabla 4.16. Datos obtenidos de las graficas de distribución de tamaño de partícula,

<b>Muestra</b>	<b>Método de síntesis</b>	<b>Tamaño medio de partícula (µm)</b>	<b>Tamaño del 20% (µm)</b>	<b>Tamaño del 80% (µm)</b>
Sn1Bi	Precipitación	7	0.7	15
Sn3Bi	Precipitación	6	0.8	14
Sn1Bi	Pechini	3	0.2	13
Sn1Sb	Pechini	3.5	0.7	10
Sn	Precipitación	2	0.7	13

Figura 4.40. Grafica de distribución de tamaño de partícula obtenida al utilizar el método de sedigrafía para la muestra 1% en moles de bismuto, obtenida por MPC.

#### 4.3.1.5. Microscopía electrónica de transmisión.

A continuación se muestran las imágenes, obtenidas con microscopía electrónica de transmisión, del sólido de  $\text{SnO}_2$  sin aditivos; el precursor de partida fue el sulfato de estaño y se sintetizó a través de MPC.

En la figura 4.41(a) se observa la fotografía de la muestra sin tratamiento térmico. Lo que se puede ver es que las partículas son de pequeño tamaño,  $\sim 20\text{nm}$ , y se encuentran sueltas; si se comparan con las partículas que se observan en la figura 4.41(b), (muestra tratada térmicamente a  $600^\circ\text{C}$  durante dos horas), es evidente la formación de aglomerados de partículas debido a la acción de fuerzas superficiales y a que durante el proceso de calcinación las partículas al ser tan pequeñas, y por lo tanto muy reactivas, interactúan entre sí formando enlaces sólidos entre ellas.

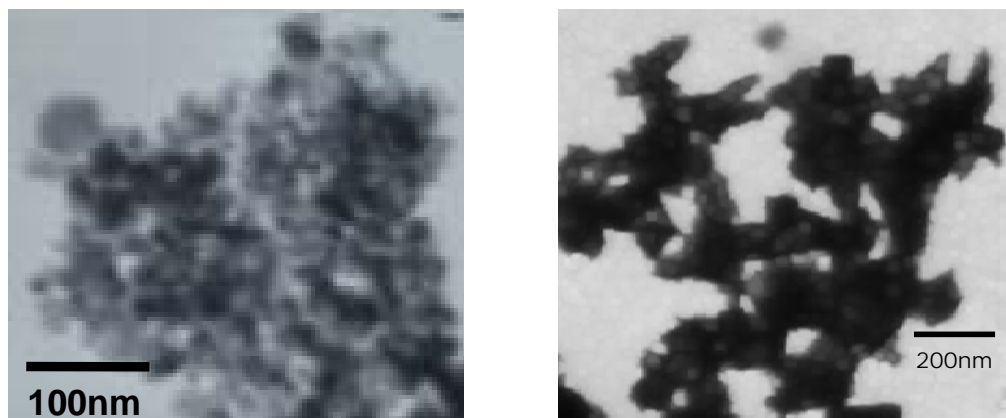


Figura 4.41. Morfología y tamaño de partícula de los polvos cerámicos de la muestra de  $\text{SnO}_2$ , a partir del precursor sulfato de estaño (pH 6,40) sintetizada través del método de precipitación controlada, sin tratamiento térmico (a) y tratada a  $600^\circ\text{C}$  durante 2 horas (b). Fotografías obtenidas utilizando MET.

#### 4.3.1.1.6. Microscopía electrónica de barrido.

En la figura 4.42 se ilustra la fotografía obtenida con MEB, de la muestra que contiene 1% en moles de Bi sintetizada por el método de precipitación, utilizando como precursor sulfato de estaño; este sólido fue tratado térmicamente a  $600^\circ\text{C}$  durante 2 horas. En la fotografía se observa la presencia de aglomerados

los cuales dan la impresión de ser blandos por lo que con un proceso de molienda se podrían romper.

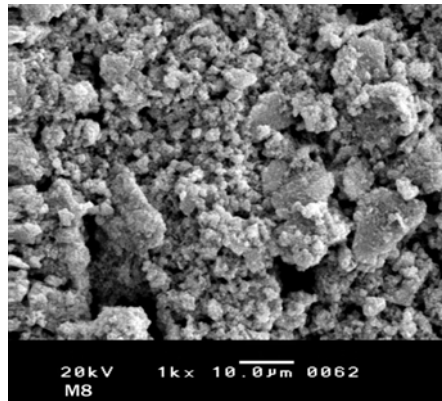


Figura 4.42. Fotografía obtenida con Microscopia electrónica de barrido, MEB de los polvos cerámicos con 1% en moles de Bi obtenidos por precipitación.

Las fotografías del sólido con 1% en moles de Sb, obtenido por el método precipitación controlada y Pechini, se muestran en la figura 4.43.

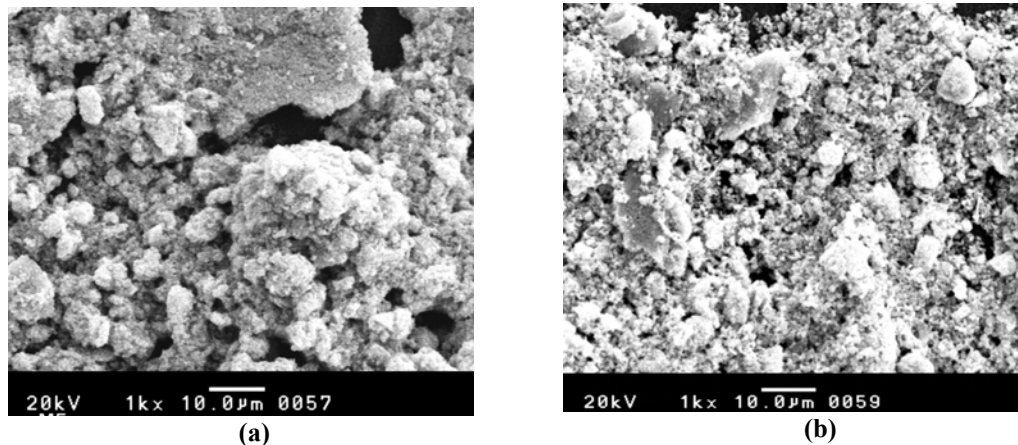


Figura 4.43. Fotografías obtenidas con Microscopia electrónica de barrido, de los polvos cerámicos con 1% en moles de Sb obtenidos por (a) precipitación y (b) método Pechini.

En ellas es bastante evidente la presencia de aglomerados que para la muestra por obtenida por pechini da la impresión de ser duros y blandos para la muestra obtenida por precipitación.



Una vez obtenida la materia prima se procedió a conformar las películas gruesas, según se detalla en el numeral 3.3. A continuación se presentan la caracterización de las películas gruesas.

#### **4.3.2. Caracterización de las películas gruesas.**

##### **4.4.2.1. Respuesta eléctrica de las películas gruesas.**

Una vez obtenidas las películas gruesas, se procedió a medir el comportamiento eléctrico de ellas en función del tiempo de exposición a una atmósfera oxidante,  $O_2$  y reductora,  $CO$ , y de la acción de la temperatura de tratamiento en presencia de estos gases. Los resultados obtenidos dan información de la capacidad sensora de gases de estos dispositivos.

#### **Sistema $SnO_2$ -óxido de antimonio.**

En las figuras 4.44 a 4.49 se indica el comportamiento eléctrico de las películas del sistema Sn-Sb en función del tiempo de exposición a una atmósfera oxidante,  $O_2$  y reductora,  $CO$ , a diferentes temperaturas.

##### **a) Método de precipitación.**

En la figura 4.44 se muestra el comportamiento de la película conformada con los polvos cerámicos que contenían 0,5 moles de antimonio. La figura 4.44(a) indica que aunque la respuesta eléctrica de la película en presencia de  $O_2$  es muy lenta, tiempo promedio de respuesta de 8000 s, la variación de la resistencia es apreciable; este resultado pone en evidencia el comportamiento sensor de estos dispositivos.

Para dar una explicación al comportamiento de las curvas de la figura 4.44 se debe considerar que el cambio en la resistencia eléctrica del material está relacionado principalmente con la presencia de vacancias de oxígeno en su estructura. La primera etapa del proceso es la adsorción del oxígeno sobre la superficie de los granos, lo que ocasiona la transferencia de electrones del interior del sólido a la superficie originando el aumento de su resistencia eléctrica.

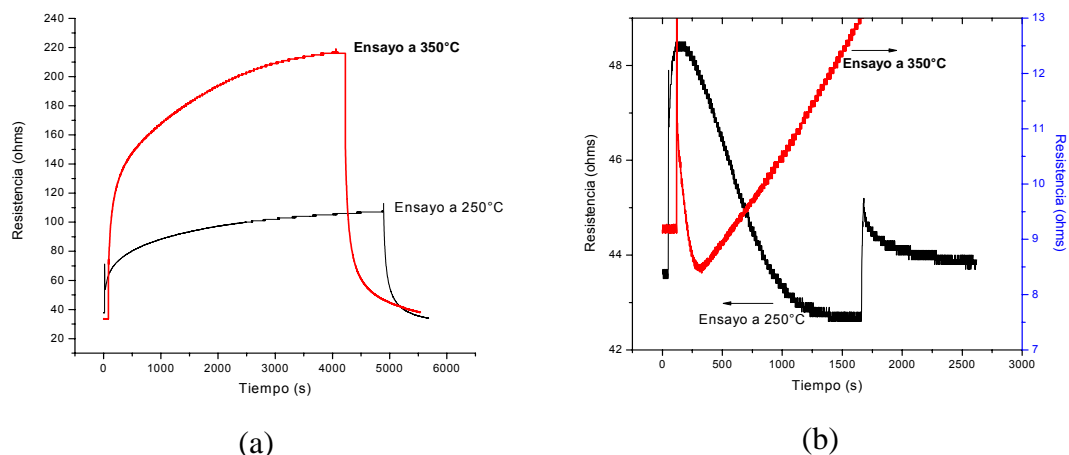
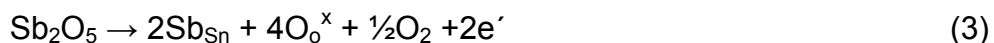


Figura 4.44. Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a una atmósfera (a) de oxígeno y (b) monóxido de carbono, correspondientes a la muestra con 0,5% en moles de Sb, para diferentes temperaturas.

Por otro lado, la adición de un catión trivalente, como el  $\text{Sb}^{3+}$  al  $\text{SnO}_2$ , permite incrementar el número de vacancias de oxígeno las cuales actúan como donoras de electrones ocasionando un aumento en la conductividad. La reacción que ocurre por la adición del  $\text{Sb}^{3+}$  al sistema se puede expresar así:



donde  $\text{Sb}'_{\text{Sn}}$  representa la sustitución del  $\text{Sn}^{4+}$  por el  $\text{Sb}^{3+}$  y el desbalance local de carga que se genera por este proceso se compensa a través de la generación de una vacancia de oxígeno. En el sistema se encuentra también presente la fase  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}^{5+}\text{Sb}^{3+}\text{O}_4^{-2}$ , como se observó en los difractogramas de rayos x (numeral 4.3.1.1.2.), por lo que se puede concluir que también está presente el  $\text{Sb}^{5+}$  por lo que la conductividad del material aumentaría debido a la generación de electrones libres a través de la siguiente reacción:



esto justificaría el bajo valor de la resistencia observado en los sistemas de  $\text{SnO}_2$  con antimonio, menos de cientos de ohm, cuando se coloca la película en contacto

con aire (figura 4.44(a)). Por otro lado, el valor de la resistencia del sensor aumenta, debido a la aniquilación de las vacancias de oxígeno por parte del oxígeno adsorbido. Además, al colocar la película en presencia de  $O_2$ , el sistema se oxida, pasando de  $Sb^{3+}$  a  $Sb^{5+}$ , haciendo que la resistencia disminuya, sin embargo este cambio no es muy apreciable si consideramos que el aumento de la resistencia debido a la disminución de vacancias de oxígeno es muy grande.

Los largos tiempos que tarda la película en alcanzar la condición de saturación, estabilización, se deberían a la presencia de aglomerados ya que ellos dificultarían la adsorción del oxígeno y por lo tanto la aniquilación de las vacancias en el interior de los granos. Luego, cuando se realiza vacío en el recinto donde se encuentra la película, se observa que la resistencia disminuye de manera rápida debido a que el oxígeno es desorbido y el sistema se enriquece nuevamente en electrones. Como se puede ver en la figura 4.44(a), el comportamiento eléctrico de las películas depende de la temperatura de trabajo; al aumentar la temperatura del sistema aumentaría la concentración de  $O_2$  adsorbido y por lo tanto la resistencia de la muestra, además se favorecería la transformación  $Sb^{3+}$  a  $Sb^{5+}$  [23-25], tal como lo indican los resultados de ATD/TG. Por otro lado, al colocar la película en presencia de CO, figura 4.44(b), el valor de su resistencia disminuye debido a que el CO reaccionaría con los oxígenos adsorbidos formándose  $CO_2$  que sale, lo que suministraría electrones al "bulk" del semiconductor aumentando la conductividad del sólido. Sin embargo, el rápido incremento inicial de la resistencia que se observa cuando se inyecta CO, se debe a que la presencia del gas reductor favorece la transformación del  $Sb^{5+}$  a  $Sb^{3+}$  disminuyendo la cantidad de electrones de conducción y por lo tanto la conductividad del dispositivo.

En la figura 4.45 se observa un comportamiento similar a la figura 4.44, sin embargo la sensibilidad de esta muestra es mayor a la muestra que contiene 0,5 moles de Sb; esto permite concluir que la concentración de Sb en el sistema afecta la respuesta del dispositivo. Este comportamiento es más evidente al observar la tabla 4.21 que resume la sensibilidad y el tiempo de estabilización del sistema en presencia del gas ( $O_2$  ó CO), para las diferentes composiciones de

SnO<sub>2</sub>- óxido de antimonio estudiadas; al aumentar la temperatura de trabajo se incrementa la sensibilidad y se disminuye el tiempo de respuesta.

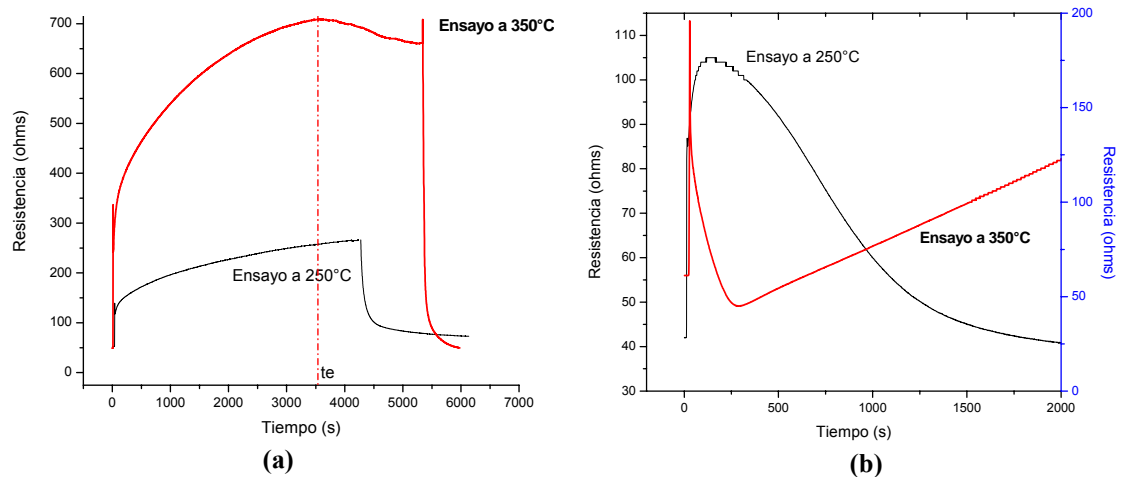


Figura 4.45. Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), para diferentes temperaturas, correspondientes a la muestra con 1% en moles de Sb, te= tiempo de estabilización.

Tabla 4.17. Sensibilidad y tiempo de estabilización en presencia de O<sub>2</sub> y CO, a 250° y 350°C, de películas gruesas del sistema Sn-Sb conformadas con polvos obtenidos por el método de precipitación.

% Sb	Atmósfera	Sensibilidad a 250°C	Tiempo (s)	Sensibilidad a 350°C	Tiempo (s)
0,5	O <sub>2</sub>	2,8	4585	6,3	4025
	CO	1,1	204	1,1	120
1	O <sub>2</sub>	5	4214	14,2	3578
	CO	2,5	195	3	23

**b) Método Pechini.**

En la figura 4.46 se observa el comportamiento eléctrico de una muestra con 0,5% en moles de Sb, obtenida por medio del método Pechini, al exponerla a O<sub>2</sub> y CO a 250 y 350°C.

Las curvas de resistencia del material en función del tiempo (figura 4.46), expuesto a una atmósfera de oxígeno o de monóxido de carbono, muestran que el

comportamiento de este sistema Sn-Sb es similar al que presentan las muestras conformadas con polvos obtenidos a través del método de precipitación.

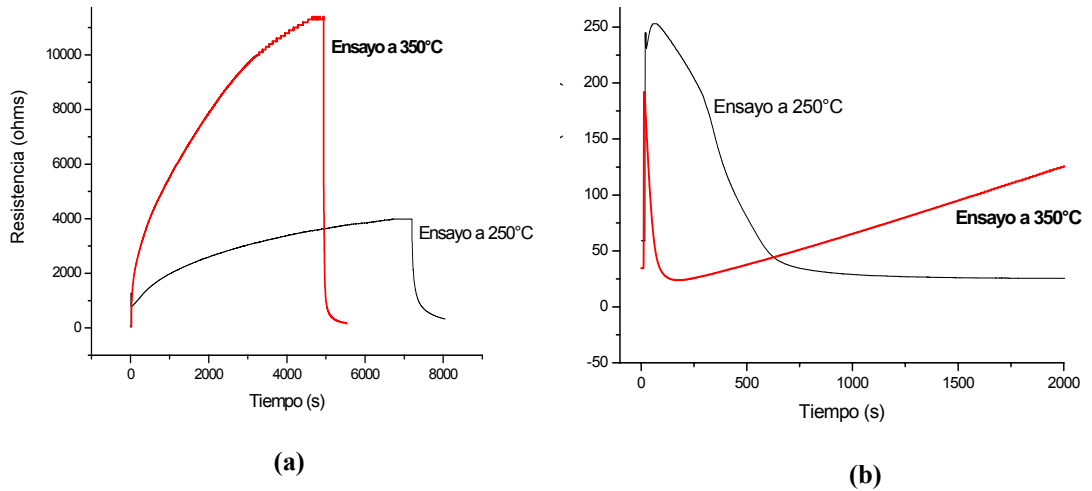


Figura 4.46. Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), correspondientes a la muestra con 0,5% en moles de Sb, conformada utilizando polvo cerámico sintetizado por el método pechini.

La diferencia principal está en los valores de sensibilidad si se compararan las tablas 4.17, 4.18 y las figuras 4.46 y 4.47, comportamiento que se puede atribuir al tamaño de partícula menor que se obtiene a través del método Pechini y por lo tanto la alta superficie específica que ellas presentan, que favorece la adsorción de oxígeno; además el sistema debe presentar la mezcla de 2 regímenes [26-29]: el de cuellos y el de bordes de grano y por lo tanto la conducción eléctrica a través de canales o de barreras de potencial, respectivamente, principalmente a través de barreras por el alto valor de resistencia observado; es por esto que la ventaja sensora que presentan las pequeñas partículas no es tan evidente en los resultados.

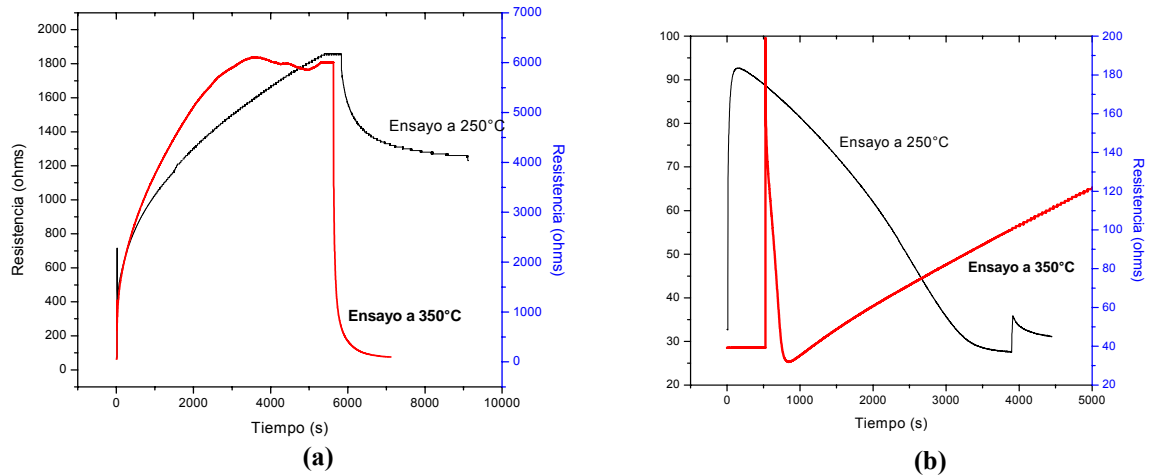


Figura 4.47. Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), correspondientes a la muestra con 1% en moles de Sb.

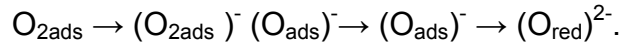
En la tabla 4.18 se resumen los valores de sensibilidad y tiempo de estabilización de muestras obtenidas por el método Pechini, con diferentes concentraciones de Sb.

Tabla 4.18. Sensibilidad y tiempo de estabilización en presencia de O<sub>2</sub> y CO, a 250° y 350°C, de películas gruesas del sistema Sn-Sb conformadas con polvos obtenidos por el método Pechini.

% Sb	Atmósfera	Sensibilidad a 250°C	Tiempo (s)	Sensibilidad a 350°C	Tiempo (s)
0,5	O <sub>2</sub>	63	6854	298	4763
	CO	4	67	4	23
1	O <sub>2</sub>	26	5480	100	3548
	CO	3	195	3	60
3	O <sub>2</sub>	2	2100	5	3284
	CO	2	290	2	20

Tanto para las muestras obtenidas por el método de precipitación como para las sintetizadas por Pechini, al aumentar la temperatura del ensayo la sensibilidad aumenta y disminuye el tiempo de respuesta (salvo para la muestra con 3% en moles de Sb obtenida por el método Pechini, y en presencia de O<sub>2</sub>). El incremento de la sensibilidad con el aumento de la temperatura del ensayo se puede justificar considerando el incremento de la concentración de oxígeno adsorbido sobre las

partículas. Además, es necesario tener en cuenta que la naturaleza de la especie de oxígeno presente en la superficie de la muestra depende de la temperatura, tal que para temperaturas mayores predominan el  $O^-$  y el  $O^{2-}$  [29] como se indica Kwan en la secuencia que propone relacionada con la variación de la naturaleza de los oxígenos quimisorbidos al incrementar la temperatura sería [26,29]:



De acuerdo a esta secuencia, las especies de oxígeno superficiales ionizadas que predominan a temperaturas mayores extraen del material disminuyendo su conductividad (aumentando su resistencia).

### Sistema $SnO_2$ -óxido de bismuto.

Al igual que con el sistema  $SnO_2$ -óxido de antimonio, se obtuvieron las curvas de resistencia del material en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno o monóxido de carbono, a diferentes temperaturas, como se ve en las figuras 4.60 a la 4.63. Los datos obtenidos para estas muestras se resumen en las tablas 4.19 y 4.20 donde se indican los valores de sensibilidad y el tiempo de estabilización de las películas.

#### a) Método de precipitación.

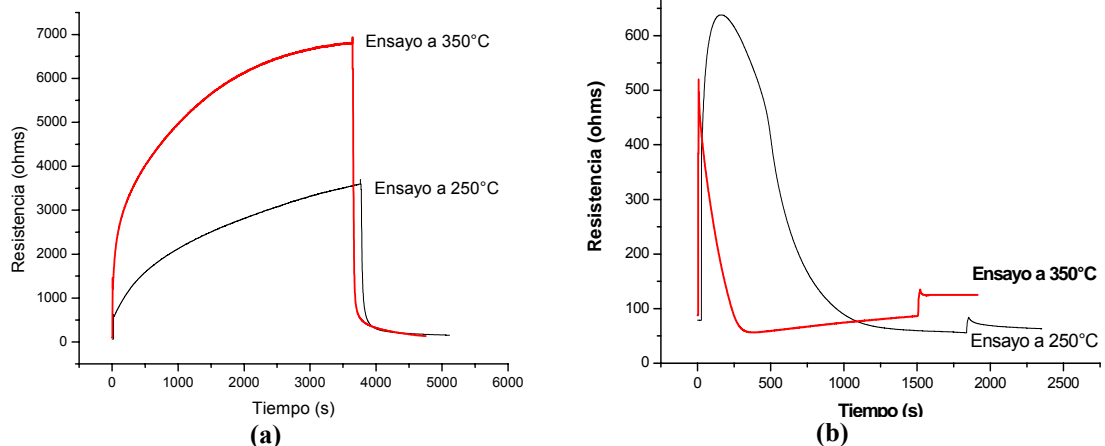


Figura 4.48. Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), correspondientes a la muestra con 0,5% en moles de Bi, conformadas con polvos cerámicos sintetizados por precipitación.

Lo primero que se puede observar es que este sistema presenta una mayor sensibilidad que el sistema Sn-Sb. Además, la sensibilidad se incrementa con la temperatura para la muestra en presencia de oxígeno y disminuye si está en presencia de CO.

Por otro lado, existe un comportamiento muy favorable del sistema estaño-bismuto si tiene una concentración de 1% en moles de Bi como lo indican los resultados de la tabla 4.19; la tabla resume los valores de sensibilidad y tiempo de respuesta de las películas conformadas con polvos cerámicos del sistema Sn-Bi sintetizados por precipitación.

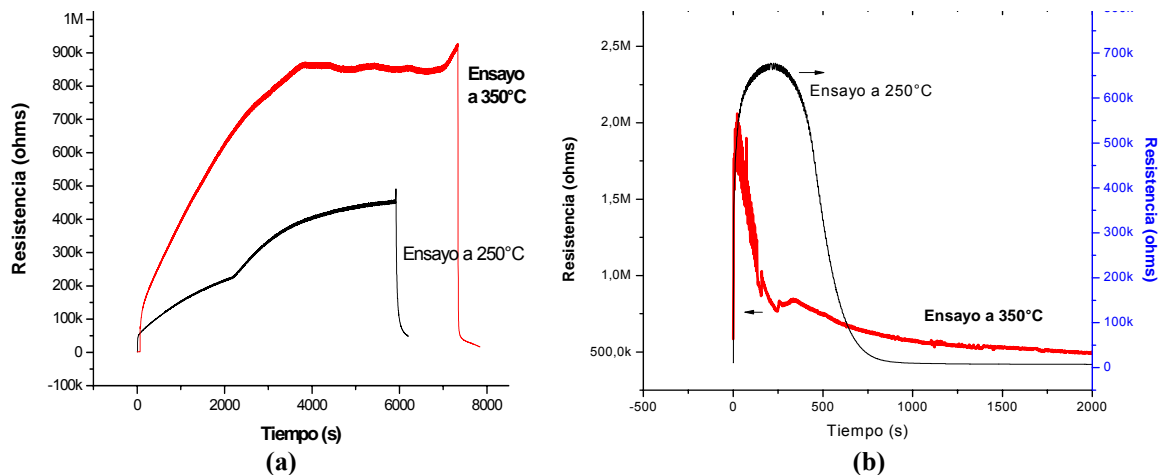


Figura 4.49. Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), correspondientes a la muestra con 1% en moles de Bi, conformadas con polvos cerámicos sintetizados por precipitación.

Observando la figura 4.49(a), la curva obtenida a 250°C muestra dos “jorobas”, un cambio brusco de pendiente, comportamiento que se puede atribuir a la presencia de aglomerados y que también serían los causantes de los altos valores del tiempo de respuesta de los dispositivos.



Tabla 4.19 Sensibilidad y tiempo de estabilización a la exposición de O<sub>2</sub> y CO, a 250° y 350°C, de películas gruesas del sistema SnO<sub>2</sub>-óxido de bismuto obtenidas por el método de precipitación controlada.

% Bi	Atmósfera	Sensibilidad a 250°C	Tiempo (s)	Sensibilidad a 350°C	Tiempo (s)
0,5	O <sub>2</sub>	ND	-----	68	3642
	CO	8	182	5	12
1	O <sub>2</sub>	380	5867	469	3972
	CO	57	240	3	8
3	O <sub>2</sub>	ND	-----	ND	-----
	CO	2	170	3	18

ND: son valores que no se determinaron por tener un tiempo de estabilización superior a los 10.000 s.

### b) Método Pechini.

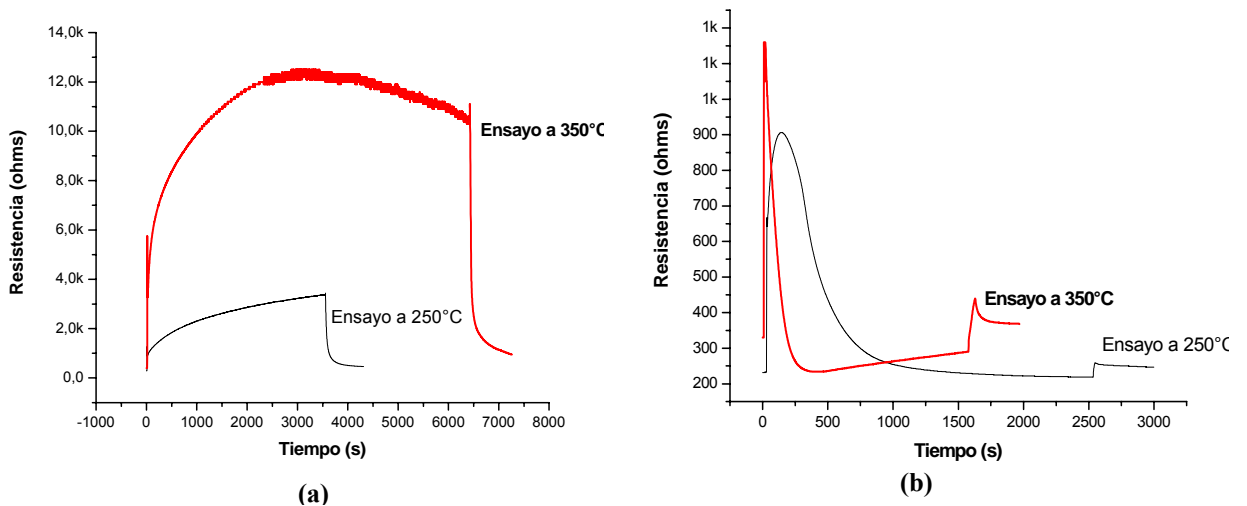


Figura 4.50. Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), correspondientes a la muestra con 0,5% en moles de Bi, conformadas con polvos cerámicos sintetizados por Pechini.

Las películas conformadas con polvos cerámicos del sistema estaño-bismuto, obtenidos por medio del método Pechini, incrementan su sensibilidad, tanto al CO como al O<sub>2</sub>, al aumentar la temperatura tal como se puede observar en las figuras

4.50 y 4.51 y en la tabla 4.20 donde se resumen los valores de sensibilidad y tiempo de respuesta de las películas.

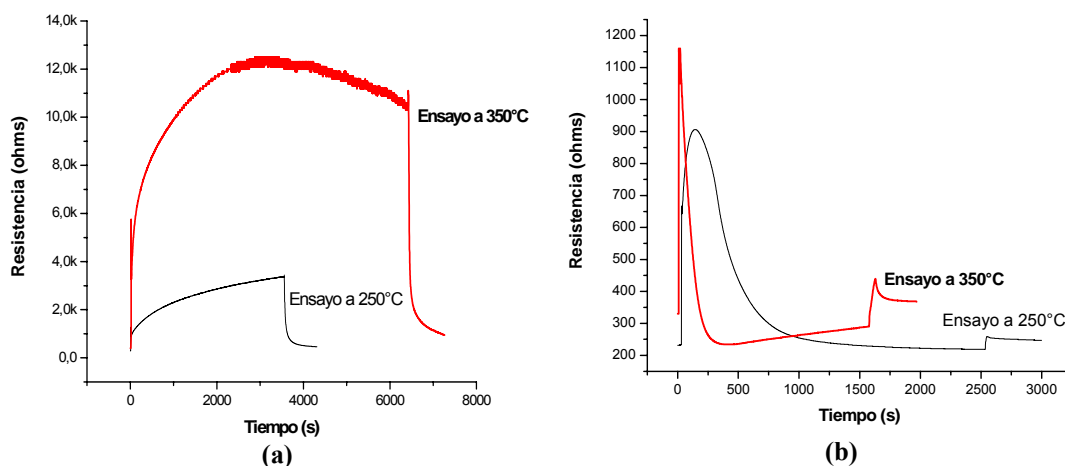


Figura 4.51. Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), correspondientes a la muestra con 1% en moles de Bi, conformadas con polvos cerámicos sintetizados por Pechini.

Tabla 4.20. Sensibilidad y tiempo de estabilización a la exposición de O<sub>2</sub> y CO, a 250° y 350°C, de películas gruesas del sistema SnO<sub>2</sub>- óxido de bismuto obtenidas por el método Pechini.

% Bi	Atmósfera	Sensibilidad a 250°C	Tiempo (s)	Sensibilidad a 350°C	Tiempo (s)
0,5	O <sub>2</sub>	12	3447	32	2916
	CO	4	160	3	12
1	O <sub>2</sub>	5	3850	80	5370
	CO	3	242	6	18
3	O <sub>2</sub>	ND	-----	6,4	4710
	CO	1,4	267	4,2	8

Comparando los resultados obtenidos para las muestras conformadas utilizando polvos sintetizados por Pechini con las muestras que contienen polvos sintetizados por precipitación (tablas 4.17 y 4.18), estos últimos presentan mejor comportamiento sensor. Esto se puede justificar si se observan las fotografías obtenidas con MEB de las películas, figuras 4.65 y 4.66; las películas conformadas con polvos sintetizados por Pechini presentan aglomerados duros que dificultan la

llegada del gas a la superficie de las partículas individuales, perdiéndose así la ventaja de la presencia de partículas manométricas.

Por lo obtenido hasta el momento, para conseguir mejor sensibilidad y menores tiempos de respuesta de los dispositivos, es necesario optimizar la conformación de la película, favorecer su adherencia al sustrato y determinar las condiciones más adecuadas de sinterización de la misma, para poder favorecer un régimen de cuellos, donde sí es importante el tamaño pequeño de partícula, o un régimen de bordes de grano, dependiendo del interés específico del sensor.

#### 4.4.1.2. Microscopia de las películas gruesas.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las películas gruesas conformadas con polvos cerámicos de los sistemas estaño-bismuto y estaño-antimonio, polvos sintetizados por los métodos de precipitación controlada y Pechini; el precursor de estaño utilizado fue  $\text{SnSO}_4$ .

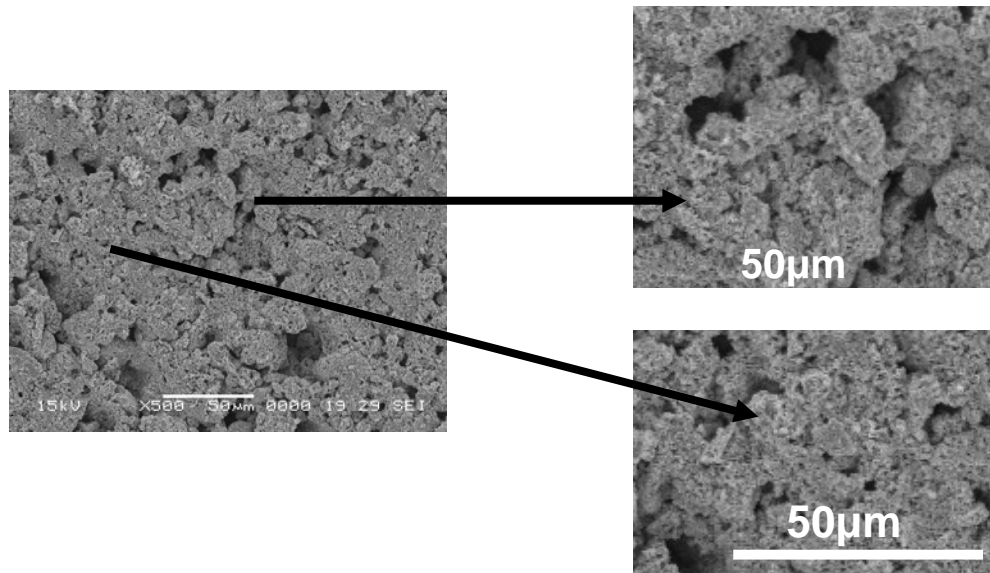


Figura 4.52 Fotografía obtenida con Microscopia electrónica de barrido, MEB, de la película conformada con polvos cerámicos de óxido de estaño sintetizados por el método de precipitación controlada (Barra = 50µm).

En las figuras 4.52 y 4.53 se muestran las fotografías de la microestructura de la película gruesa conformada con polvos cerámicos sintetizados por el método de precipitación controlada. En la fotografía de la figura 4.52 se puede observar la formación de cuellos y de bordes de grano, entre las partículas, regímenes que influyen apreciablemente en el comportamiento eléctrico de las películas gruesas. Por otro lado, se pueden observar partículas que comienzan a conformar los cuellos y otras que ya presentan un estado avanzado de sinterización, figura 4.53.

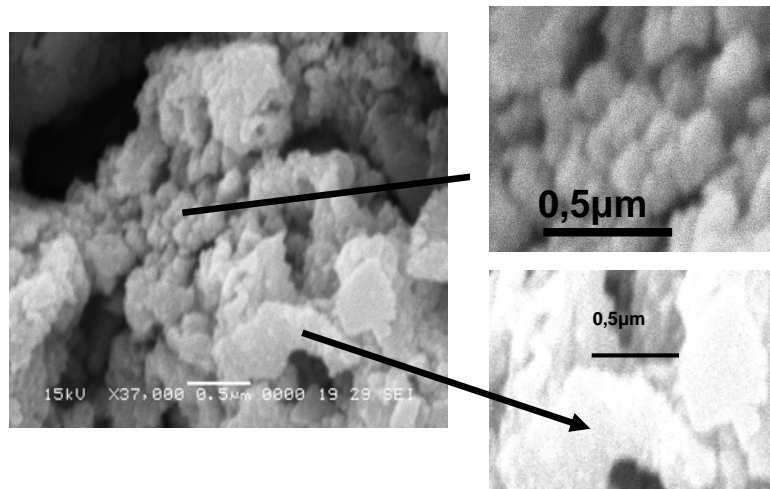


Figura 4.53 Fotografía obtenida con Microscopía electrónica de barrido, MEB, de la película conformada con polvos cerámicos de óxido de estaño obtenidos por el método de precipitación controlada; (barra = 0,5μm).

En la fotografía de la figura 4.54(a) se observa que prevalece el fenómeno de cuellos, hecho que justifica la favorable respuesta eléctrica de las películas conformadas con polvos sintetizados por precipitación. Además que el tamaño de las partículas esta entre los 40 y 50 nm y algunas de ellas presentan un alto grado de sinterización.

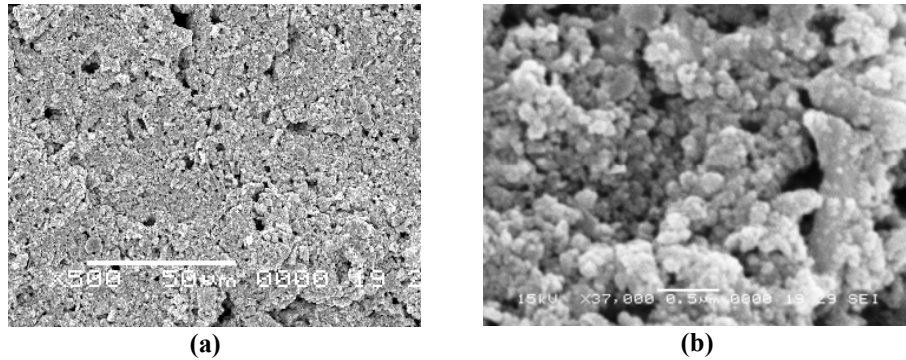


Figura 4.54 Fotografía obtenida con Microscopia electrónica de barrido, MEB, de la película conformada con polvos cerámicos que contenían 1% en moles de bismuto, obtenidos por el método pechini (barra = 50μm(a), 0.5=μm (b)).

En las películas gruesas conformadas con polvos cerámicos del sistema estaño bismuto, obtenido por precipitación, se presenta la mezcla de los dos regímenes cuellos y bordes de grano (figura 4.55(a)). Sin embargo, es evidente la presencia de aglomerados blandos (figura 4.55(b)) y aglomerados duros “agregados” (figura 4.55(c)), siendo estos últimos los que más afectan negativamente la respuesta eléctrica de las películas.

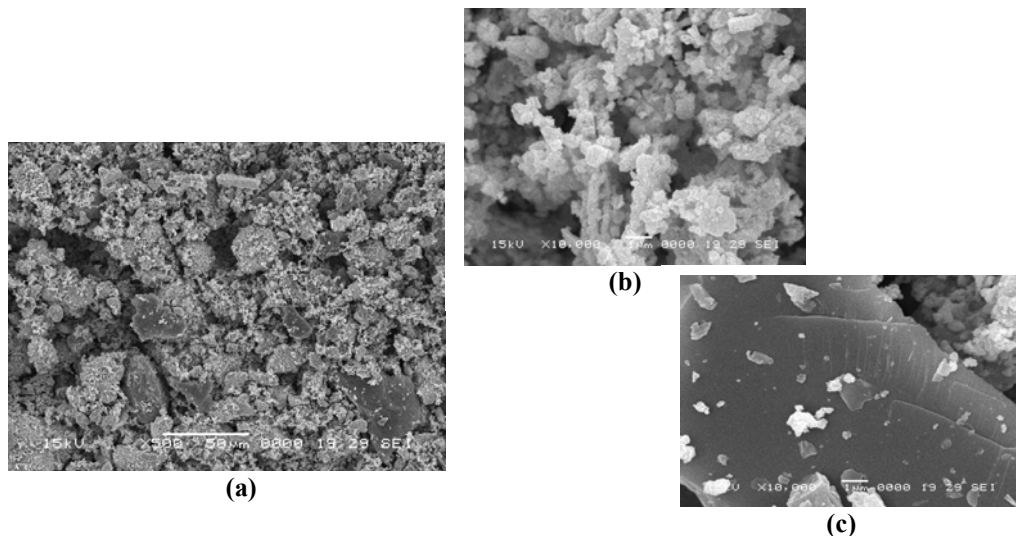
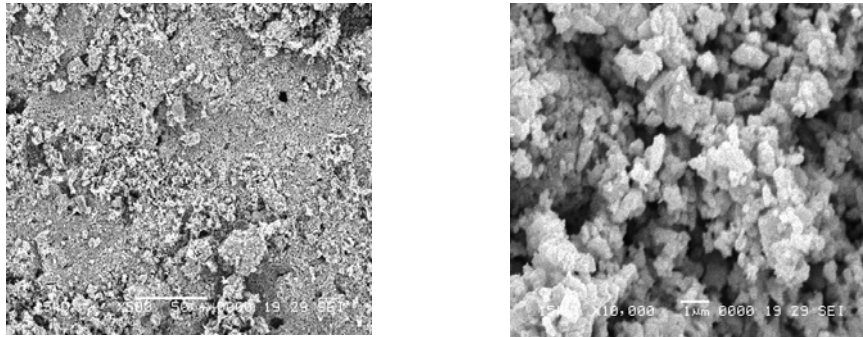


Figura 4.55 Fotografía obtenida con Microscopia electrónica de barrido, MEB, de la película conformada con polvos cerámicos que contenían 1% en moles de bismuto, obtenidos por el método pechini ( barra = 50μm(a), 1=μm (b) y (c) ).

En la figura 4.56 se observa que el fenómeno que predomina es la formación de bordes de grano y por lo tanto de barreras de potencial; la prevalencia de este régimen ocasiona que la respuesta eléctrica no sea favorable ya que pierde toda importancia el pequeño tamaño de las partículas.



(a)

(b)

Figura 4.56 Fotografías obtenidas con Microscopia electrónica de barrido, MEB, de la película conformada con polvos cerámicos que contenían 3% en moles de bismuto obtenidos por el método pechini (barra = 50 $\mu$ m(a), 1 $\mu$ m (b)).

Al igual que para la muestra con 1% en moles de bismuto, se presenta el régimen de borde de grano, como fenómeno predominante, además de la presencia de aglomerados blandos esponjosos.

A diferencia del sistema estaño-bismuto, la película conformada con polvos cerámicos sintetizados por pechini, con 1% en moles de antimonio (figura 4.57), presenta tanto el régimen de cuellos como el de bordes de grano, y como era de esperarse, la respuesta de esta película fue muy favorable con alta valor de sensibilidad (tablas 4.19 y 4.20).

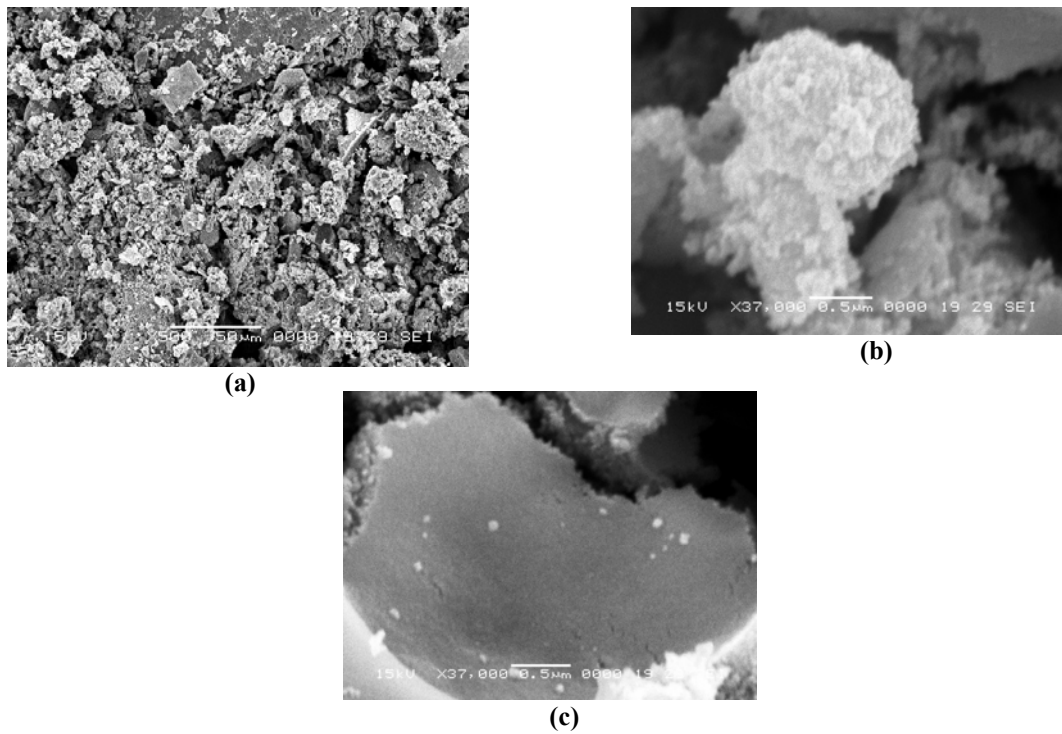


Figura 4.57 Fotografías obtenidas con Microscopía electrónica de barrido, MEB; de la película conformada con polvos cerámicos que contenían 1% en moles de antimonio obtenidos por el método pechini barra = 50 $\mu$ m(a), 1= $\mu$ m (b) y (c).

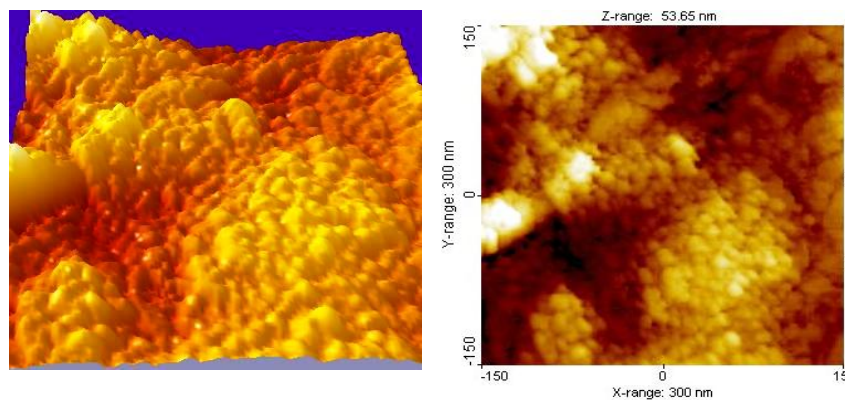


Figura 4.58. Topografía obtenida por MFA de polvos del sistema  $\text{SnSO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{OH}$  obtenidos a un valor de pH de 6,40 y calcinado a 600 $^\circ\text{C}$ .

En la figura 4.58, fotografía obtenida con microscopía de fuerza atómica, se muestra la topografía de la película gruesa conformada con polvo cerámico sintetizado por el método de precipitación controlada, a pH 6,40 y con tratamiento

térmico a 600°C, utilizando como precursor sulfato de estaño,. En ella se observa que las partículas son de tamaño nanométrico aunque su distribución de tamaño no es muy homogénea, lo que corrobora la presencia de los aglomerados vistos a con microscopía electrónica de barrido.

#### 4.3.2. USO DE CLORURO DE ESTAÑO COMO PRECURSOR.

##### 4.3.2.1. Caracterización de los polvos cerámicos.

###### 4.3.2.1.1. Fases cristalinas presentes en los sólidos.

Para identificar las principales fases cristalinas presentes en los sólidos obtenidos de los sistemas  $\text{SnO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ , se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X.

###### Sistema $\text{SnO}_2$ -óxido de bismuto.

En los difractogramas del sistema  $\text{SnO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ , obtenido por precipitación controlada. (figura 4.58), se observa que la fase cristalina más importante es el óxido de estaño  $\text{SnO}_2$  (PDF41-1445). La diferencia entre una muestra sin calcinar y la tratada térmicamente a 600°C es que la primera presenta  $\text{SnO}_2$  poco cristalizado. Este comportamiento es similar para todas las composiciones estudiadas de este sistema como se puede observa en la figura 4.60.

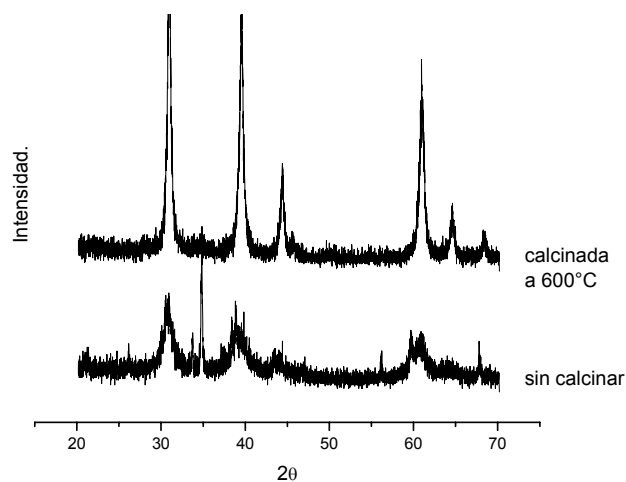


Figura 4.59. Difractogramas de rayos X correspondientes a una muestra con 5 % en moles de bismuto sin calcinar y calcinada a 600°C.



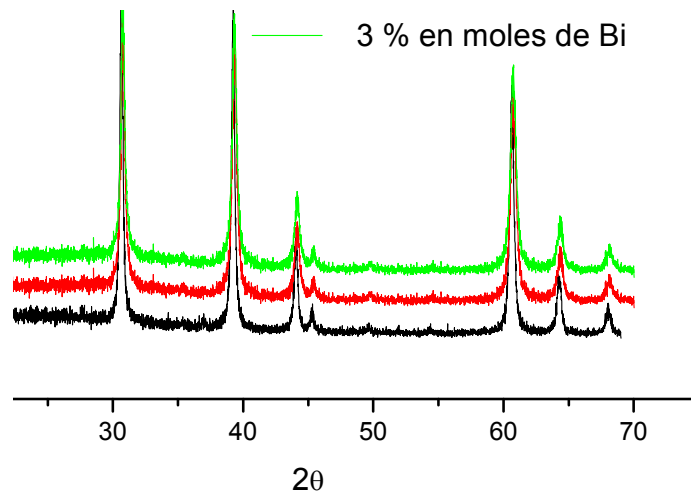


Figura 4.60. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras que contienen diferentes composiciones de bismuto y que fueron tratadas térmicamente a 600°C

#### Sistema SnO<sub>2</sub>-óxido de antimonio.

El difractograma correspondiente a la muestra obtenida por precipitación del sistema SnO<sub>2</sub> –Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que contenía 1% en moles de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura 4.61), indica que el sólido es amorfo y la ubicación del lomo presagia la formación de casiterita, SnO<sub>2</sub> (PDF41-1445). Al tratar el sólido a 600°C, la única fase cristalina presente en él es SnO<sub>2</sub>.

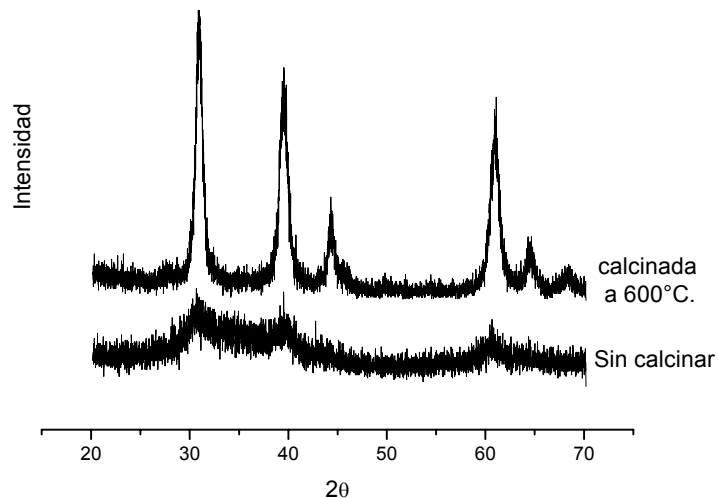


Figura 4.61. Difractogramas de rayos X correspondientes a una muestra con 1 % en moles de antimonio sin calcinar y calcina a 600°C.

## b. Método Pechini

### b.1.) Sistemas SnO<sub>2</sub>-óxido de bismuto.

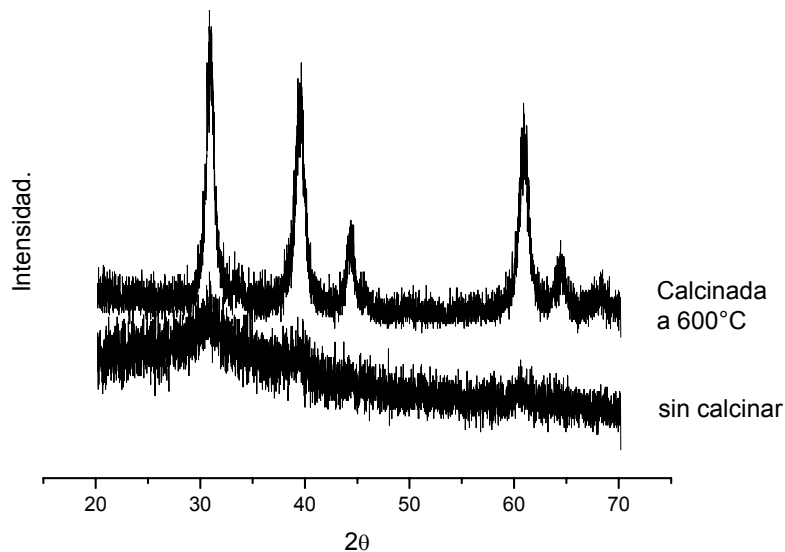


Figura 4.62. Difractogramas de rayos X correspondientes a una muestra con 10 % en moles de bismuto sin calcinar y calcinada a 600°C.

En la figura 4.62 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas al secar a 60°C el sólido del sistema SnO<sub>2</sub> – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que contenía 10% en moles de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y al tratarla térmicamente a 600°C durante 2 horas. El difractograma correspondiente a la muestra sin calcinar indica que la estructura cristalina es amorfa, mientras que en la tratada térmicamente a 600°C predomina el SnO<sub>2</sub>. Este comportamiento es similar para todas las muestras estudiadas de este sistema tal como se observa en la figura 4.63.

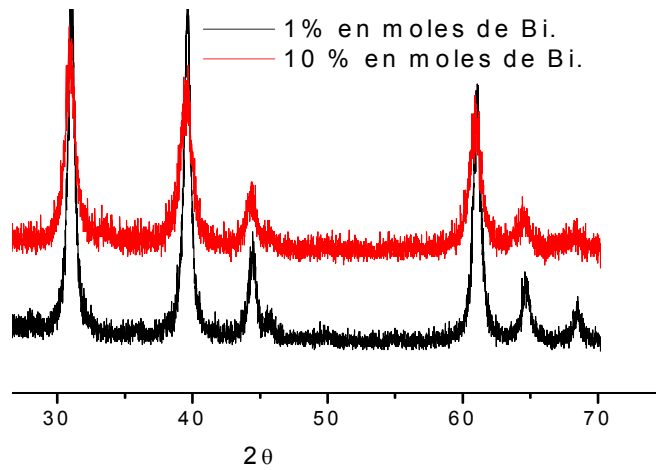


Figura 4.63. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras que contienen diferente concentración de bismuto y que fueron tratadas a 600°C.

**b.2.) Sistemas SnO<sub>2</sub>-óxido de antimonio.**

El difractograma correspondiente a la muestra obtenida utilizando el método Pechini, del sistema SnO<sub>2</sub> –Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 1% en moles de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura 4.64), indica que la estructura es amorfa y que se transforma a SnO<sub>2</sub> (PDF41-1445) al tratarla a 600°C durante dos horas.

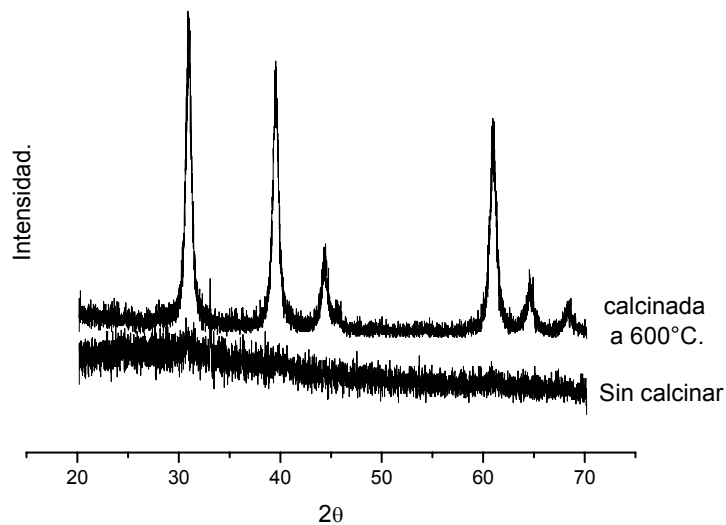


Figura 4.64. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras con 1 % en moles de antimonio sin calcinar y calcinada a 600°C.

En resumen, las muestras sólidas de los sistemas  $\text{SnO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ , que se obtuvieron utilizando como precursor de Sn, el cloruro de estaño utilizando los métodos de precipitación y Pechini, presentan una estructura amorfa cuando los sólidos sintetizados se secan a  $60^\circ\text{C}$ . Sin embargo, al someterlos a tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$  durante dos horas presentan como única fase casiterita,  $\text{SnO}_2$ , resultado diferente al obtenido cuando se utilizó el sulfato de estaño como precursor donde aún era evidente la presencia de un compuesto de sulfato). En trabajos anteriores [9,13], al utilizar como precursor el cloruro de estaño, se encontró el problema de la presencia de iones cloruro en compuestos como el hidroxicloruro de estaño  $\text{Sn}_4(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ , (PDF15-0676) y la abhurita  $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$  (PDF-39-0314), sin embargo este problema se resolvió en el presente trabajo lavando el sistema de estaño con dietilamina, tal como se indica en el mismo. Actualmente para el sistema con sulfato de estaño se está estudiando un proceso similar; se están realizando lavados del precipitado con soluciones acuosas de etilendiamina, para tratar de eliminar los iones sulfato.

#### **4.3.2.1.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).**

##### **a) Método de precipitación controlada.**

##### **Sistema $\text{SnO}_2$ - óxido de bismuto.**

En la figura 4.65 se observan los espectros de FTIR tomados para el sistema  $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  a una muestra sin calcinar y a otro que fue tratada térmicamente a  $600^\circ\text{C}$ .

Al igual que para las muestras obtenidas con el precursor sulfato de estaño, la banda a  $2840\text{ cm}^{-1}$  se asocia a la existencia de gases adsorbidos por el sólido. Es evidente que cuando la muestra se trata térmicamente a  $600^\circ\text{C}$  se favorece la adsorción de gases como se puede observar en la figura 4.65; las bandas correspondientes al enlace CH son más intensas que en la muestra que no tiene tratamiento térmico.

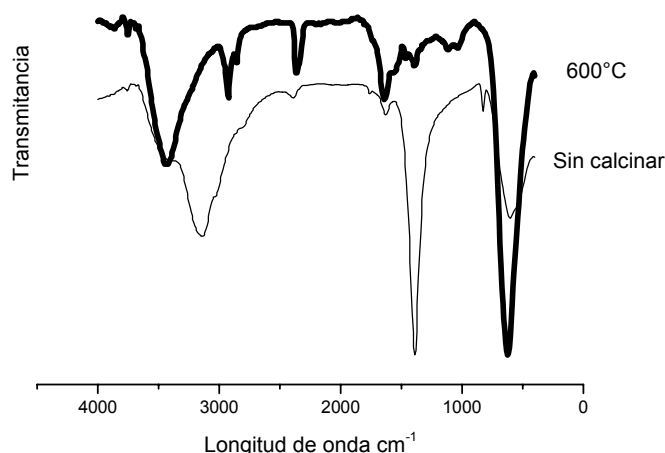


Figura 4.65. Espectros FTIR correspondientes a muestras con 10 % en moles de bismuto sin calcinar y otra tratada térmicamente a 600°C

En la tabla 4.21 se indican las principales bandas presentes en las muestras, con y sin tratamiento térmico, asociándoles los grupos funcionales respectivos.

**Tabla 4.21.** Principales bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema estaño - bismuto, muestras obtenidas utilizando el método de precipitación controlada, sin y con tratamiento térmico a 600°C (Figura 4.65).

<b><math>\nu</math> (cm<sup>-1</sup>) Sin tratamiento térmico</b>	<b><math>\nu</math> (cm<sup>-1</sup>) Tratada térmicamente a 600°C</b>	<b>Grupos funcionales</b>
600, 832	-----	Sn-OH
-----	628	O-Sn-O
-----	1024	CH <sub>3</sub>
-----	1120	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
1390	1390	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1635	1635	H-O-H
2376	2376	CO
2842, 2925	2842, 2925	C-H
-----	3445	O-H
3144	-----	

## Sistemas SnO<sub>2</sub>- óxido de antimonio.

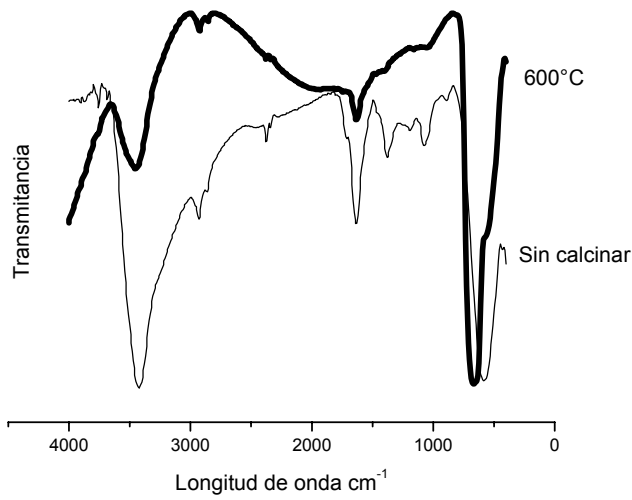


Figura 4.66. Espectros FTIR correspondientes a muestras con 1 % en moles de antimonio sin calcinar y tratada térmicamente a 600°C.

En la figura 4.65 se muestran los espectros de FTIR tomados a muestras sólidas del sistema SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sin calcinar y a otra tratada térmicamente a 600°C. En ellos se observa que para la muestra tratada a 600°C están presentes las bandas relacionadas con los gases absorbidos, 2858 y 2931 cm<sup>-1</sup> correspondientes al enlace CH, y al enlace estaño-oxígeno a 673cm<sup>-1</sup>, siendo esta la última banda la más importante en el espectro.

En la tabla 4.22 se resumen las principales bandas existentes en el espectro de la figura 4.66, y la asignación de las mismas a ciertos grupos funcionales.

Tabla 4.22. Principales bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema estaño - antimonio, obtenidas por el método de precipitación controlada, sin y con tratamiento térmico a 600°C (Figura 4.66).

<b><math>\nu</math> (cm<sup>-1</sup>) Sin tratamiento térmico</b>	<b><math>\nu</math> (cm<sup>-1</sup>) Tratada térmicamente a 600°C</b>	<b>Grupos funcionales</b>
577	-----	Sn-O-H
-----	673	O-Sn-O
-----	1038	CH <sub>3</sub>
1063	-----	COO <sup>-</sup>
-----	1195	OH
1378	-----	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1635	1635	H-O-H
2372	-----	C-O
2858, 2931	2858, 2931	C-H
3439	3446	O-H

## **b) Método del precursor polimérico (Pechini).**

### **Sistemas SnO<sub>2</sub>-óxido de bismuto.**

En los espectros de la figura 4.66 se observa que el tratamiento térmico a que se somete la muestra ocasiona que la banda correspondiente al enlace Sn-O, aproximadamente a 625 cm<sup>-1</sup>, se haga más intensa; esto se verifica con los estudios de DRX, donde el SnO<sub>2</sub> es la única fase cristalina presente.

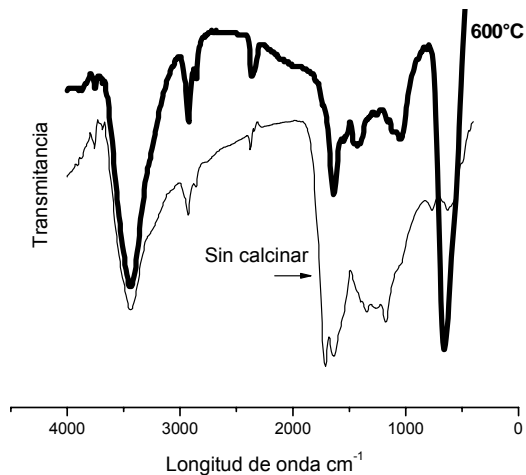


Figura 4.67. Espectros FTIR correspondientes a muestras con 10 % en moles de bismuto, sin calcinar y tratada térmicamente a 600°C.

En la tabla 4.23 se resumen las principales bandas del espectro de la figura 4.66

Tabla 4.23. Bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema estaño - bismuto, obtenidas por el método Pechini, sin y con tratamiento térmico a 600°C (Figura 4.67).

<b><math>\nu</math> (cm<sup>-1</sup>) Sin tratamiento térmico</b>	<b><math>\nu</math> (cm<sup>-1</sup>) Tratada térmicamente a 600°C</b>	<b>Grupos funcionales</b>
625, 772	652	O-Sn-O
-----	1038	CH <sub>3</sub>
1354	-----	NH <sub>3</sub>
-----	1438	
1635	1635	H-O-H
2372	2385	C-O
2858, 2931	2858, 2931	C-H
1184, 3440	3446	O-H



### Sistemas SnO<sub>2</sub>-óxido de antimonio.

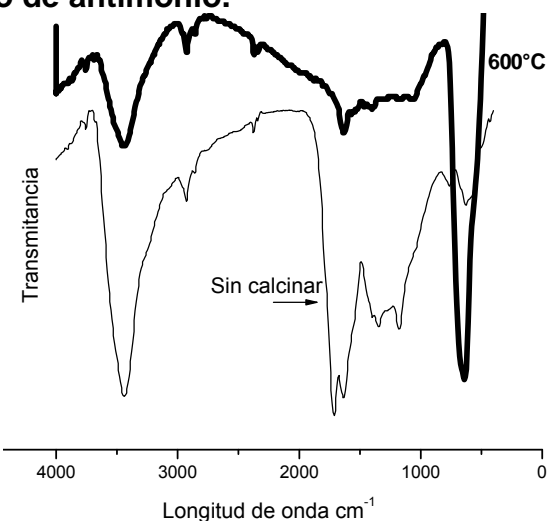


Figura 4.68. Espectros FTIR correspondientes a muestras con 1 % en moles de antimonio sin calcinar y tratada térmicamente a 600°C.

Al igual que para el sistema con bismuto, lo más relevante que se puede observar al tratar térmicamente la muestra es que se hacen más evidentes las bandas que corresponden al estaño así como las bandas a 2845 y 2931 cm<sup>-1</sup> asociadas al enlace C-H, de gases adsorbidos.

Tabla 4.24. Bandas presentes en los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas del sistema estaño - antimonio, obtenidas utilizando el método Pechini, sin y con tratamiento térmico a 600°C (Figura 4.68).

<b>v (cm<sup>-1</sup>) Sin tratamiento térmico</b>	<b>v (cm<sup>-1</sup>) Tratada térmicamente a 600°C</b>	<b>Grupos funcionales</b>
626, 760	638	O-Sn-O
1341	-----	NH <sub>3</sub>
1635	1644	H-O-H
2385	-----	C-O
2845, 2942	2845, 2931	C-H
1171, 3440	3440	O-H

#### 4.3.2.1.3. Microscopía electrónica de transmisión.

En la figura 4.69(a) se puede observar la microestructura de la fotografía de la muestra sólida con 10% en moles de Bi, sintetizada por el método Pechini, a partir del precursor cloruro de estaño y con tratamiento térmico, se puede ver que las partículas forman aglomerados, pero al someterla a molienda de atrición Figura 4.69 (b), estos se rompen quedando las partículas sueltas, y como se observa son de menor tamaño, 15 nm, que las obtenidas utilizando el método de precipitación controlada figura 4.41, con el precursor sulfato.

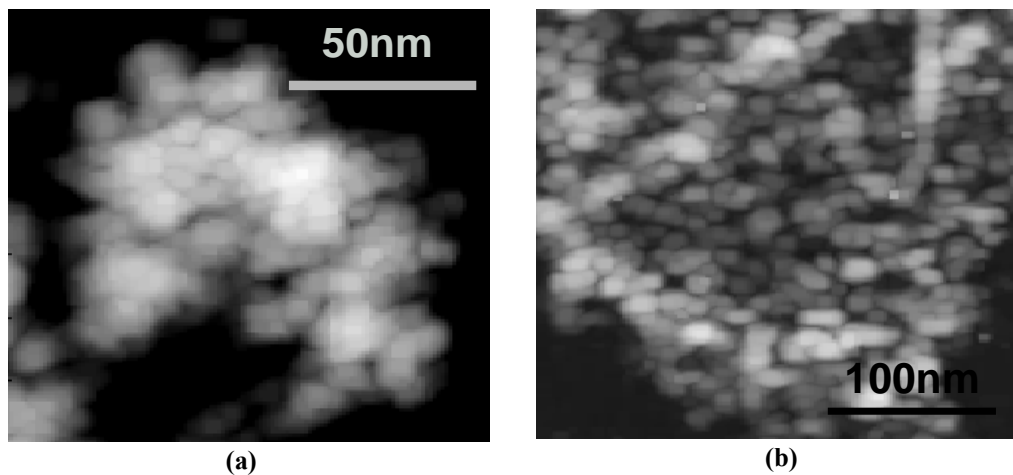


Figura 4.69. Morfología y tamaño de partícula de los polvos cerámicos de la muestra con 10% en moles de bismuto tratada térmicamente a 600°C durante 2 horas, obtenida a través del método Pechini (a) sin molienda y (b) con molienda de atrición. Fotografías obtenidas utilizando MET.

#### 4.3.2.2. Caracterización de las películas gruesas.

##### 4.4.2.1. Respuesta eléctrica de las películas gruesas.

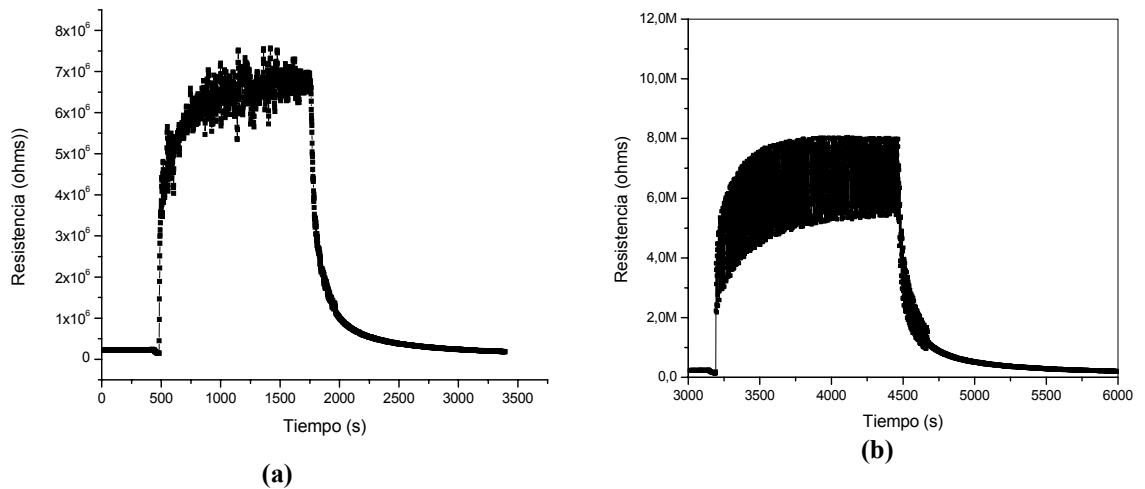


Figura 4.70. Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno, para la muestra con 10% en moles de Bi a diferentes temperaturas 350(a) y 420°C(b).

En la figura 4.70 se observan las curvas de resistencia en función del tiempo de exposición de la película que contiene 10% en moles de Bi, muestra obtenida utilizando el método de precipitación controlada. En la figura 4.70(a) se ilustra la respuesta de la película expuesta a  $O_2$  a una temperatura de 350°C. De esta curva se puede destacar que el tiempo de estabilización de la película fue de 825 segundos y el valor de la sensibilidad de 32; los cambios tan irregulares de resistencia que ocurren a altos valores de este parámetro se deben a que, por la temperatura elevada a la cual es sometida la película, está tiende a desprenderse del sustrato ocasionando alto ruido en la medida de la resistencia. En la figura 4.70(b) se muestra la curva de resistencia en función del tiempo de exposición de la película a  $O_2$  a una temperatura de 420°C; la sensibilidad de la película fue de 30 y el tiempo de estabilización de 776 s. Si se comparan estos resultados con los obtenidos de las películas conformadas del sistema de sulfato, tablas 4.17 hasta la 4.23, el tiempo de estabilización es mucho menor, como se esperaba, ya que estas muestras se sometieron a una etapa de molienda que favoreció el rompimiento de los aglomerados, causantes de los tiempos largos requeridos para alcanzar la estabilidad del dispositivo.

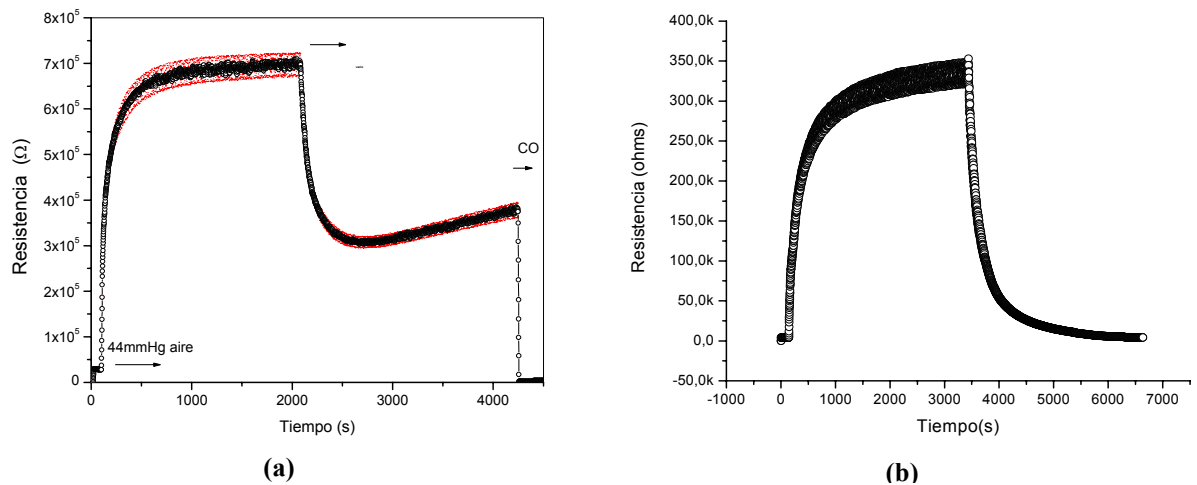


Figura 4.71. Curvas de resistencia donde se muestra el comportamiento de la muestra con 10% moles de Bi, cuando es expuesta a oxígeno, y después CO(a) y posteriormente se le inyecta aire(b).

En la figura 4.71 se muestra el comportamiento que presenta la película con 10% en moles de Bi al someterla a la presencia de oxígeno, y al lograr la estabilización en el valor de la resistencia se somete a vacío, posteriormente a CO y por último a oxígeno a 325°C. Lo que se indica en la figura 4.71(a) es la respuesta de la película a esta secuencia de tratamiento y por eso el aumento de la resistencia, inicial debido a la eliminación de vacancias de oxígeno, hasta llegar a la estabilización del sistema. Posteriormente se presentó la desorción de oxígeno, al someter la película a vacío, lo que ocasionó el descenso de la resistencia. Cuando se expuso la película a CO, éste gas interactuó con los oxígenos que habían quedado en la superficie formando CO<sub>2</sub>, suministrando así electrones a la banda de conducción del material, produciendo una disminución en la resistencia del sólido. Posteriormente, el oxígeno suministrado a la celda ocasiona un aumento de la resistencia del dispositivo debido a la adsorción de oxígeno.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] Cotton F.A. Wilkinson G. "Química inorgánica avanzada.". México, Limusa, 1986.
- [2] Jolivet, J. P. Metal oxide chemistry and synthesis, Jhon Wiley and Sons, Ltd. 2000.
- [3] Baes Ch., Mesmer R., "The hydrolysis of cations", Mc. Graw-Hill, 1988.
- [4] Greenwood N. N., Earnshaw A., "Chemistry of the elements", Butterworth, - Heinemann Ltd, 1995.
- [5] Stumm W., Morgan J.J., "Aquatic chemistry", Jhon Wiley & sons Ltd, 1996
- [6] Stone Masui, J.; Watillon, A. J. Colloid Interface Sci, **52**, 479-503, 1975
- [7] Song C. K., Kang Y., "Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method" Materials letters **42**, 283-289 (2000).
- [8] Jiménez, V. M, Fernandez, A, Espinos, J. P. Structural characterization of partially amorphous SnO<sub>2</sub> nanoparticles by factor análisis of XAS and FT-IR spectra. Solid state Ionics **116**, 117-127. (1999).
- [9] Farmer Y. C. "The infrared spectra of minerals", Minerological Society. (1974).
- [10] Ocaña M, Matijevic E. Well-defined colloidal tin(IV) oxide particles. J, Maters Res. **5** No. 5 (1990).
- [11] Nakamoto K. "infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds", John Wiley & sons Ltd, 1986.

- [12] Zhang J, Gao L. Síntesis and caracterización of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method. *J of Solid estate chem.* **117**, 1425-1430, (2004)
- [13] Socrates G., "Infrared characteristics group frecuencies", Jhon Wiley & sons Ltd, 1994.
- [14] Sergnt N., Celine P. "Preparation and characterization of high surface area stannics oxides", *Sensors and actuators B.* **84**, 176-188, (2002).
- [15] W. Stumm, J. J. Morgan, "Aquatic chemistry", John Wiley & Sons Ltd, 1996.
- [16] Ararat C., Varela J.A., Rodriguez P.J. Uso de métodos químicos para la obtención de polvos cerámicos del sistema (Sn,Ti)O<sub>2</sub>. *Bol. Soc. Española ceram. y vidrio*; **44**, 215-222 (2005).
- [17] 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).
- [18] Ararat C. 2005. Síntesis de SnO<sub>2</sub> por MPC y su uso como catalizador o soporte catalítico de Sn, Ni o Sn-Ni en área de reacciones de transesterificación del aceite de palma. Tesis de pregrado. Departamento de química, Universidad del Cauca.
- [19] Thompson M. S., Wiseman G. H., "Synthesis and Microestructure of Gel-derived Varistor Precursor powders", *Ceramics International* **15**, 281-288, 1989.
- [20] Lessing P. A. Mixed-Cation Powders via polymeric precursors. *Ceramics Bulletin.* **68**, No. 5 (1989).
- [21] Lessing, P. "Mixed-cation Oxide Powders via Polymeric Precursor", *Ceramic Bulletin* **68**, 1002-1007, 1989.

- [22] Yoshimura M, Nakamura Y, Yasuoka H. et al. Sol-gel Science and technology, polymerized complex route to the synthesis of multicomponent oxides. *Ceramics transactions*, **55**, 65-76 (1995).
- [23] Rodrigues E C, Olivi P. Preparation and characterization of Sb- doped SnO<sub>2</sub> films with controlled stoichiometry from polymeric precursors, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1105-1112, (2003).
- [24] Caldararu M, Ovenston A, Ionescu N. I. Surface dynamics in tin dioxide-containing catalysts III. Catalysis and the surface conductivity of antimony- doped tin dioxide. *Applied Catalysis* **141** 31-44, (1996)
- [25] Yang H, Hu Y, Qiu G. Preparation of antimony-doped SnO<sub>2</sub> nanocrystallites. *Mat. Research Bulletin* **37** 2453-2458, (2002).
- [26] Hozer L. *Semiconductors ceramics, grain boundary effects*. Polish scientific publishers, Warsaw, Poland 1994.
- [27] Barsan N, Udo W, "Conduction model of metal oxide gas sensors", *Journal de electroceramics*, **7**, 143-167, (2001).
- [28] Wang X, Yee S. S, Carey W. P. Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors. *Sensors and actuators* **24**, 454-457 (1995).
- [29] K. Ihokura, J. Watson, "The stannic oxide gas sensor, principles and applications" CRC Press, Inc. 1994.

## 5. CONCLUSIONES.

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo de grado se pueden extraer las siguientes conclusiones.

1. – El método de precipitación controlada permite obtener polvos cerámicos de los sistemas con base en  $\text{SnO}_2$  con tamaño nanométrico. El conocimiento sobre los mecanismos de formación de las partículas, adquirido al analizar las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica, permite obtener polvos cerámicos con características pre-determinadas en composición química, tamaño y forma de partícula, además de garantizar la reproducibilidad de este método de síntesis.

2 – Las principales fases cristalinas presentes en los sólidos obtenidos del sistema sulfato de estaño, con una concentración 0.3 M y 0.1 M de  $\text{HNO}_3$  a diferentes valores de pH, por medio del método de precipitación controlada son las siguientes:  $\text{SnO}$  (PDF77-2296),  $\text{SnO}_2$  (PDF41-1445),  $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$  (PDF30-1376),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (PDF73-1518), y  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (PDF84-0127).

3 – Después de lavar las muestras con agua se eliminan algunos compuestos como el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y el  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  pero el ion sulfato, sigue presente, tal como lo indican los resultados de DRX donde el compuesto  $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ , es una fase cristalina importante en el sistema Sin embargo al lavar el sistema con una solución de etilendiamina esta fase ya no es tan importante, resultado que se verifica al caracterizar los polvos cerámicos obtenidos con FTIR donde, a pesar que aparecen las bandas asociadas con el ion sulfato estas no son tan intensas si se observan los espectros de las muestras sólidas lavadas con agua. Estos



resultados indican que es más favorable realizar los lavados con una solución que contenga una amina primaria que con agua sola.

4 – Al tratar térmicamente las muestras de los sistemas Sn-Sb y Sn-Bi, a 600°C, se favorece la presencia del SnO<sub>2</sub> como principal fase cristalina. Además, durante este tratamiento térmico ocurre la oxidación del antimonio, pasando del Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sb<sup>3+</sup>) al Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Sb<sup>4+</sup>) y del bismuto, del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bi<sup>3+</sup>) a Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Bi<sup>4+</sup>), tal como lo indican los resultados de TG.

5 –Comparando los valores de los parámetros de red, y volumen de la celda unitaria, de los sistemas SnO<sub>2</sub>-óxido de bismuto y SnO<sub>2</sub>-óxido de antimonio con los de la celda unitaria del SnO<sub>2</sub> puro, se puede concluir que el bismuto no sustituye al Sn en la celda unitaria debido al alto valor de su radio iónico, 0.96Å, frente al radio del estaño, 0,71Å. Por otro lado, el antimonio Sb<sup>+3</sup> 0.76 Å, sustituye al estaño, por que tienen radio iónico similar, esto hace que varíen los valores de los parámetros de red de la celda unitaria de la casiterita.

6 – Las muestras sólidas de los sistemas SnO<sub>2</sub> – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub> – Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que se obtuvieron al utilizar el cloruro de estaño como precursor a través de los métodos de precipitación y Pechini, presentaron una estructura amorfa cuando los sólidos sintetizados se secaron a 60°C. Sin embargo, al someterlos a tratamiento térmico a 600°C durante dos horas presentaron como única fase casiterita. No aparecen compuestos que contengan cloro, por ejemplo cloruros básicos de estaño, porque el sistema se trato químicamente, lavo, con una solución de dietilamina, proceso que facilitó la eliminación de los iones de cloro del sistema.

7 – Con base en los resultados obtenidos por medio de la técnica de sedigrafía, se observó que el ancho de la distribución de tamaño de partícula es bastante grande característica que se justifica por la presencia de aglomerados, generados durante el proceso de calcinación ya que las partículas, que son muy reactivas, interactúan

entre sí formando enlaces sólidos; esto se pudo comprobar observando el polvo cerámico con microscopía electrónica de transmisión y de barrido.

8 – El cambio en la resistencia eléctrica de las películas gruesas se puede justificar considerando la presencia de vacancias de oxígeno en su estructura y el intercambio de electrones. La primera etapa del proceso de sensado del gas es la adsorción de oxígeno sobre la superficie de los granos lo que ocasiona un aumento de la resistencia por que los oxígenos adsorbidos toman electrones de la banda de conducción del sólido. Al realizar vacío sobre la película se observa que la resistencia disminuye de manera rápida, debido a la desorción de oxígeno y por lo tanto aumento de la concentración de los electrones de conducción en el material. Por otro lado, al colocar la película en presencia de CO el valor de su resistencia disminuye debido a que este gas reacciona con oxígenos adsorbidos, formando  $\text{CO}_2$  que sale, suministrándole electrones al “bulk” del semiconductor.

9 – La baja velocidad de respuesta de los sistemas conformados de polvos cerámicos sintetizados del precursor sulfato de estaño se debe, en gran parte, a la presencia de aglomerados en las muestras y de especies con  $\text{SO}_4^{2-}$ , independientemente del método de síntesis. Este comportamiento se pudo corroborar al comparar los resultados del sistema obtenido del sulfato de estaño con las películas conformadas con polvos cerámicos sintetizados del precursor cloruro de estaño y que fueron sometidos a una etapa de molienda, para romper los aglomerados que presentaban las muestras.

10- De los sistemas estudiados, considerando diferentes cationes y métodos de obtención de la materia prima, se puede concluir que, para el sistema con óxido de antimonio, los valores de resistencia de las películas conformadas con polvos cerámicos obtenidos por Pechini son un orden de magnitud mayor que las conformadas con polvos sintetizados por precipitación y por lo tanto su sensibilidad es mejor; este comportamiento se justifica si se considera que el

tamaño de partícula de las muestras obtenidas por Pechini es pequeño lo que favorece el régimen de cuellos frente al de bordes de grano. Por otro lado, en el sistema con óxido de bismuto, las películas conformadas con polvos sintetizados por precipitación presentan mejor comportamiento sensor que las películas conformadas con polvos obtenidos por pechini. Esto se puede justificar observando las fotografías obtenidas con MEB de estas últimas donde se observa la presencia de aglomerados duros que dificultan la llegada del gas a la superficie de las partículas individuales.

## **6. PROYECCIÓN DEL TRABAJO DE GRADO.**

### **6.1. TRABAJOS FUTUROS.**

Dentro de los posibles trabajos futuros, derivados de este proyecto, se pueden destacar los siguientes:

1.-) Realizar un análisis más detallado sobre los procesos fisicoquímicos que ocurren en las diferentes etapas del método pechini, utilizando, por ejemplo, espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear.

2.-) Optimizar el proceso de lavado, tratamiento químico, de las muestras obtenidas del precursor sulfato de estaño, análogo a lo que se hizo con las muestras obtenidas del precursor cloruro de estaño.

3.-) Optimizar el tratamiento térmico de las muestras del sistema Sn-Bi con el fin de obtener el estanato de bismuto, fase que se forma a temperaturas por encima de los 700°C y que es importante para aumentar la sensibilidad del sistema.

4.-) Definir otros compuestos orgánicos a utilizar como ligantes en la conformación de las películas gruesas, así como determinar la temperatura más adecuada a la que se deben secar y calcinar las muestras para garantizar una buena adherencia de la película al electrodo y poder extender el rango de temperatura de trabajo para la realización de las medidas eléctricas.

5.-) Estudiar la cinética de adsorción y desorción de oxígeno y CO por parte de los sistemas estudiados, al variar la temperatura, ya que este fenómeno es muy importante para complementar el conocimiento sobre el comportamiento eléctrico

de las películas. Es importante determinar la energía de activación de los procesos de adsorción y desorción de los gases de interés y el orden de las reacciones.

6.-) Estudiar el comportamiento del sistema Sn-Bi-Sb y la incorporación de otros aditivos al SnO<sub>2</sub> para fortalecer su capacidad de sensado, principalmente sensibilidad, selectividad y estabilidad.

7.-) Determinar la temperatura óptima de sensado para los diferentes sistemas estudiados, tratando de reducir este valor.

## 6.2. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS.

El trabajo de investigación ha sido presentado en dos congresos y será expuesto en un tercero.

**Evento:** Seminario y miniforo de tecnología en materiales, Habana – Cuba mayo de 2005.

**Título:** Uso de métodos químicos para obtener SnO<sub>2</sub> a utilizar como sensor de gas.

**Autores:** A. Montenegro, M. Ponce, M. S. Castro, J. E. Rodríguez–Páez.

**Modalidad:** Poster.

**Evento:** 49 congreso brasilero de cerámica, Sao Pedro SP. Junio de 2005.

**Título:** Comportamiento eléctrico de sensores de SnO<sub>2</sub> dopados con Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Autores:** M. Ponce, A. Montenegro, M. S. Castro, J. E. Rodríguez–Páez.

**Modalidad:** Poster

**Evento:** Congreso Electroceramics de Toledo/España. Junio de 2006.

**Título:** Sensores de gas de los sistemas SnO<sub>2</sub>- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos por rutas químicas.

**Autores:** A. Montenegro, M. Ponce, M. S. Castro, J. E. Rodríguez–Páez.

**Modalidad:** Poster

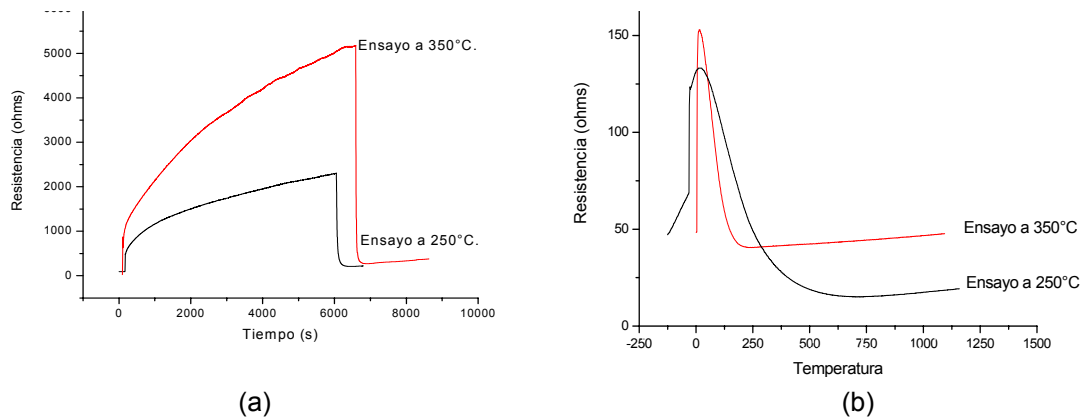
Ademas, cuatro publicaciones se encuentran en trámite:

- Montenegro, M. Ponce, M. S. Castro, J. E. Rodríguez-páez. "Uso de métodos químicos para la obtención de sensores de gas del sistema sn-sb", Revista DYNA, Colombia. Enviado para publicación (2005).
- Montenegro, M. Ponce, M. S. Castro, J. E. Rodríguez-páez. "Uso de métodos químicos en la obtención de SnO<sub>2</sub> empleado como sensor de gases". Revista Ingeniería, Investigación y tecnología, Mexico. Enviado para publicación (2006).
- C. Ararat, A. Montenegro, J. E. Rodríguez-Páez, J. Urresta. "Efecto de la naturaleza del precursor sobre el proceso de síntesis de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>", Revista Colombiana de química. Enviado para publicación (2006).

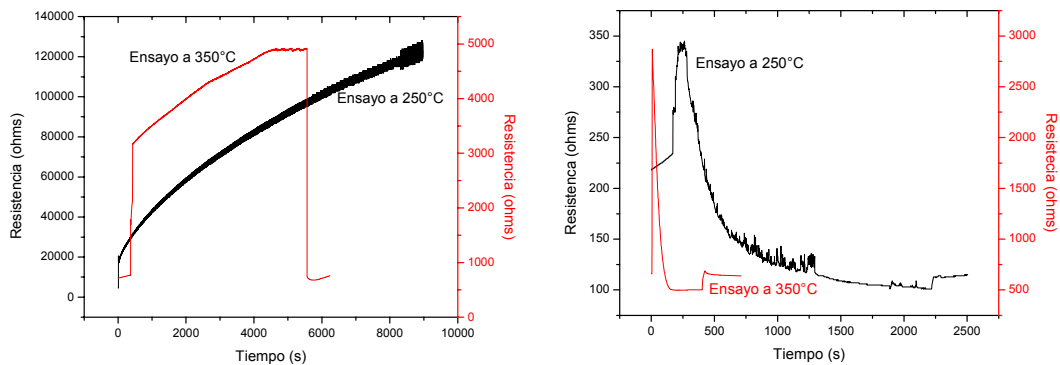
## 7. ANEXOS

### Anexo 7.1.

Comportamiento eléctrico de películas conformadas con 3% en moles de bismuto o antimonio, en función del tiempo de exposición a una atmósfera oxidante,  $O_2$  y reductora,  $CO$ , y de la acción de la temperatura de tratamiento en presencia de estos gases.

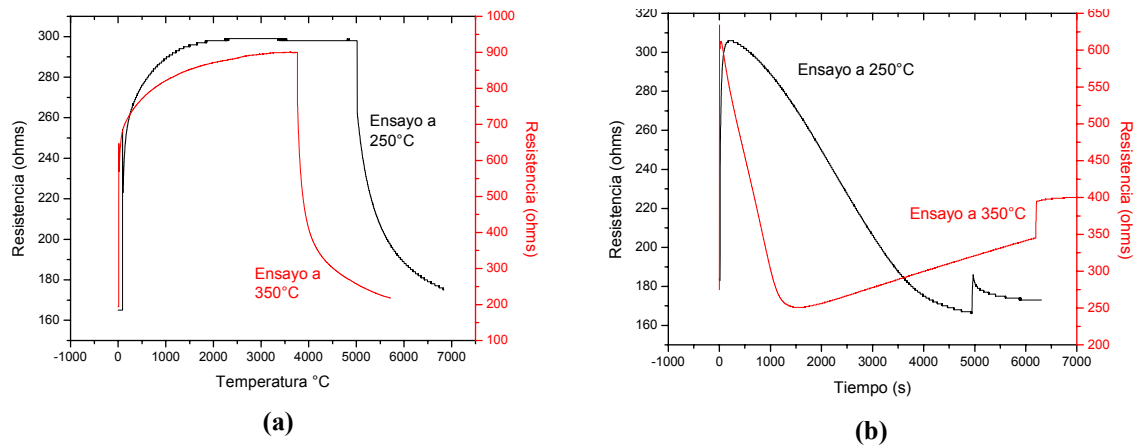


**Figura 7.1.** Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), correspondientes a la muestra con 3% en moles de Bi, conformadas con polvos cerámicos sintetizados por Precipitación.



**Figura 7.2.** Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), correspondientes a la muestra con 3% en moles de Bi, conformadas con polvos cerámicos sintetizados por Pechini.

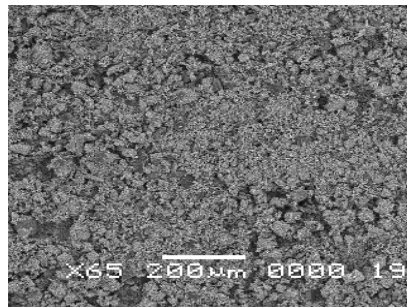




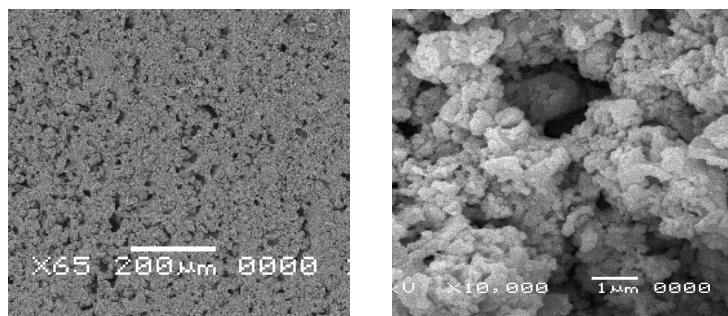
**Figura 7.3.** Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno (a) y monóxido de carbono (b), correspondientes a la muestra con 3% en moles de Sb, conformadas con polvos cerámicos sintetizados por Pechini.

## Anexo 1.2

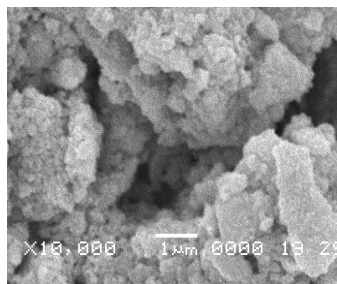
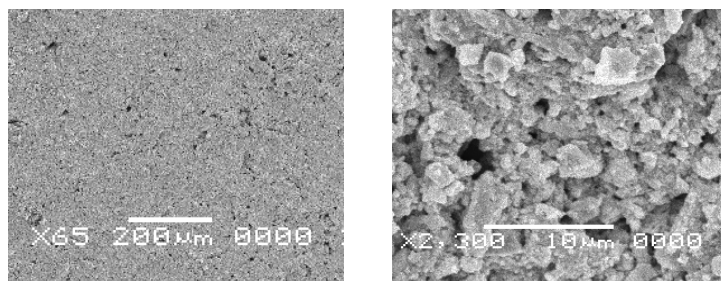
Fotografías obtenidas con Microscopia electrónica de barrido, MEB, de las películas gruesas conformadas con polvos cerámicos de los diferentes sistemas estudiados.



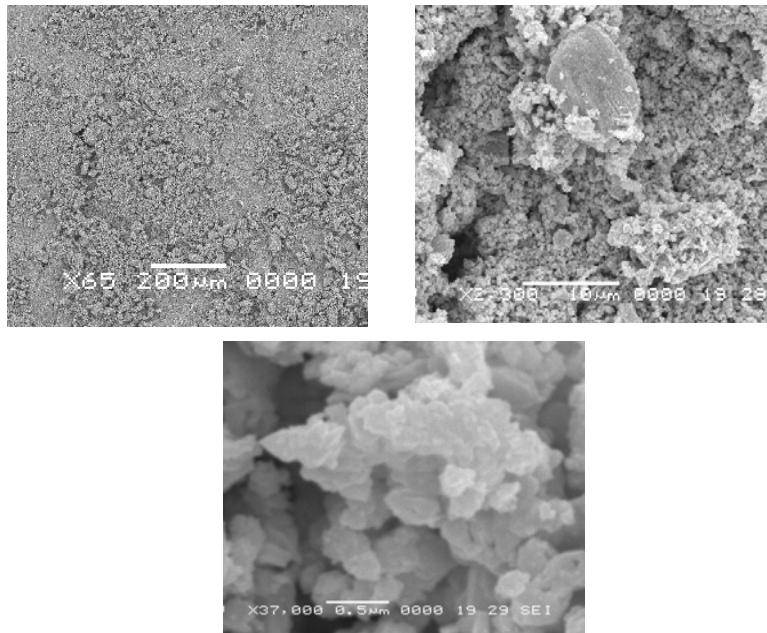
**Figura 7.4.** Fotografía obtenida con Microscopia electrónica de barrido, MEB, de la película conformada con polvos cerámicos que contenían 1% en moles de bismuto, obtenidos por el método de precipitación controlada



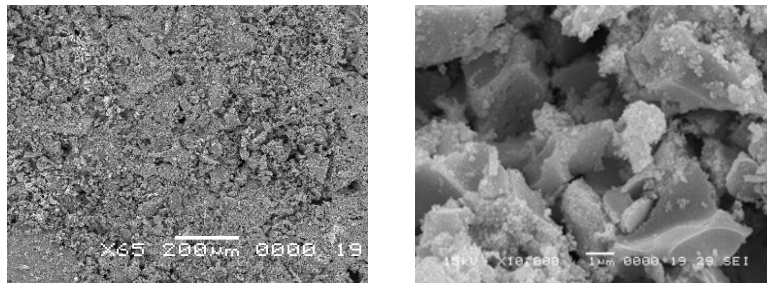
**Fotografía 7.5.** Obtenida con Microscopia electrónica de barrido, MEB, de la película conformada con polvos cerámicos de óxido de estaño sintetizados por el método de precipitación controlada.



**Fotografía 7.6.** Obtenida con Microscopia electrónica de barrido, MEB, de la película conformada con polvos cerámicos que contenían 1% en moles de bismuto, obtenidos por el método pechini.



Fotografía 7.7.obtenida con Microscopia electrónica de barrido, MEB, de la película conformada con polvos cerámicos que contenían 1% en moles de bismuto, obtenidos por el método pechini.



**Figura 7.8.** Fotografías obtenidas con Microscopia electrónica de barrido, MEB; de la película conformada con polvos cerámicos que contenían 1% en moles de antimonio obtenidos por el método pechini barra = 50μm(a), 1=μm (b) y (c).

### **ANEXO 7.3.**

Graficas de distribución de tamaño de partícula obtenidas al utilizar el método de serigrafía, para los diferentes sistemas estudiados.