

**SENSORES DE GAS OBTENIDOS DE SOLUCIONES SÓLIDAS DE
SnO₂ - TiO₂**

NATHALIE MARCELA CERÓN HURTADO

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA
EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2007**

**SENSORES DE GAS OBTENIDOS DE SOLUCIONES SÓLIDAS DE
SnO₂ - TiO₂**

NATHALIE MARCELA CERÓN HURTADO

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de
INGENIERA FÍSICA en la modalidad de trabajo de investigación**

Director Dr. JORGE ENRIQUE RODRIGUEZ PAEZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA
EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POAYÁN
2007**

Nota de aceptación:

Firma del Director
Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez

Firma del Jurado
Dr. Rubén Vargas

Firma del Jurado
Mg. Luis Fernando Echeverry

Fecha de sustentación: Popayán, Diciembre 19 de 2007

A Dios por darme el ser

A Carlos Cerón y Mónica Hurtado, mis Padres, por su apoyo

A mi Hermanita, Maria Alejandra Cerón, por su dulzura

Y a mi amor, Isaias Trujillo, por el tiempo y la paciencia

Vivir para aprender, leer para estudiar, investigar para conocer y

experimentar para descubrir...

Nathalie Marcela Cerón Hurtado

AMOR

*QUIERO SER EN TU VIDA.....
ALGO MAS QUE UN INSTANTE.....
Y ALGO MAS QUE UN AFÁN,*

*QUIERO SER EN TU VIDA...
UNA HUELLA IMBORRABLE...
UN RECUERDO CONSTANTE
Y UNA SOLA VERDAD,
SER EL LLANTO EN TUS OJOS...
Y EN TUS LABIOS LA RISA...
SER LA TIERRA Y EL CIELO...
LA VIDA Y LA MUERTE,*

*SER IGUAL QUE EN MI VIDA...
HAS VENIDO A SER TÚ.*

TE AMO

CONTENIDO

	Pág.
DEDICATORIA	<i>iv</i>
RESUMEN	27
1. JUSTIFICACIÓN	30
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	35
3. OBJETIVOS	
3.1 OBJETIVO GENERAL	37
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
4. MARCO TEÓRICO	39
4.1 SENSORES DE GAS CERÁMICOS	41
4.1.1 PARÁMETROS DE IMPORTANCIA	42
4.1.2 VENTAJAS DE LOS SENSORES DE ÓXIDO ESTÁNICO	44
4.1.3 DESVENTAJAS DE LOS SENSORES DE ÓXIDO ESTÁNICO	45
4.1.4 APLICACIONES	46
4.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LA MATERIA PRIMA	47
4.2.1 MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA	48
4.2.2 MÉTODO DE PRECURSOR POLIMÉRICO	50
4.3 CONFORMADO DE LA PELÍCULA GRUESA	52
4.4 BIBLIOGRAFIA	53

5.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	55
5.1	MATERIA PRIMA	55
5.1.1	SÍNTESIS DE LA MATERIA PRIMA	55
5.1.1.1	PRECIPITACIÓN CONTROLADA	55
5.1.1.2	PRECURSOR POLIMÉRICO (PECHINI)	58
5.1.2	TAMIZADO DEL MATERIAL EN POLVO	59
5.1.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS	60
	Difracción de Rayos X (DRX)	60
	Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	63
	Análisis Térmico (ATD/TG)	65
	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	69
	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	72
5.2	OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS	75
5.2.1	CONFORMADO DE LAS PELÍCULAS POR “SCREEN PRINTING”	75
5.2.2	CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS	76
	Microscopía Óptica (MO)	76
	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	78
	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	81
	Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)	81
5.3	MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR	83
5.3.1	RESPUESTA ELÉCTRICA	84
5.4	BIBLIOGRAFÍA	85
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
6.1	SÍNTESIS DE MATERIA PRIMA	87

6.1.1	PRECIPITACIÓN CONTROLADA PARA LOS SISTEMAS $\text{SnO}_x\text{-TiO}_2$ Y $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_x$	87
	Descripción General	87
	Comportamiento térmico de los polvos sintetizados - Resultados de ATD/TG	92
	Grupos funcionales presentes en la materia Prima - Resultados de FTIR	95
	Principales fases cristalinas en los sólidos obtenidos - Resultados de DRX	103
	Tamaño y morfología de las partículas - Resultados de MET	115
6.1.2	PRECURSOR POLIMÉRICO	121
	Descripción General	121
	Curvas de ATD/TG de los polvos sintetizados	123
	Espectros de FTIR de la materia prima	126
	Difractogramas de DRX de los sólidos obtenidos	132
	Análisis con MEB	136
	Resultados de MET	140
6.1.3	CONCLUSIONES PARCIALES	142
6.2	PELÍCULAS GRUESAS DE LOS SISTEMAS $\text{SnO}_{2-x}\text{-TiO}_2$ Y $\text{SnO}_{2-x}\text{-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_x$	143
6.2.1	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	143
	Aspectos generales de la superficie de las Películas - Resultados MO	143
	Aspectos microestructurales adicionales de las películas	147
	Caracterización nano y microestructural de las películas - Resultados de MET	154

Textura y rugosidad de las películas –	
Resultados de MFA	161
6.2.2 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	162
Respuesta Sensora	162
6.3 BIBLIOGRAFÍA	170
7. CONCLUSIONES GENERALES	173
TRABAJOS FUTUROS	177
PARTICIPACIÓN EN PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN	179
PARTICIPACIÓN EN EVENTOS	180
PUBLICACIONES	182
ESTADIAS DE INVESTIGACIÓN	184
APÉNDICES	185
AGRADECIMIENTOS	192

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1.- Niveles de toxicidad del Monóxido de Carbono.	31
Tabla 6.1.- Energías referenciales de los rayos x para los elementos presentes en la muestra con una concentración de 50% en moles de SnO ₂ y 50% en moles de TiO ₂ sintetizada por el método de precipitación controlada.	116
Tabla 6.2.- Energías referenciales de los rayos x para los elementos presentes en la película conformada con 0,75gr de polvo cerámico del sistema SnO ₂ – TiO ₂ obtenido por coprecipitación, con una composición de 50% en moles de SnO ₂ y 50% en moles de TiO ₂ , más 3 gotas de glicerol, 1 gota de polietilenglicol P.M 400, 1 gota de ácido acético y agua, depositada en un sustrato de vidrio.	156
Tabla 6.3.- Variables estadísticas del AFM	162
Tabla 6.4.- Valores de sensibilidad y tiempo de respuesta para la película conformada con polvos del sistema SnO ₂ - TiO ₂ , obtenidos por el método pechini, y glicerina.	169

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1.- Concentración de Monóxido de Carbono en la atmósfera.	32
Figura 1.2.- Protocolo de Kyoto, acuerdo sobre la reducción de emisiones de gases (meta previa entre 2008 - 2012).	33
Figura 4.1.- Esquema de etapas de un sensor de gas.	40
Figura 4.2.- Principio de funcionamiento de un sensor de gases.	41
Figura 4.3.- Esquema del método de síntesis precipitación controlada.	50
Figura 4.4.- Esquema del método de síntesis precursor polimérico.	52
Figura 5.1.- Método de precipitación controlada.	56
Figura 5.2.- Método de Precursor Polimérico.	58
Figura 5.3.- Difracción de rayos X.	61
Figura 5.4.- Microscopio Electrónico de Barrido.	71
Figura 5.5.- Películas obtenidas con screen printing utilizando los polvos cerámicos sintetizados : (a) Cara anterior mostrando los electrodos cubiertos por el recubrimiento sensor y (b) Cara posterior del sustrato mostrando la pista resistiva que actúa como calentador.	76

- Figura 5.6.-** Componentes ópticos de los diferentes microscopios, (a) Microscopio óptico (MO), (b) Microscopio Electrónico de Transmisión (MET), y (c) Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). 78
- Figura 5.7.-** Cantilever de un Microscopio de Fuerza Atómica. 82
- Figura 5.8.-** Equipo para tomar las medidas eléctricas de las películas sensoras de gas. 84
- Figura 5.9.-** Esquemático del equipo para tomar las medidas eléctricas de las películas sensoras de gas. 85
- Figura 6.1.-** Evolución del sistema SnCl_2 (0.3M) - TiO_2 - HNO_3 (0.1M) en presencia del agente precipitante NH_4OH . 88
- Figura 6.2.-** Curva de valoración potenciométrica del sistema SnCl_2 (0.3M) - TiO_2 - HNO_3 (0.1M), 89
- Figura 6.3.-** Precipitado final del sistema SnCl_2 (0.3M) - TiO_2 - HNO_3 (0.1M), obtenido por el método de precipitación controlada. 91
- Figura 6.4.-** Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra con 5% en moles de TiO_2 , sintetizada utilizando el método de precipitación controlada. 92
- Figura 6.5.-** Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra con 50% en moles de TiO_2 , sintetizada utilizando el método de precipitación controlada. 93

- Figura 6.6.-** Espectro IR correspondiente a la muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , sintetizada por el método de precipitación controlada. 95
- Figura 6.7.-** Ampliación de la zona a bajos números de onda, de los espectros IR correspondientes a muestras que contenían diferentes concentraciones de TiO_2 , sintetizadas por el método de precipitación controlada. 96
- Figura 6.8.-** Espectros FTIR correspondientes a una muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , con diferente número de lavados, sintetizada por el método de precipitación controlada. 97
- Figura 6.9.-** Espectros FTIR correspondientes a la muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , sin y con tratamiento térmico a 350°C y 1000°C . 98
- Figura 6.10.-** Superposición de los espectros IR correspondientes a la muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , tratada a 1000°C por 1, 3 y 5 horas. 100
- Figura 6.11.-** Espectro IR correspondiente a la muestra que contenía 49% en moles de TiO_2 , dopada con 1% de óxido de antimonio, sintetizada por el método de precipitación controlada. 101

- Figura 6.12.-** Superposición de los espectros IR correspondientes a muestras que contenían diferentes concentraciones de TiO_2 , con un dopaje de 1% de óxido de Antimonio, sintetizadas por el método de precipitación controlada. 102
- Figura 6.13.-** Difractogramas correspondientes a la muestra sintetizada por el método de precipitación controlada, que contenía 50% en moles de TiO_2 , con diferente número de lavados. 104
- Figura 6.14.-** Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , obtenida por el método de precipitación controlada y que fue sometida a cinco lavados con una solución de dietilamina. 106
- Figura 6.15.-** Difractograma de Rayos X del TiO_2 utilizado como precursor en el método de síntesis de precipitación controlada, sintetizado por el método de precursor polimérico, y calcinado a $600^\circ C$ por 1 hora. 107
- Figura 6.16.-** Superposición de los difractogramas de rayos X correspondientes a los precipitados sintetizados por el método de precipitación controlada y que contenían diferentes concentraciones de TiO_2 . 108
- Figura 6.17.-** Difractogramas correspondientes a la muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , sin y con tratamiento térmico a 350 y $1000^\circ C$ por 1 hora. 110

- Figura 6.18.-** Difractogramas correspondientes a la muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , tratada a 1000°C por 1, 3 y 5 horas. 111
- Figura 6.19.-** Difractograma de Rayos X de la muestra $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2 -$ Óxido de Antimonio con una concentración de 50%, 49%, y 1% respectivamente, obtenida por el método de precipitación controlada. 112
- Figura 6.20.-** Difractogramas de rayos X correspondiente a la muestra que contenía 49% en moles de TiO_2 , dopadas con 1% de óxido de antimonio, sintetizada por el método de precipitación controlada y tratada térmicamente a 1000°C por 5 horas. 113
- Figura 6.21.-** Superposición de los difractogramas de rayos X correspondientes a muestras con diferentes cantidades de TiO_2 , dopadas con 1% de óxido de Antimonio, y sintetizadas por el método de precipitación controlada. 114
- Figura 6.22.-** Fotografías obtenidas con MET de una muestra sintetizada por coprecipitación: (a) Barra de 200 nm y (b) Barra de 100 nm. El sistema $\text{SnO}_x\text{-TiO}_2$ tiene una composición 50-50. 115
- Figura 6.23.-** (a) Fotografías obtenidas con MET de una muestra con 50% en moles de SnO_2 y 50% en moles de TiO_2 , obtenida por el método de precipitación controlada y (b) los respectivos resultados de microanálisis con EDX. 117

- Figura 6.24.-** (a) Fotografía obtenida con MET de una partícula de los polvos cerámicos con concentración 50%-50%, $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, y los respectivos microanálisis de EDX, tomado en la parte superior derecha (b) y en el interior de la partícula (c). 118
- Figura 6.25.-** Difracción de electrones para el sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ con una concentración 50% en moles de TiO_2 y 50% en moles de SnO_2 . 119
- Figura 6.26.-** Fotografías obtenidas con MET de muestras, de sistemas $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{óxido de Antimonio}$ que tienen una composición 50-49-1 y 80-19-1, sintetizadas por coprecipitación sin y con tratamiento térmico a 1000°C por 5 horas, (a), (b) y (c), (d), respectivamente. 120
- Figura 6.27.-** Evolución del sistema $\text{SnO}_2 - \text{TBT}$, al someterlo a la acción de la temperatura ($T=140^\circ\text{C}$). 122
- Figura 6.28.-** Sólido final del sistema $\text{SnO}_2 - \text{TBT}$, obtenido por el método de precursor polimérico. 123
- Figura 6.29.-** Curvas de ATD/TG TG de la muestra con 5% en moles de TiO_2 , obtenida por el método de precursor polimérico. 124
- Figura 6.30.-** Curvas de ATD/TG de la muestra con 50% en moles de TiO_2 , obtenida por el método de precursor polimérico (pechini). 125
- Figura 6.31.-** Superposición de espectros IR correspondientes a muestras que contenían diferentes concentraciones de TiO_2 , y que fueron sintetizadas por el método Pechini. 127

- Figura 6.32.-** Espectros IR correspondientes a la muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , sintetizada por el método de precursor polimérico, pre-calcinada a $350^\circ C$ y tratada térmicamente a 550, 600 y $900^\circ C$. 128
- Figura 6.33.-** Espectros IR correspondientes a muestras que contenían 50% en moles de $TiOB_2$, sintetizadas por el método de precursor polimérico, que fueron tratadas térmicamente a $900^\circ C$ por 1, 3, 5 y 10 horas. 130
- Figura 6.34.-** Superposición de los espectros IR correspondientes a la muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , sintetizada por el método de precursor polimérico, tratada a $1000^\circ C$ por 1 y 5 horas. 131
- Figura 6.35.-** Superposición de los difractogramas correspondientes a la muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , sintetizada por el método de precursor polimérico, calcinada a diferentes temperaturas durante 1 hora. 132
- Figura 6.36.-** Difractogramas correspondientes a muestras que contenían diferentes concentraciones en moles de TiO_2 , sintetizadas por el método de precursor polimérico, y tratadas térmicamente a $900^\circ C$ por 1 hora. 134

Figura 6.37.- Superposición de los difractogramas de rayos X correspondientes a una muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , sintetizada por el método de precursor polimérico, y tratada a 900°C por 1, 3, 5 y 10 horas. 135

Figura 6.38.- Superposición de los difractogramas de rayos X correspondientes a una muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , sintetizada por el método de precursor polimérico, y tratada a 1000°C por 3 y 5 horas. 136

Figura 6.39.- Fotografías obtenidas con MEB de la muestra con una concentración 95% en moles de SnO_2 y 5% en moles de TiO_2 , precalcina a 350°C : (a) Vista general, (b) Vista de un agregado y (c) Vista en detalle de las partículas que conforman el aglomerado duro. 137

Figura 6.40.- Fotografías obtenidas con MEB de polvos cerámicos calcinados a 550°C , por 1 hora y media, con concentraciones de: 75% en moles de SnO_2 y 25% en moles de TiO_2 (a), (b) y (c), y 90% en moles de SnO_2 y 10% en moles de TiO_2 (d), (e) y (f). 138

Figura 6.41.- Fotografías obtenidas con MEB de la microestructura de muestras obtenidas por el método Pechini: (a) con una concentración de Sn-Ti: 5%-95% precalcina a 350°C , (b) Sn-Ti: 75%-25% calcina a 550°C , y (c) Sn-Ti: 90%-10%, calcina a 550°C . 139

Figura 6.42.- Fotografías obtenidas con MET de la microestructura de una muestra con composición SnO_2 - TiO_2 : 50 - 50, sintetizada por Pechini, precalcina a 350°C (a), y calcina a diferentes temperaturas: (b) 600°C y (c) 900°C . 141

Figura 6.43.- Fotografías obtenidas con MO de la superficie de las películas fabricadas con polvos cerámicos del sistema SnO_2 - TiO_2 : 50-50, obtenidos por Coprecipitación, sobre diferentes sustratos de vidrio: cubreobjetos (a1) PA, y (a2) PAA; vidrio (b1) PA, y (b2) PAA; y portaobjetos (c1) PA, y (c2) PAA. 144

Figura 6.44.- Fotografías obtenidas con MO de la superficie de películas conformadas con polvos cerámicos del sistema SnO_2 - TiO_2 : 50-50, obtenidos por Coprecipitación, utilizando diferentes solventes y aglomerantes: (a) PA, (b) PB, (c) PC, (d) PD, y (e) PE. 146

Figura 6.45.- Fotografías obtenidas con MEB de la película conformada utilizando la pasta PA que contiene polvos cerámicos del sistema SnO_2 - TiO_2 : 50-50, obtenidos por Coprecipitación, y tratada térmicamente a 550°C por 2 horas: (a) Vista general, (b) Agregados en la muestra y (c) Vista en detalle de los agregados presentes. 148

Figura 6.46.- Fotografías obtenidas con MEB de la película conformada utilizando la pasta PB que contiene polvos cerámicos del sistema $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$: 50 - 50, obtenidos por Coprecipitación, y tratada térmicamente a 550°C por 2 horas: (a) Vista general, (b) agregados en la muestra y (c) Vista en detalle de los agregados. 149

Figura 6.47.- Fotografías obtenidas con MEB de una película conformada utilizando la pasta PC que contiene polvos cerámicos del sistema $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$: 50-50, obtenidos por Coprecipitación, tratada térmicamente a 550°C por 2 horas: (a) Vista general, (b) agregados en la muestra y (c) Vista en detalle de los agregados presentes. 150

Figura 6.48.- Fotografías obtenidas con MEB de una película conformada utilizando la pasta PD que contenía polvos cerámicos del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$: 50-50, obtenidos por Coprecipitación y tratada térmicamente a 550°C por 2 horas: (a) Vista general, (b) agregados en la muestra y c) Vista en detalle de los agregados presentes. 151

Figura 6.49.- Fotografías obtenidas con MEB de la película conformada utilizando la pasta PE que contenía polvos cerámicos del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$: 50-50 obtenidos por Coprecipitación, y tratada térmicamente a 550°C por 2 horas: (a) Vista general, (b) agregados en la muestra y (c) Vista en detalle de los agregados presentes. 152

Figura 6.50.- Fotografías obtenidas con MEB de las películas conformadas por screen printing, con los diferentes tipos de pastas utilizadas, sobre un sustrato de vidrio, tratadas térmicamente a 550°C por 2 horas (magnificación de 2x.): (a) PA, (b) PB, (c) PC, (d) PD, y PE (e). 153

Figura 6.51.- Fotografías obtenidas con MET de la microestructura de la película fabricada con polvos cerámicos del sistema Sn-Ti: 50-50, obtenidos por Coprecipitación: (a) Barra de 500nm y (b) Barra de 100nm. 155

Figura 6.52.- Fotografías obtenidas con MET de una película detallando zonas específicas de la misma, utilizando los EDX correspondientes, empleando campo claro (a) y la umbralización de la misma, (b); los resultados de difracción de electrones realizada sobre ella se indican en (c). 158

Figura 6.53.- Fotografía obtenida con MET de la película conformada por la pasta PE con sus respectivos microanálisis de EDX. 160

Figura 6.54.- Imágenes obtenidas con MFA de la película conformada con 0,75 gr de polvo cerámico del sistema SnO₂ – TiO₂ obtenido por coprecipitación, con una composición de 50% en moles de SnO₂ y 50% en moles de TiO₂, más 3 gotas de glicerol, 1gota de polietilenglicol P.M 400, 1 gota de ácido acético y agua. 161

- Figura 6.55.-** Curvas de resistencia eléctrica en función del tiempo para una película, tratada a 500°C por 1 hora, conformada con polvo cerámico calcinado a 550°C sintetizado por el método de precursor polimérico, con concentración de Sn-Ti: 50-50, y glicerina, al exponerla a una atmósfera de oxígeno a: (a) 250°C y (b) 350°C. 164
- Figura 6.56.-** Esquema que ilustra los procesos de porción de oxígeno por la muestra y la aniquilación de las vacancias que en ella existen. 165
- Figura 6.57.-** Curvas de resistencia eléctrica en función del tiempo para una película, tratada a 500°C por 1 hora, conformada con polvo cerámico sintetizado por el método de precursor polimérico con concentración de Sn-Ti: 50-50 calcinado a 550°C, al exponerla a una atmósfera de CO a: (a) 250°C y (b) 350°C. 167
- Figura 6.58.-** Procesos que ocurren cuando la película de SnO₂-TiO₂ es expuesta a una atmósfera de CO. 168
- Figura A.1.-** Comparación entre efecto invernadero y calentamiento global. 185
- Figura B.1.-** Espectros IR correspondientes a muestras que contenían diferentes concentraciones de TiO₂, obtenida por el método de precipitación controlada. 186

- Figura B.2.-** Espectros FTIR correspondientes a la muestra que contenía 5% en moles de TiO_2 , con diferente número de lavados, obtenida por el método de precipitación controlada. 186
- Figura B.3.-** Espectros FTIR correspondientes a la muestra que contenía 20% en moles de TiO_2 , con diferente número de lavados, obtenida por el método de precipitación controlada. 187
- Figura B.4.-** Espectros FTIR correspondientes a la muestra que contenía 30% en moles de TiO_2 , con diferente número de lavados, obtenida por el método de precipitación controlada. 187
- Figura B.5.-** Espectros IR correspondientes a la muestra que contenía 5% en moles de TiO_2 , tratada a diferentes temperaturas, obtenida por el método de precursor polimérico. 188
- Figura B.6.-** Espectros IR correspondientes a la muestra que contenía 20% en moles de TiO_2 , tratada a diferentes temperaturas, obtenida por el método de precursor polimérico. 188
- Figura B.7.-** Espectros IR correspondientes a la muestra que contenía 30% en moles de TiO_2 , tratada a diferentes temperaturas, obtenida por el método de precursor polimérico. 189
- Figura B.8.-** Superposición de los difractogramas correspondientes a la muestra que contenía 30% en moles de TiO_2 , obtenida por el método de precipitación controlada, con diferente número de lavados. 190

Figura B.9.- Superposición de los difractogramas correspondientes a la muestra que contenía 20% en moles de TiO_2 , obtenida por el método de precursor polimérico y calcinada a diferentes temperaturas. 191

Figura B.10.- Superposición de los difractogramas correspondientes a la muestra que contenía 30% en moles de TiO_2 , obtenida por el método de precursor polimérico y calcinada a diferentes temperaturas. 191

GLOSARIO

Absorción: es la captación de una especie por otra o la o interpenetración de dos especies.

Adsorción: hace referencia a la adhesión de moléculas de gases o líquidos a la superficie de sólidos porosos. La adsorción es un fenómeno de superficie.

Agregados: Aglomerados duros.

Calentamiento Global: Incremento de la temperatura media de la atmósfera debido a la actividad humana. Apéndice A, figura 1.

Conductividad eléctrica: capacidad de conducir la corriente eléctrica cuando se aplica una diferencia de potencial, es una de las propiedades físicas más importantes.

Disnea: Falta de aire.

Dopaje: método para obtener electrones para el transporte de electricidad que consiste en añadir impurezas al semiconductor.

Efecto Invernadero: Es un fenómeno natural por el cual la Tierra retiene parte de la energía solar que atraviesa la atmósfera. Este fenómeno permite la existencia de vida. Apéndice A, figura A.1.

Gases efecto invernadero: Son gases que mantienen la temperatura de la tierra en su valor correcto para la preservación de la vida. Estos gases son: dióxido de carbono, CO_2 , metano, CH_4 , ozono, O_3 , y los Halocarbonos tales como: clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) e Hidrofluorocarbonos (HFCs).

Hemoglobina: pigmento especial que predomina en la sangre cuya función es el transporte de oxígeno. Participa en el proceso por el que la sangre lleva los nutrientes necesarios hasta las células del organismo y conduce sus productos de desecho hasta los órganos excretores. También transporta el oxígeno desde los pulmones, donde la sangre lo capta, hasta los tejidos del cuerpo.

Hipoxia: disminución de la oxigenación de la sangre

Sorción: Proceso de adsorción y absorción.



RESUMEN

Se utilizaron dos métodos de síntesis, precipitación controlada y precursor polimérico, para obtener polvos cerámicos con tamaño (nanopartículas) y forma de partícula determinado de los sistemas $\text{SnO}_{2-x}\text{-TiO}_2$ y $\text{SnO}_{2-x}\text{-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_x$. Además se determinó el efecto de estos parámetros sobre las características finales del sensor. Se introdujo una etapa de tamizado de la materia prima para eliminar los aglomerados macroscópicos presentes en el polvo cerámico y favorecer el tamaño pequeño de las partículas y por tanto la reactividad del polvo cerámico sintetizado.

Para caracterizar la materia prima se utilizaron una serie de técnicas tales como Difracción de Rayos X (DRX), con la que se identificaron las fases cristalinas presentes como la Romarchita (SnO), Casiterita (SnO_2), oxihidróxido de estaño ($\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$), TiO_2 tipo Rutilo y Anatasa, entre otras, Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Térmico Gravitacional (ATG), con el que se determinó que después de los 450°C existen variaciones importantes en el comportamiento de las muestras puesto que ocurren procesos de oxidación, transformación de fase y combustión de parte orgánica, esta

última para muestras sintetizadas por el método de precursor polimérico, Espectroscopia Infrarroja (FTIR – Fourier Transform Infra-Red), con la que se determinó la existencia de enlaces Sn-O-Sn, Sn-OH, Sn-O-Ti, y Ti-O a los cuales se les prestó mayor atención ya que son los que identifican el sistema, Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), con la que se observó tamaño de partícula de ~ 20 nm, y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con la cual se fotografiaron agregados de 50µm con evidencia de procesos de sinterización y se determinó una morfología arbitraria en las muestra obtenidas por Pechini.

Por último, se obtuvieron películas gruesas por el método de “screen printing” depositando una tinta, conformada previamente con el polvo cerámico sintetizado y una solución de polietilenglicol, agua, ácido acético y glicerina, sobre un sustrato de vidrio. La película obtenida se caracterizó utilizando Microscopía Óptica, para los aspectos generales de naturaleza macroscópica, con la cual se definió el tipo de tinta que representaba mayor cubrimiento y adherencia al sustrato, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con la que se determinó la textura y la existencia o no de soporte cerámico poroso, Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), con la que se analizaron partículas oscuras nanométricas, de ~50nm, que por medio de EDX se encontró que contenían Sn en un 100% y que sus alrededores Ti en el mismo porcentaje, por último Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), en la

que se observó tamaño de grano de $\sim 17\text{nm}$ y alta porosidad tal como lo indican los valores siguientes: *Máximo* de $0,897\mu\text{m}$ y *Mínimo* de $-1,146\mu\text{m}$. La capacidad sensora de las películas se determinó midiendo la variación de su resistencia eléctrica, en función de la temperatura y el tiempo, cuando son expuestas a atmósferas circundantes de oxígeno (O_2) y monóxido de carbono (CO), con tiempos de repuesta entre 82 y 219s.



JUSTIFICACIÓN

Cada año un gran número de personas pierde la vida accidentalmente debido al envenenamiento con monóxido de carbono (CO), coloquialmente llamado “gas del sueño”. Así que, desde el punto de vista epidemiológico se destaca la gran frecuencia de intoxicaciones por CO. Este gas, se caracteriza por, ser incoloro, inodoro, por lo cual no es percibido por los órganos de los sentidos, inflamable y altamente tóxico. Puede causar la muerte cuando se respira en niveles elevados. Es más liviano que el aire y penetra el organismo por vía respiratoria. Las fuentes donde se encuentra este gas son: gas de cañería, calefacción a combustión, cocinas, calentadores de agua, motores de automóviles, etc. Es el producto final de la combustión incompleta de productos que contienen carbono en su composición química.

Una de las características más interesantes es que se combina con la hemoglobina con mucha mayor afinidad que el oxígeno (O₂). La combinación del monóxido de carbono con la hemoglobina es 200 veces más afín que la combinación del oxígeno con ella, además con concentraciones de tan solo 0,1% (presión parcial de CO de 0,5 mmhg) el monóxido de carbono se

combina con la mitad de las moléculas de hemoglobina. De esta forma la capacidad de la sangre para transportar oxígeno se reduce a la mitad. El aumento en la sangre de las concentraciones de monóxido de carbono provoca hipoxia que se puede manifestar por disnea, vómitos, repercusiones neurológicas como somnolencia, estupor y hasta coma.

Tabla 1.1.- Niveles de toxicidad del Monóxido de Carbono.

NIVEL (ppm)	EFFECTO FISIOLÓGICO
200 por 3 horas ó 600 por 1 hora	Dolor de cabeza
500 por 1 hora ó 1 000 por 30 minutos	Mareos, zumbido de oídos, náuseas, palpitaciones, embotamiento
1 500 por una hora	Sumamente peligroso para la vida
4 000	Colapso, inconsciencia, muerte

Además de las repercusiones directas en la salud humana, el monóxido de carbono es un precursor del ozono a nivel de la superficie y del smog, así que la medición global de este gas proporciona una buena indicación del nivel de la salud de la atmósfera. Se estima que un 50% de la producción de este contaminante se debe a fenómenos naturales, en tanto que el resto se produce como consecuencia de la actividad humana.

Actualmente La franja de colores rojo, naranja y amarillo que atraviesa Sudamérica, Africa y el Océano Atlántico, en la imagen de la figura 1.1, señala los elevados niveles de monóxido de carbono en la atmósfera, según

datos registrados en septiembre de 2005 por el sensor AIRS del satélite Aqua y puestos a disposición del público recientemente por la NASA.

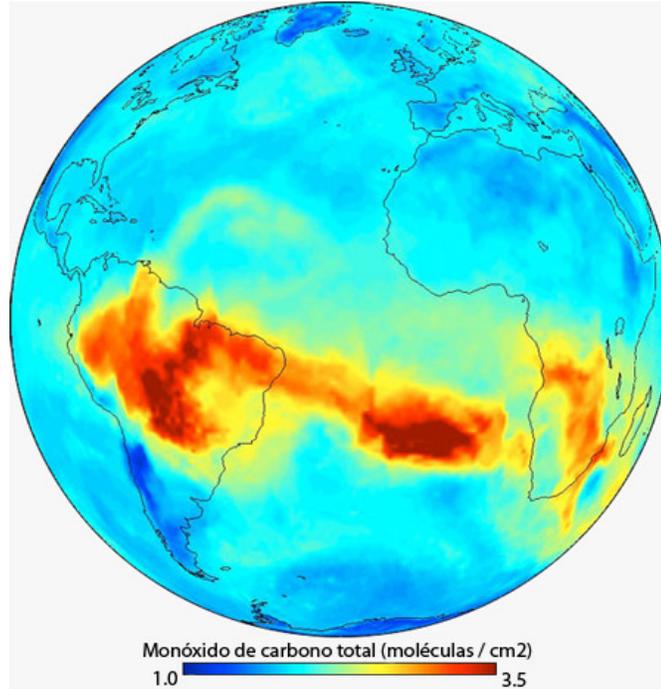


Figura 1.1.- Concentración de Monóxido de Carbono en la atmósfera.

Otro de los sucesos importantes es su combinación con el oxígeno atmosférico que genera el dióxido de carbono lo que da lugar al efecto invernadero. Las reacciones se dan a altas temperaturas, y son las que se muestran a continuación:



Las regulaciones para las emisiones de gases al medio ambiente van surgiendo cada día. El cuerpo multigubernamental y científico encargado de

este tema a nivel global es el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés de *Inter-Governmental Panel on Climate Change*) dependiente de la ONU. Una de las consecuencias más notables de su trabajo es el **Protocolo de Kyoto** [1], figura 1.2, que promueve una reducción de emisiones contaminantes, principalmente gases efecto invernadero, por parte de los países industrializados.

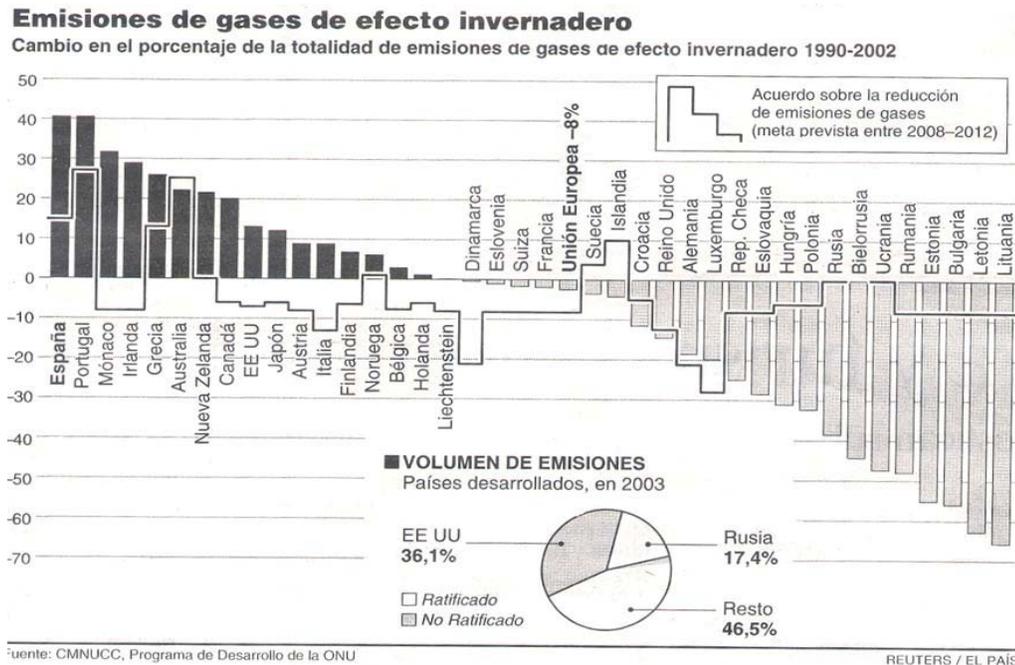


Figura 1.2.- Protocolo de Kyoto, acuerdo sobre la reducción de emisiones de gases (meta previa entre 2008 - 2012).

El creciente interés en conocer y preservar el medio ambiente, debido al fenómeno de calentamiento global, han llevado a investigar sobre la reducción de la polución por parte de varios fabricantes de automóviles e institutos de investigación [2], entre otros, debido a que por las actividades que realizamos los humanos lanzamos cerca de 22.000 millones de

toneladas de dióxido de carbono (correspondientes a 6.000 millones de toneladas de carbón puro) a la atmósfera terrestre cada año. Por la preocupación de aportar algo al problema de detección de gases contaminantes nació este proyecto.

Los sensores semiconductores son los dispositivos que más frecuentemente se utilizan para detectar gases. Con el objetivo de conocer más sobre los parámetros importantes de estos materiales, principalmente la selectividad y la sensibilidad, surgió esta propuesta de trabajo, que tuvo como objetivo central estudiar el sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, sin y dopado con antimonio, variando los porcentajes de cada elemento en dicho sistema, y posteriormente se determinó el comportamiento de estos dispositivos frente a la presencia de gases como oxígeno y monóxido de carbono (CO).



PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Con el fin de optimizar la detección de gases, por parte de un sensor, es necesario considerar su selectividad y sensibilidad, ya que estos son dos parámetros importantes a tener en cuenta en el comportamiento de dichos dispositivos. Actualmente, los fabricantes de sensores en el mundo trabajan en la optimización de estas características, existiendo siempre la posibilidad de mejorarlas.

Concretamente, en este trabajo de grado se buscó afectar favorablemente los parámetros anteriormente mencionados determinando la composición más apropiada del sistema, el efecto del método de síntesis y el procesamiento cerámico sobre el comportamiento de dicho sistema [3].

Específicamente, para la obtención de la materia prima, se utilizaron dos métodos de síntesis, precipitación controlada y precursor polimérico, que permitieron controlar el tamaño de partícula, la pureza y la composición de los polvos cerámicos.

Por otro lado, también se consideró que el comportamiento de estos dispositivos, además de ser afectado por factores como el tamaño de partícula, depende de la porosidad del material, las fases presentes y el tamaño de grano que se definen durante el proceso de conformado del material (sinterización en este caso).

Considerando lo anterior surgieron una serie de inquietudes como las siguientes: ¿Cómo afecta el método de síntesis el comportamiento del sensor?, ¿Cuáles son las condiciones óptimas para su procesamiento cerámico, como temperatura de sinterización y tiempo del tratamiento térmico?, ¿Cuál es la temperatura más adecuada de trabajo del sensor?. Estas fueron algunas de las preguntas que se abordaron, de manera sistemática, utilizando la metodología propuesta en el presente trabajo de grado.



OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Conformar el elemento activo de los sensores de gas, a través del método cerámico convencional, utilizando polvos cerámicos del sistema SnO_2 - TiO_2 , sin y dopados con antimonio, sintetizados por rutas químicas.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

3.2.1 Sintetizar materia prima, para conformar sensores de gas, utilizando los métodos de precipitación controlada y precursor polimérico, determinando el porcentaje óptimo de titanio (Ti), y antimonio (Sb) presentes en la solución sólida tal que el sistema exhiba un buen comportamiento sensor.

- 3.2.2** Caracterizar los polvos cerámico obtenidos utilizando Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Térmico Diferencial (ATD), Análisis Térmico Gravitacional (ATG), espectroscopia infrarroja (FTIR), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- 3.2.3** Determinar las condiciones óptimas para conformar películas gruesas utilizando los polvos cerámicos sintetizados.
- 3.2.4** Caracterizar eléctricamente las películas gruesas conformadas registrando las curvas de resistencia eléctrica en función del tiempo, en una atmósfera de oxígeno o monóxido de carbono (CO) a ciertos valores de temperatura, para determinar las propiedades del sistema como sensor.
- 3.2.5** Caracterizar micro-estructuralmente las películas gruesas utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).



MARCO TEÓRICO

Antes de comenzar a enunciar algunos aspectos generales de los sensores de gas es necesario definir unos conceptos básicos.

Un '*transductor*' es un dispositivo que convierte una forma de energía en otra, mientras que un '*sensor*' es una forma de transductor que convierte una variable física o química en una cantidad eléctrica con propósitos de medida [3]. El sensor consta de dos partes principales:

- *Un elemento sensible*, o activo, cuyas propiedades físicas o químicas cambian al estar en presencia de aquello que se desea detectar.
- *Un elemento transductor* que convierte los cambios en las propiedades del elemento activo en una señal eléctrica.

El sensor puede, en ciertos casos, contar con una membrana selectiva que impide el paso de materia o radiación indeseable que modificaría la confiabilidad sensora del dispositivo.

Los sensores suelen poseer alta sensibilidad, es decir, que pueden llegar a detectar niveles muy bajos de la especie en cuestión, dependiendo de la

aplicación específica. Los sensores son generalmente de bajo costo, con capacidad de miniaturización, y tienen la posibilidad de diseñarse especialmente para cada aplicación.

Cuando se desean determinar concentraciones de un gas especial, la principal desventaja de los sensores es que son inespecíficos; la señal de salida no puede asignarse unívocamente a una especie determinada. En particular, un sensor químico, que incluye el sensor de gas de óxido estánico, es diseñado para determinar la composición y la concentración de la especie química pertinente a través de la variación de una característica eléctrica, por ejemplo la conductividad [3].

Aquellos sensores que reaccionan a la presencia, o concentración, de un gas son denominados sensores de gas. La propiedad característica de los sensores de gas es que presentan conductividad eléctrica baja, condición conveniente para determinar la presencia del gas puesto que su valor es inequívoco y fácil de medir [3]. En la figura 4.1 se esquematiza un sensor de gas indicando las etapas de procesamiento de la señal.

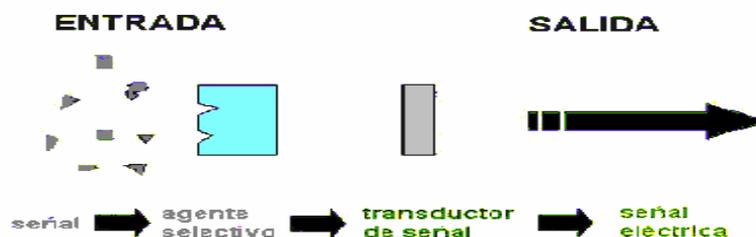


Figura 4.1.- Esquema de etapas de un sensor de gas

4.1 SENSORES CERÁMICOS

La propiedad característica de los sensores de gas, utilizada para la detección del gas, es la medida de la conductividad eléctrica [4]. El principio general de funcionamiento de los sensores de gas es como sigue: el material cerámico, después del sinterizado, tiene una densidad baja debido a la formación de grano fino ($\bar{d} < 1\mu m$), condición necesaria para que el área de la superficie de contacto con los gases sea lo más grande posible. Cuando el sensor se pone en contacto con el aire, el oxígeno adsorbido aumenta la resistencia del dispositivo debido a que toma electrones del sistema [4]. El comportamiento inverso se presenta cuando el entorno del sensor contiene un gas reductor, el cual genera vacancias de oxígeno y por lo tanto un incremento en la conductividad eléctrica del dispositivo. Este comportamiento está ilustrado en la figura 4.2.

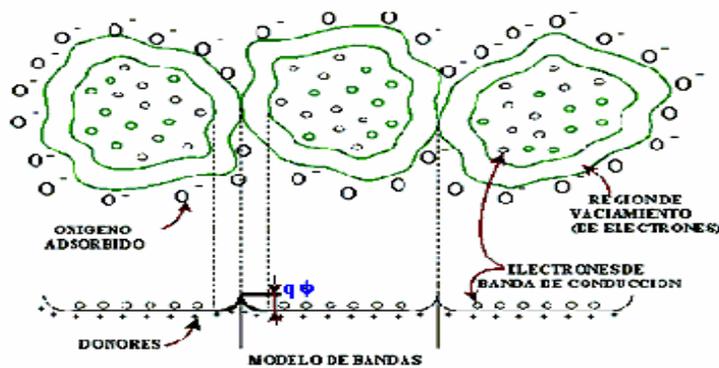


Figura 4.2.- Principio de funcionamiento de un sensor de gases

Cuando el sensor se pone en contacto con el aire, el oxígeno que es adsorbido pasa de su forma molecular a su forma atómica, luego de esto

cada uno de ellos toma un electrón de la banda de conducción y entran a aniquilar vacancias, aumentando así la resistencia, debido a la disminución de portadores en el sistema y al aumento en el tamaño de la barrera de potencial. El comportamiento inverso se presenta en presencia de un gas reductor el cual genera vacancias de oxígeno, puesto que este gas saca oxígenos del sistema, y por lo tanto un incremento en la conductividad eléctrica del sensor debido al aumento en el número de portadores de carga y a la disminución en el tamaño de las barreras de potencial, que son consecuencia de la formación de cuellos en el material. Los comportamientos descritos anteriormente pueden ser seguidos en la figura 4.2

4.1.1 PARÁMETROS DE IMPORTANCIA

En el comportamiento de un sensor existen varias características que son importantes considerar en el momento de optimizar su funcionalidad, entre ellas se destacan:

- **Sensibilidad:** Es la capacidad de respuesta del material a muy pequeñas excitaciones o estímulos. Es uno de los dos parámetros más difícil de controlar. La sensibilidad en un sensor de gas debe ser alta pero debe estar por debajo de un cierto nivel para evitar falsas alarmas [3].
- **La selectividad** de un sensor de gas es la habilidad que presenta el material de reaccionar a la presencia o al cambio de concentración de

uno o más gases seleccionados. Este es uno de los parámetros más importantes del dispositivo y al mismo tiempo el que presenta más dificultades de control durante la fabricación del mismo. Cuando la selectividad es alta el sensor puede detectar el gas sin mayor problema y accionar la alarma en caso contrario, si es baja, el sensor no podría reaccionar a un peligro real [3,4].

- **Reproducibilidad en la lectura:** Cada unidad debe indicar el mismo valor de señal eléctrica y ser igual después de varios ciclos subsecuentes de interrupciones on/off [3].
- **Lectura estable durante la operación:** Condición de gran importancia cuando el sensor opera a menudo, de manera intermitente, durante varios años [3].
- **Rápida respuesta:** Típicamente, menos de 10 s. [3].
- **Tamaño pequeño**
- **Seguridad de funcionamiento:** Esta debe ser la propiedad de mayor importancia cuando se opera el dispositivo en presencia de gases inflamables o explosivos [3].
- **Bajo consumo de potencia:** normalmente entre 0.5 a 1.0 W [3].
- **Bajo costo**
- **Preferentemente que se presente una variación lineal de la conductividad** para que los circuitos electrónicos anexos necesarios puedan ser simples.

4.1.2 VENTAJAS DE LOS SENSORES DE GASES DE ÓXIDO ESTÁNICO

En la medida en que el mercado de los sensores de gas es interesante, las ventajas del sensor con base en óxido estánico pueden listarse como sigue [3]:

- ✓ *Una larga vida de operación y un razonable parámetro de estabilidad.*
Implica que el óxido estánico, como la mayoría los óxidos metálicos, es químicamente estable en atmósferas normales, aunque contaminadas, y que son oxidantes.
- ✓ *Alta fiabilidad, en parte debido a que la electrónica asociada es simple, lo que conlleva a un error de proporción baja.* Esto evita la presencia de partes movibles, electrónica compleja, o goteo de líquido como sucede en las celdas electroquímicas.
- ✓ *Buena resistencia a gases corrosivos,* lo que implica que incluso para concentraciones extremas el sensor se recupere favorablemente en la mayoría de los casos.
- ✓ *Construcción robusta y buena resistencia mecánica.*
- ✓ *Cualquier tendencia a largo plazo puede generar un aumento en la sensibilidad,* contribuyendo a las características de seguridad.
- ✓ *Inherentemente está el bajo costo (incluyendo la electrónica), es pequeño y fácil de manejar.*

- ✓ *El mantenimiento que se le debe realizar no es complejo, en otras palabras sencillo.*
- ✓ *Los sensores de gas tienen una buena proyección hacia el futuro.*
- ✓ Considerando la tecnología de la que nos valemos es posible establecer comunicación entre el computador y el sistema físico (sensor). Por tanto, el software sería favorable puesto que se tendría una respuesta rápida y confiable, donde el sensor desempeñaría su papel en el lazo de control.

4.1.3 DESVENTAJAS DE LOS SENSORES DE GASES DE ÓXIDO ESTÁNICO

Las cinco características del sensor de gases de óxido estánico que se consideran como desventajas [3] son los siguientes:

- ✦ *Falta de selectividad, quizás la más preocupante.*
- ✦ *Poca reproducibilidad del funcionamiento de unidad-a-unidad, es decir, grandes parámetros de tolerancia.*
- ✦ *Alta dependencia del comportamiento del sensor a temperatura ambiente y con la humedad.*
- ✦ *Demora en la estabilización del dispositivo después de haber sido energizado.*

- ✦ *Gran consumo de potencia* al compararlo con las células electroquímicas o con los detectores de humo de tipo ionización, por ejemplo.

4.1.4 APLICACIONES

Los sensores cerámicos de gases se utilizan en muchos campos de la ciencia e ingeniería, como por ejemplo [4]:

- ✓ En los electrodomésticos como sensor instalado en hornos microondas, como sensor de fuego o en la detección del flujo inusual de gas domiciliario.
- ✓ Medidas del volumen de gases inflamables o venenosos en atmósferas aéreas o de otro tipo.
- ✓ Alarmas instaladas en minas y fábricas.
- ✓ Examen de descarga de gases midiendo los volúmenes de gases contaminantes, como CO y óxidos de nitrógeno.
- ✓ Medidas de la razón combustible/aire en motores con el fin de controlar la mezcla de combustible y hacer más eficiente la combustión.
- ✓ Control de gas en los automóviles.
- ✓ Detección de la presencia de gases nocivos en ambientes cerrados o abiertos.

- ✓ Determinación de olores y compuestos volátiles.
- ✓ Monitoreo del medio ambiente.
- ✓ Detección de vapores de alcoholes.
- ✓ Seguridad y toxicología.
- ✓ Control de procesos industriales.
- ✓ Detección de materiales peligrosos, entre muchas más.

4.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LA MATERIA PRIMA

El elemento activo del sensor cerámicos de gases es fabricado por sinterización de polvos de óxido estánico y los métodos de preparación de estos polvos afectan notablemente el grado de cristalinidad, el tamaño del cristal, la densidad de defectos en la red, el área superficial de la red y la superficie de la estructura. El método de síntesis determina las características y el desempeño eventual de un sensor de gases.

De acuerdo con el protocolo establecido por Figaro Engineering Inc. [3], el óxido estánico puede ser preparado disolviendo estaño en un ácido de alta pureza, seguido por la adición de una solución alcalina para precipitar el hidróxido de estaño, que es finalmente calcinado para obtener el óxido de estaño.

Otro método de preparación, también descrito por Figaro Engineering Inc., involucra la adición del 28 % de solución amoniacal al 85 % de solución de cloruro de estaño. Para obtener el precipitado de hidróxido de estaño, se separa el sólido en suspensión por decantación y se seca a 200°C, por cuatro horas; luego el polvo es tratado térmicamente en un horno eléctrico por una hora a 450°C, así se obtiene el óxido estánico.

Actualmente se utilizan otros métodos, a nivel industrial, algunos de los cuales son modificaciones de los anteriores, y con los cuales se obtienen los polvos cerámicos de SnO₂, estos son:

4.2.1 MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA [5]

El método de precipitación controlada (MPC) es un proceso químico donde se favorece la precipitación de un sólido en el seno de un líquido a partir de soluciones aparentemente homogéneas. Una de las etapas del proceso es el lavado del precipitado utilizando un solvente adecuado para favorecer la recristalización y modificar el tamaño y morfología de las partículas sólidas del sistema. Este método se desarrolla con el fin de obtener partículas con un tamaño adecuado y diseño morfológico, garantizando además la reproducibilidad del proceso. Además permite el control de las características indicadas del sólido a través de los procesos de nucleación y crecimiento. Es uno de los procesos de síntesis que presenta más posibilidades de

implementación industrial para la síntesis de polvos, si se logran optimizar algunos aspectos del mismo. Aunque actualmente se sigue trabajando en la determinación de los principales fenómenos físico-químicos que gobiernan el desarrollo del MPC, se pueden definir tres etapas importantes del proceso. En la primera se forman compuestos intermedios metaestables del catión, cuyo óxido se quiere obtener, mediante la adición de una base (hidróxido de amonio principalmente) a una disolución del precursor. Normalmente se utilizan como precursores sales del tipo nitrato, sulfato, cloruro, carbonato, acetato, entre otros, y compuestos orgánicos como alcóxidos y oxalatos, principalmente. En la segunda etapa, a través de los procesos de lavado, filtrado y redispersión en agua, etanol, u otro solvente adecuado, se produce la liberación del catión de interés y se puede favorecer la recristalización del sólido, modificación del tamaño y morfología de las partículas, entre otros procesos, conduciendo a transformaciones de fase de los compuestos intermedios y/o a la recristalización dando origen a nuevas fases. La tercera etapa involucra los tratamientos térmicos a los que se deben someter los polvos cerámicos sintetizados para la obtención del producto deseado. En la figura 4.3 se indica un esquema general del método de precipitación controlada.

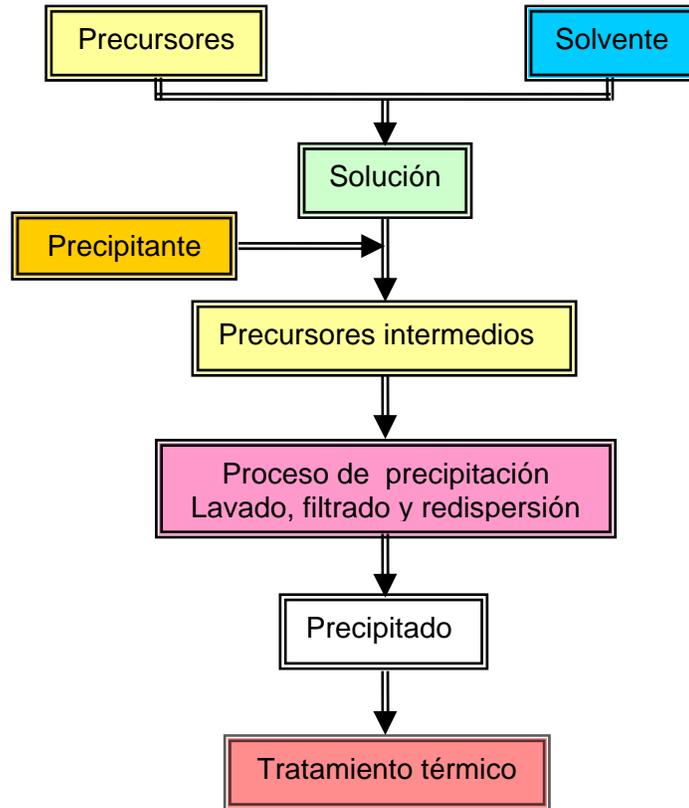


Figura 4.3.- Esquema del método de síntesis precipitación controlada

4.2.2 MÉTODO DE PRECURSOR POLIMÉRICO [5,6]

En el método de precursor polimérico (Pechini) se favorecen las reacciones de poli-esterificación que llevan a la formación de una resina viscosa, la cual es tratada térmicamente para obtener un sólido. A temperatura ambiente, se macera el sólido precalcinado, obteniéndose así los polvos cerámicos que posteriormente son tratados térmicamente para obtener los óxidos de interés para la conformación del material activo del sensor.

Para obtener un sistema más homogéneo, y con mejor distribución de dopantes, se utiliza el método de precursor polimérico. En este, se favorece inicialmente la formación de los citratos de los cationes de interés y la posterior poliesterificación del sistema. Para ello se utilizan el etilenglicol, el ácido cítrico y los precursores de los cationes de interés, que para el presente trabajo de grado son estaño y titanio.

Con este método de síntesis se superan los problemas de segregación o precipitación en la solución, debido a que los cationes se fijan a la resina, permitiendo tener un mayor control de la estequiometría del compuesto que se desea obtener. Por lo anterior, se pueden sinterizar óxidos mixtos multicomponentes con las siguientes características: alta pureza como la de los materiales de partida, homogeneidad a escala atómica y tamaño de partícula muy pequeño, del orden de cientos de Å. En la figura 4.4 se indica un esquema general del método de precursor polimérico (Pechini).

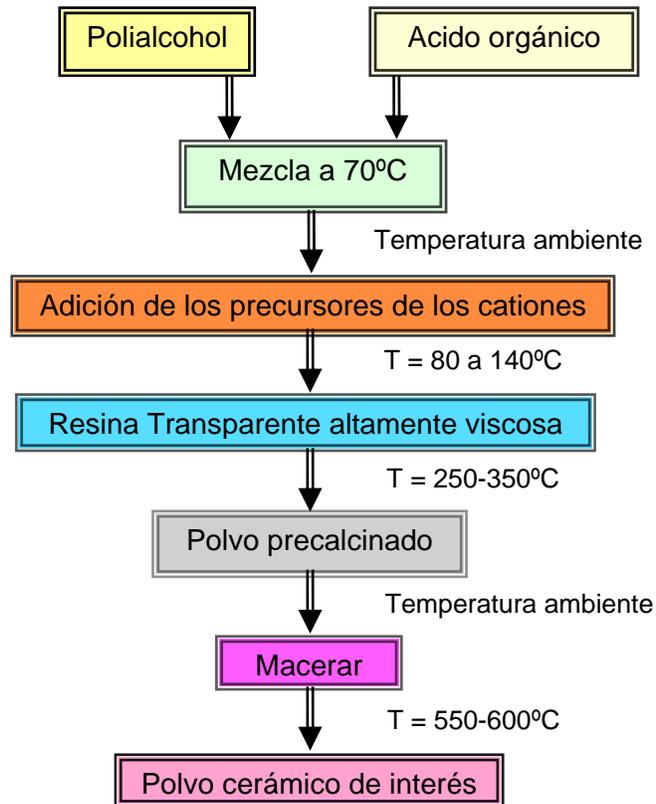


Figura 4.4.- Esquema del método de síntesis Precursor Polimérico

Actualmente se utilizan otros métodos de síntesis, a nivel de laboratorio, para obtener polvos cerámicos de óxido de estaño, entre ellos se destacan: el método sol-gel, hidrotermal, combustión y mecano-química [7,8].

4.3 CONFORMADO DE LA PELÍCULA GRUESA

Normalmente los sensores de gases se fabrican más como película que como material en "Bulk" dada la versatilidad que presenta la primera. La película se puede obtener por métodos físicos (PVD – Physical Vapor

Deposition), por ejemplo el de sputtering RF que es el más empleado, o mediante métodos químicos convencionales tales como, sol-gel [9], inmersión (“dip coating”), centrifugado (“spin coating”), precursor polimérico, utilizando procesos similares a los enunciados para sol-gel, o por “screen printing”; que fue la técnica utilizada en este trabajo. En este método químico con el polvo cerámico obtenido se forma una pasta mezclando el sólido con glicerina. La pasta se deposita sobre un sustrato, al que previamente se le han colocado electrodos, con el fin de obtener una película gruesa. Dicha película se trata térmicamente en el horno para densificarla parcialmente. Además de determinar las condiciones óptimas para la deposición de la película es necesario determinar el efecto del sustrato y para ello se utilizan diferentes sustratos cerámicos (alúmina, zafira, SrTiO₃, entre otros).

4.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] <http://www.doc.mmu.ac.uk/>
- [2] FRANCIOSO, L., PRESICCE, D.S., EPIFANI, M., SICILIANO, P. y FICARELLA, A. “Response evaluation of TiO₂ sensor to flue gas on spark ignition engine and in controlled environment”. Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 107, Issue 2, 29 June 2005, Pages 563-571.
- [3] IHOKURA, Kousuke. WATSON, Joseph. “The Stannic Oxide Gas Sensor, Principles and Applications”. CRC press. United States of America 1994.

- [4] HOZER, Lesek. "Semiconductor ceramics, Grain Boundary Effects". Ellis Horwood Limited. Warszawa, Poland 1994. Chapter 6.
- [5] AHUMADA DAZA, Lina María. "Síntesis y caracterización de silicatos de calcio utilizando como precursor de sílice la cascarilla de arroz". Popayán, 2005. Trabajo de grado (Química). Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación. Departamento de química.
- [6] ÁVILA VANEGAS, Humar A. "Síntesis y caracterización de polvos cerámicos del sistema Zn-Pr-Co obtenidos a través de los métodos coprecipitación y precursor polimérico". Popayán, 2004. Trabajo de grado (Químico). Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación. Departamento de química.
- [7] C. Ararat, J.A. Varela, J. E. Rodríguez. "Uso de métodos químicos para la obtención de polvos cerámicos del sistema $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ ". Bol. Soc. Esp. ceram, Vol. 44, pp. 215-222, Apr. 2005.
- [8] C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, San Diego, C.A. 1990.



PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1 MATERIA PRIMA

5.1.1 OBTENCIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS

Los polvos cerámicos fueron obtenidos utilizando métodos de síntesis comúnmente empleados en el laboratorio del Grupo CYTEMAC, como son el de precipitación controlada y precursor polimérico.

5.1.1.1 PRECIPITACION CONTROLADA

En este método se tomaron como variables a estudiar, la concentración de las sales iniciales, la naturaleza de los precursores, el PH, y la temperatura.

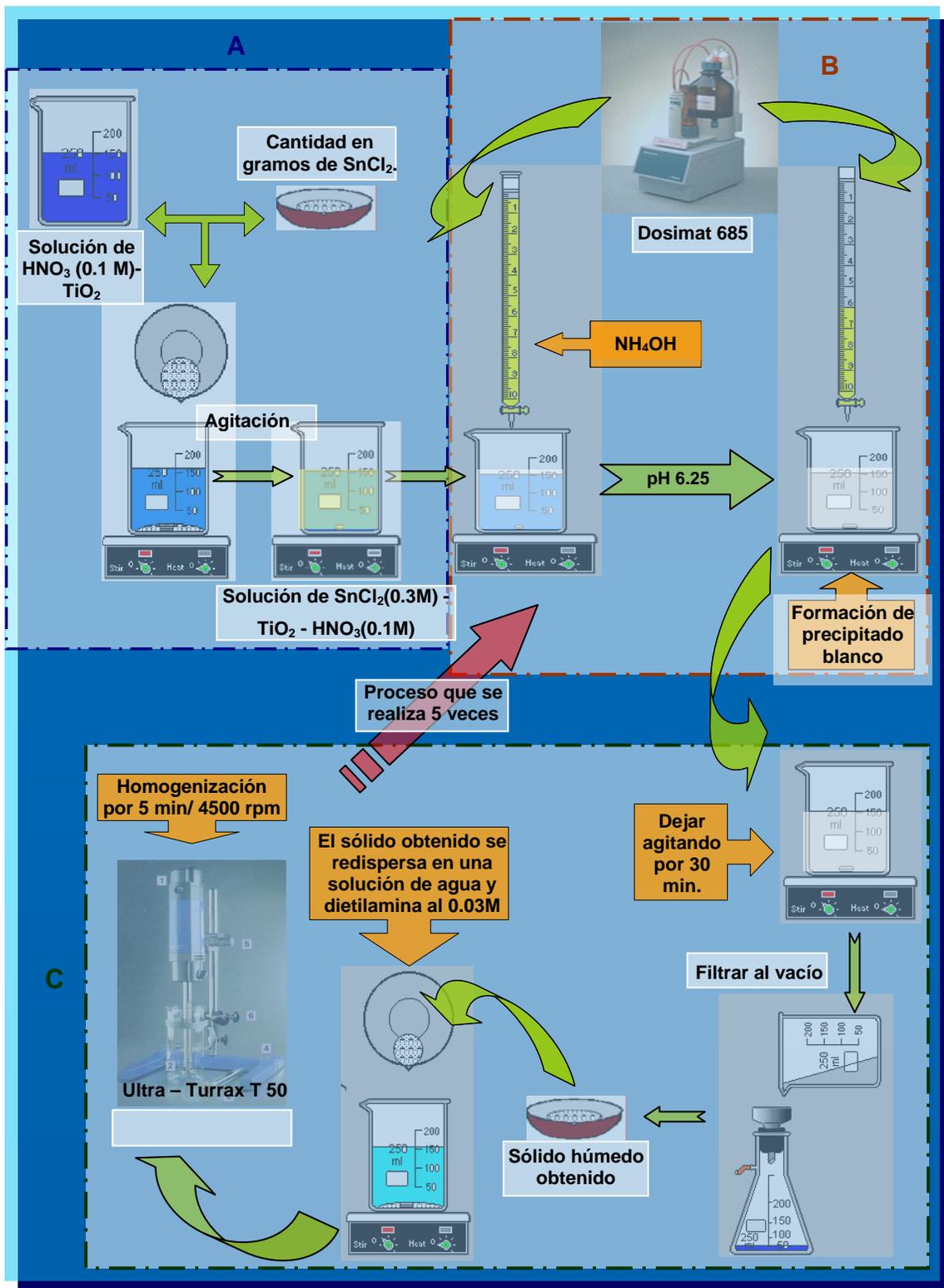


Figura 5.1.- Método de precipitación controlada.

En este método se conformaron separadamente dos suspensiones: una de dióxido de titanio (figura 5.1 parte **A**), obtenido por el método Pechini, en agua acidulada (posteriormente se adicionó una cierta cantidad del precursor de estaño) y otra de antimonio (Acetato de antimonio - Aldrich 99.99%) en una solución de ácido cítrico (Mallinckrodt) y etilenglicol (Mallinckrodt 99,5%) que fue adicionada al sistema SnO-TiO₂. Las suspensiones que se conformaron de los sistemas de estaño-titanio y estaño-titanio-antimonio, con base en las curvas de valoración [6,8], se mezclaron, se llevaron al pH de interés y se redispersaron independientemente, tal como se observa en la figura 5.1 parte **B**. Posteriormente, la mezcla redispersada de estaño-titanio, se dejó envejecer un día y se filtró al siguiente; el precipitado obtenido se volvió a redispersar en una solución acuosa con 0.03 M de dietilamina (Aldrich 98%), como se ve en la parte **C** de la figura 5.1. Este proceso de envejecimiento, filtrado y redispersión (por medio de un equipo de alta cizalla - ultraturrax T50), se realizó cinco veces (representado por la flecha en diagonal - figura 5.1). Por último, se filtró el sistema para eliminar el solvente y el sólido húmedo se secó a 60°C, durante dos días, en una plancha. En el caso del sistema estaño-titanio-antimonio, el antimonio se adicionó al sistema Sn-Ti después de realizado el proceso anterior. Con base en los estudios de análisis térmico (ATD y ATG), que se les realizó a los polvos cerámicos obtenidos, se determinó el tratamiento térmico más adecuado para garantizar la presencia, únicamente, de los óxidos de interés.

5.1.1.2 PRECURSOR POLIMERICO

En este método de síntesis se tomaron las siguientes variables: porcentaje de etilenglicol y ácido cítrico, concentración y naturaleza de los precursores, pH, temperatura de síntesis y de precalcinación.

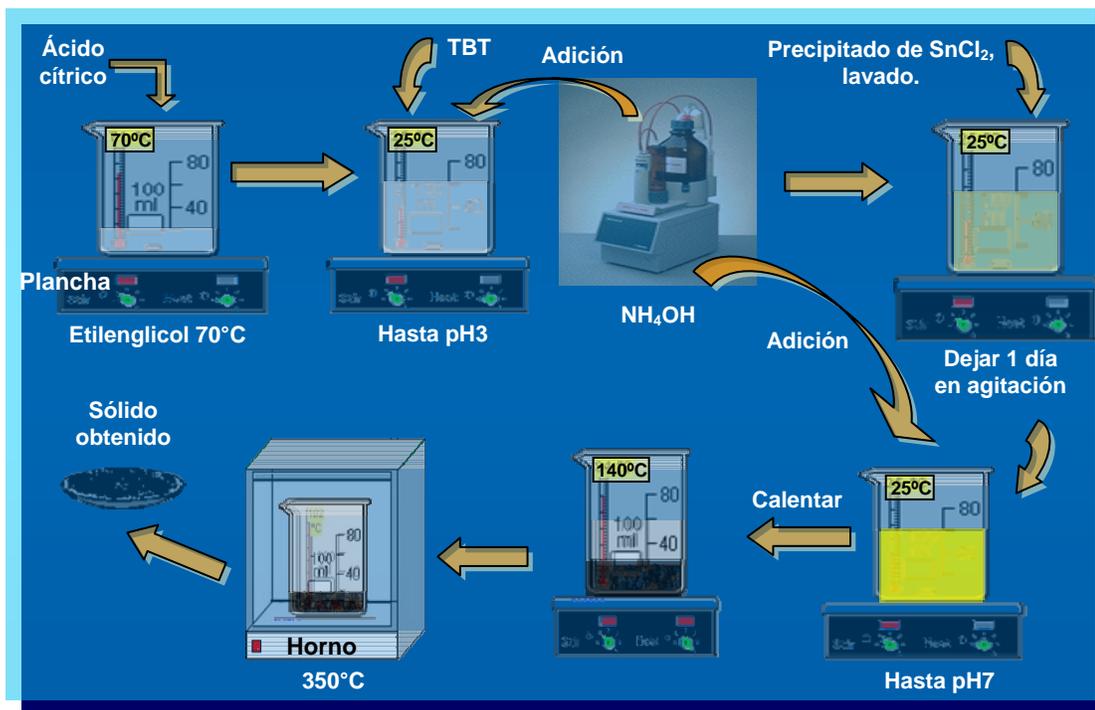


Figura 5.2.- Método de Precursor Polimérico.

Se conformó la solución del precursor de estaño, cloruro estano (cristales) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt), y paralelamente se obtuvo una mezcla de etilenglicol (Mallinckrodt 99,5%) y ácido cítrico monohidratado, $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Mallinckrodt, (relación 4:1 respectivamente) que fue tratada a una temperatura de 70°C, en agitación continua, para disolver el ácido en el poli-alcohol. Posteriormente, se incorporó el tetrabutóxido de titanio (Acros Organics 99%), al sistema etilenglicol/ácido cítrico a temperatura ambiente, y

se llevó hasta un pH de 3 por medio de la adición de hidróxido de amonio NH_4OH (Mallinckrodt 28%), después de esto la solución de estaño, y a esta mezcla se le adicionó NH_4OH para alcanzar la condición básica del sistema. Después de la adición de la base, el sistema se calentó a 140°C , para favorecer las reacciones de poli-esterificación, que llevó a la formación de una resina viscosa. Luego, esta resina se trató térmicamente a 350°C , en un horno, y el sólido obtenido se maceró utilizando un mortero de ágata. Todo el proceso anterior es mostrado en la figura 5.2.

Con base en los estudios de ATD y ATG, que se les realizó al material obtenido, se determinó el tratamiento térmico más adecuado para garantizar la presencia de los óxidos de interés en el polvo cerámico final.

5.1.2 TAMIZADO DEL MATERIAL EN POLVO

Durante la obtención de la materia prima para los sensores de gases se realizó una etapa de tamizado, con dos tamices de abertura de 0.088mm (Tyler 170), con el fin de eliminar las partículas de gran tamaño que ella presentaba y así se controló el tamaño de partícula en el polvo cerámico favoreciendo una superficie específica mayor y por lo tanto una mayor reactividad del mismo.

5.1.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

La caracterización de los polvos cerámicos sintetizados se realizó utilizando las técnicas de: Difracción de Rayos X (DRX) para la determinación de la estructura cristalina del material; Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Térmico Gravitacional (ATG), para establecer la temperatura óptima de tratamiento térmico y poder obtener las fases cristalinas de interés; Espectroscopia Infrarroja (FTIR) para determinar los grupos funcionales presentes en la muestra y, por último, la distribución de tamaño de partícula se obtuvo empleando Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y de barrido (MEB).

- ***Difracción de Rayos X (DRX)***

La difracción de los rayos X es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con los materiales [1] y la posibilidad de obtener información sobre su microestructura, cristalina o amorfa.

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide sobre un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones

asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado [1].

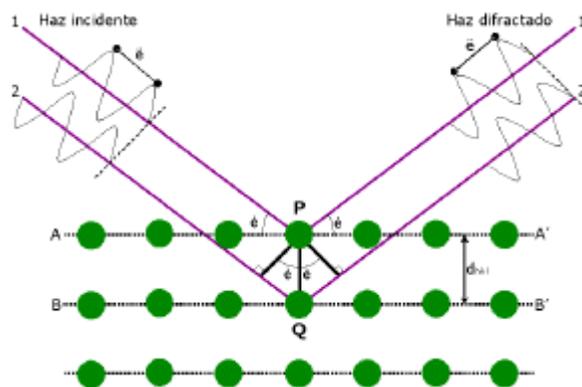


Figura 5.3.- Difracción de rayos X

Esta técnica se puede aplicar en áreas como:

- Química Orgánica, Inorgánica y Analítica, Cristalografía, Física del Estado Sólido, Física Aplicada, Mineralogía, Farmacología, etc.
- Ciencia de Materiales: cerámicos, de la construcción, catálisis, etc...
- Ciencias Ambientales: residuos sólidos cristalinos, polvos en suspensión, entre otros.
- Arqueología: análisis de fases de muestras.

Las muestras a analizar pueden estar en forma de:

- Polvo fino policristalino.
- Material policristalino compacto soportado (láminas delgadas).
- Material policristalino con forma irregular.

Los análisis que se pueden realizar con esta técnica son:

- Identificación de fases cristalinas mediante comparación de los difractogramas con la base de datos PDF *Powder Diffraction File*.
- Análisis cuantitativo de fases cristalinas (análisis mineralógico) por el método de Rietveld.
- Análisis cuantitativo de fase amorfa por el método de Rietveld añadiendo estándar interno.
- Identificación y análisis cuantitativo de polimorfos y pseudopolimorfos de fármacos sólidos cristalinos.
- Afinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld.
- Resolución ab-initio de estructuras cristalinas por el método de Rietveld.
- Análisis microestructural (tamaños y formas de partículas/dominios coherentes de difracción).
- Análisis de capas delgadas.
- Transiciones de fase a procesos de calentamiento/enfriamiento.

Esta técnica de caracterización se utilizó en este trabajo para identificar las fases cristalinas, presentes en las muestras de estudio, mediante

comparación de los difractogramas obtenidos con la base de datos de los programas PDF *Powder Diffraction File* y *Crystallographica Search-Match*. Los equipos utilizados fueron Rigaku 20-2000 (LIEC-UNESP-Araraquara-Brasil) y el Rigaku modelo D-MAX-IIVB (Universidad Industrial de Santander-UIS-Colombia).

- ***Espectroscopía Infrarroja (FTIR- Fourier Transform Infra-Red)***

Es la rama de la espectroscopía que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopía de absorción. Al igual que otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra.

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente $400-10\text{ cm}^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopía rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente $4000-400\text{ cm}^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que

el infrarrojo cercano ($14000-4000\text{ cm}^{-1}$) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas [2].

La espectroscopía infrarroja funciona porque los enlaces químicos tienen frecuencias específicas de vibración y que corresponden a ciertos niveles de energía. Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente, por el acoplamiento vibrónico asociado. Para que un modo vibracional en una molécula sea activo en IR, este debe estar asociado con cambios en el dipolo permanente. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace [2].

Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de cuales enlaces están presentes.

Esta técnica funciona muy bien con enlaces covalentes y por lo tanto es de gran utilidad en química orgánica; espectros nítidos se obtienen de muestras con pocos modos activos en el IR y altos niveles de pureza. Estructuras moleculares más complejas llevan a más bandas de absorción y a un espectro más complejo, sin embargo esta técnica se ha podido utilizar para la caracterización de mezclas muy complejas.

La espectroscopía infrarroja es ampliamente usada en investigación y en la industria como una simple y confiable técnica para realizar mediciones, control de calidad y mediciones dinámicas. Los instrumentos son en la actualidad pequeños y pueden transportarse fácilmente, incluso en su uso para ensayos en terreno.

En este trabajo la espectroscopía infrarroja fue utilizada para identificar la composición de las muestras sintetizadas por las rutas químicas citadas anteriormente. Se empleó un equipo Nicolet Modelo IR200 spectrometer (Laboratorio de Catálisis-Universidad del Cauca-Colombia).

- **Análisis Térmico (ATD/TG)**

Análisis Térmico engloba al conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material es calentado o enfriado, su estructura y su composición química sufren cambios: fusión,

solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, transición, expansión, sinterización, etc. Estas transformaciones se pueden medir estudiar y analizar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura.

Así, bajo la denominación de Análisis Térmico se agrupa una serie de técnicas en las cuales se sigue una propiedad de la muestra, en una determinada atmósfera, en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra es sometida a un programa de temperatura controlado. El programa de temperatura puede ser calentar o enfriar a una determinada velocidad, o mantener la temperatura constante, o una combinación de ambas.

Entre las técnicas de Análisis Térmico destacan: la Termogravimetría (TG), el Análisis Térmico Diferencial (ATD), la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés), el Análisis Termomecánico (TMA por sus siglas en inglés), el Análisis Dinamomecánico (ADM), las técnicas acopladas de análisis de gases involucrados en los procesos en estudio (Técnicas EGA), como son la Termogravimetría acoplada a la Espectrometría de Masas (TG-EM) o a la Espectroscopía Infrarroja (TG-IR), etc...

La Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando dicha muestra se somete a un programa de

temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa. La Termogravimetría se está usando muy ampliamente acoplada a otras técnicas, como por ejemplo ATD o DSC, y también a técnicas EGA. Asimismo en los últimos años se viene hablando de la Termogravimetría de Alta Resolución (HRTG por sus siglas en ingles), en la cual, y mediante software, es posible modificar la velocidad de variación de la temperatura en función de que se produzcan o no variaciones de masa de la muestra.

Aplicaciones de la Termogravimetría:

- Estudios de descomposición y estabilidad térmica.
- Estudios composicionales.
- Determinación de purezas.
- Determinación de contenido en humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo.
- Estudios de gasificación de muestras carbonosas.
- Estudios cinéticos.

El Análisis Térmico Diferencial (ATD) es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. En principio, se trata de una técnica cualitativa

que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endotérmico o exotérmico. Sin embargo, con un adecuado calibrado es posible convertirla en semicuantitativa y obtener información del calor involucrado en el proceso.

El objetivo principal de esta técnica consiste en determinar el calor puesto en juego en el proceso termodinámico del cambio de fase de una sustancia. La práctica se centra principalmente en las transformaciones caracterizadas por una discontinuidad de las derivadas de primer orden del potencial de Gibbs - s, v - (transformaciones de primer orden).

El experimento utiliza un termopar para determinar diferencias de temperatura entre las dos soldaduras donde se introducen la sustancia a estudiar y otra sustancia estable en el rango de temperaturas donde se produce el cambio de fase de la primera. El fundamento de la realización práctica descansa en el hecho que el calor puesto en juego durante el cambio de fase se invierte en variar la temperatura de una de las sustancias mientras que la otra, estable, mantiene la temperatura del medio. Estas diferencias de temperatura las capta el termopar cuya señal es luego interpretada por el dispositivo de medida diferencial de la temperatura, el cual permite un doble registro de la temperatura y la variación de temperatura del proceso en función del tiempo.

Así pues, se comienza a subir la temperatura del medio en que se encuentran las sustancias mediante una serie de resistencias, tendencia que el registrador gráfico va dibujando en uno de los canales; por otro lado se dibuja la gráfica de la variación de la temperatura que permanece constante (salvo pequeñas fluctuaciones) para aquellas temperaturas para las que la sustancia permanece estable. Una vez se alcanza el punto crítico comienza el cambio de fase de la sustancia poniéndose en juego un calor que es lo que provoca "el pico" de la curva de variación de temperatura.

El cambio de las propiedades del sistema y concretamente el cambio en la función de estado de la entalpía se puede interpretar mediante dicha gráfica como el área bajo la curva de variación de temperatura.

- ***Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)***

Un microscopio es, básicamente, un sistema óptico que transforma un objeto en una imagen, la cual amplifica (magnifica) para conocer detalles característicos del objeto.

Con el microscopio de luz se resuelven detalles del orden del micrón, mientras que con el microscopio electrónico se alcanzan a resolver objetos del orden de los angstrom.

El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4.000 \AA mientras que la longitud de onda de los electrones, que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de $0,5 \text{ \AA}$.

En un microscopio electrónico, un haz de electrones incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos de la misma, surgen señales que son captadas por algún detector o bien, proyectadas directamente sobre una pantalla.

El **microscopio electrónico de barrido (MEB)**, también conocido como **Scanning** o **SEM** (*Scanning Electron Microscopy*), es un microscopio que usa electrones y no luz para formar una imagen. Inventado en 1981 por Ernst Ruska, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, permite una aproximación profunda al mundo atómico. Tiene una gran profundidad de campo, lo que permite enfocar a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución lo que permite que características espacialmente cercanas en la muestra puedan ser examinadas con una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de MEBs sólo requieren que estas sean conductoras [3,4].

En el microscopio electrónico de barrido (figura 5.4) la muestra es recubierta con una capa de metal delgado y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio [3,4].

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.



Figura 5.4.- Microscopio Electrónico de Barrido.

El Microscopio Electrónico de Barrido utilizado para la caracterización, en este trabajo, de polvos cerámicos fue un SEM Philips 515 equipado con un EDS Génesis 2000 (Instituto Balseiro-San Carlos de Bariloche-Argentina), con el que se observaron las características del polvo, como tamaño y morfología de partícula.

- ***Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)***

Dentro de la familia de microscopios electrónicos, se encuentra el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) con el que podemos observar la estructura interna y detalles ultraestructurales.

Actualmente, el microscopio electrónico cuenta con un analizador de espectro de rayos X con el cual se puede estudiar los rayos X de alta energía que se producen en el objeto al ser bombardeado con electrones. Dado que la identidad de los diferentes átomos y moléculas que conforman un material se puede conocer utilizando sus emisiones de rayos X, los analizadores de sonda de electrones no sólo proporcionan una imagen ampliada de la muestra, como lo hace un microscopio electrónico, sino que suministra también información sobre la composición química del material.

Así como son generados diagramas de difracción con neutrones, también es posible generarlos con electrones. La fuente de electrones puede ser un

cátodo caliente, como los usados en los aparatos de televisión. Estos electrones son acelerados por una diferencia de potencial determinada e inciden sobre la muestra; aquí se encuentra la primera diferencia entre la dispersión de neutrones y electrones. Los electrones tienen una longitud de onda que es determinada por la diferencia de potencial aplicada, lo que permite controlar la energía del haz. Otro aspecto importante es el uso de una combinación de campos eléctricos y magnéticos que permiten focalizar el haz en un determinado punto de la muestra [3].

Los electrones, así como los neutrones, son dispersados principalmente por el campo eléctrico de los núcleos atómicos, siendo el efecto de su dependencia con la distancia al núcleo mucho más pequeña que para los neutrones y los rayos-X. Esto significa que su capacidad de dispersión es mucho más grande que para las otras dos técnicas. Esto obliga a que las muestras que se utilizan para el estudio de estructuras empleando difracción de electrones sean generalmente películas muy finas o placas superficiales o muestras extremadamente diluidas, como es el caso de gases o vapores [3].

En este trabajo de investigación, se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión para determinar el tamaño y la morfología de las partículas constituyentes del polvo cerámico. Además se realizó un microanálisis de EDX con el fin de determinar los elementos presentes en una región determinada y se realizó difracción de electrones. Para esto se

utilizaron los Microscópios Electrónicos CM-200 marca Philips (LIEC-UNESP-Araraquara-Brasil) y JEOL Modelo JEM 1200ex (Unidad de Microscopía-Universidad del Cauca-Colombia). Las condiciones de trabajo del primero fueron: un vacío de 10^{-7} Torr en la parte del cañón, 1920 canales y 5.208 eV por canal.

Para la preparación de muestras en polvo se siguen los pasos a continuación:

- a. Colocar un poco de muestra en suficiente alcohol.
- b. Colocar la suspensión en ultrasonido, con el fin de conseguir una dispersión homogénea de las partículas del polvo cerámico.
- c. Introducir el portamuestra en dicha dispersión
- d. Dejar secar al ambiente

Para tratar los datos provenientes del análisis por EDX se emplea la siguiente relación matemática:

$$x = (i * 10000) / 1919$$

Donde i va desde 0 hasta 1919, que son correspondientes al número de canales.

5.2 OBTENCION DE LAS PELÍCULAS

5.2.1 CONFORMADO DE LAS PELÍCULAS POR “SCREEN PRINTING”

Los polvos cerámicos obtenidos de dióxido de estaño - dióxido de titanio, sin y con antimonio, sin tratamiento térmico previo (polvo obtenido por coprecipitación) y con tratamiento térmico (polvo obtenido por Pechini y coprecipitación), fueron tamizados utilizando dos tamices, uno de abertura de 0.088mm y otro con una abertura un poco más grande, con el fin de tener un tamaño de partícula homogéneo. Estos polvos fueron mezclados con glicerol (ligante orgánico) [7] y otros aglomerantes, hasta obtener una pasta manejable. Esta se depositó sobre sustratos de alúmina y vidrio, a los que previamente se les depositó una fina capa de oro en forma de caminos utilizando el método de evaporación, mediante el método de *screen printing*. Luego de depositada la película, esta se calcinó bajo el siguiente cronograma de calentamiento: 60°C durante treinta minutos, 150°C por treinta minutos, 300°C durante treinta minutos, 400°C por treinta minutos y finalmente 550°C durante 2 horas. Con este programa de calentamiento se buscaba asegurar una lenta volatilización del ligante y los aglomerantes, además de densificar un poco la película evitando el desprendimiento de la misma, el enfriamiento de dichas películas se realizó de manera rápida. En la figura 5.3 se pueden observar como quedaron las películas.

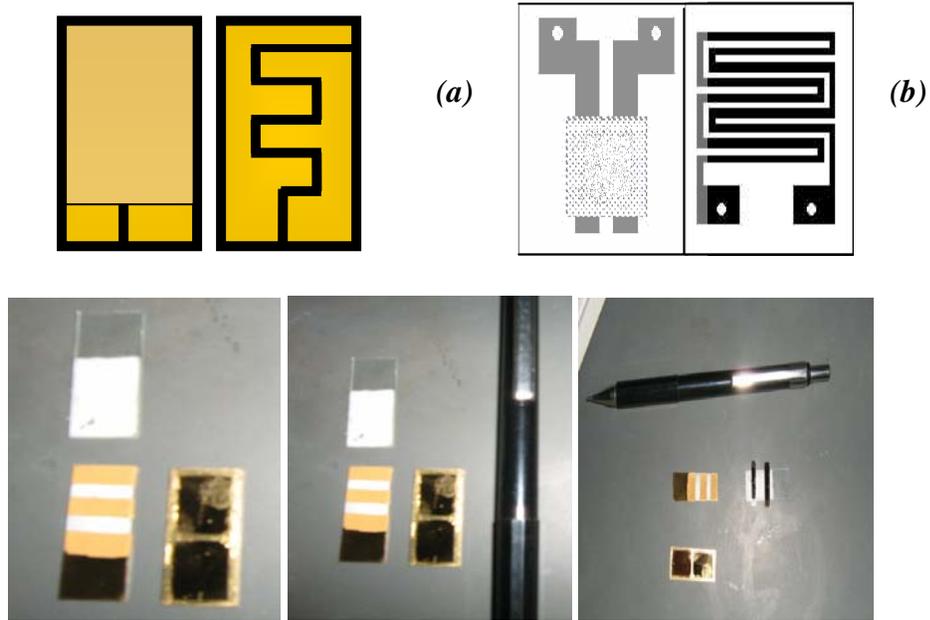


Figura 5.5.- Películas obtenidas con screen printing utilizando los polvos cerámicos sintetizados. (a) Cara anterior del sustrato mostrando los electrodos cubiertos por el recubrimiento sensor y (b) Cara posterior del sustrato mostrando la pista resistiva que actúa como calentador.

5.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

- **Microscopía Óptica (MO)**

El tipo de microscopio más utilizado es el microscopio óptico, que utiliza la luz visible para crear una imagen aumentada del objeto. El microscopio óptico más simple es el de lente convexa doble con una distancia focal corta. Estas lentes pueden aumentar el tamaño del objeto hasta 15 veces. Por lo general se utilizan microscopios compuestos, que disponen de varias lentes con las que se consiguen aumentos mayores. Algunos microscopios ópticos pueden aumentar un objeto por encima de las 2.000 veces.

El microscopio compuesto consiste en dos sistemas de lentes, el objetivo y el ocular, montados en extremos opuestos de un tubo cerrado. El objetivo está compuesto de varias lentes que crean una imagen real aumentada del objeto examinado. Las lentes de los microscopios están dispuestas de forma que el objetivo se encuentre en el punto focal del ocular. Cuando se mira a través del ocular se ve una imagen virtual aumentada de la imagen real. El aumento total del microscopio depende de las longitudes focales de los dos sistemas de lentes [5].

El equipamiento adicional de un microscopio consta de un armazón con un soporte que sostiene el material examinado y de un mecanismo que permite acercar y alejar el tubo para enfocar la muestra. Los especímenes o muestras que se examinan con un microscopio son transparentes y se observan con una luz que los atraviesa, y se suelen colocar sobre un rectángulo fino de vidrio. El soporte tiene un orificio por el que pasa la luz. Bajo el soporte se encuentra un espejo que refleja la luz para que atraviese el espécimen. El microscopio puede contar con una fuente de luz eléctrica que dirige la luz a través de la muestra.

Los MO actuales tiene un poder resolutivo de $0,2 \mu\text{m}$, unas mil veces la del ojo humano. En la figura 5.4 se muestran algunas características tanto del microscopio óptico como de los electrónicos, de transmisión y de barrido.

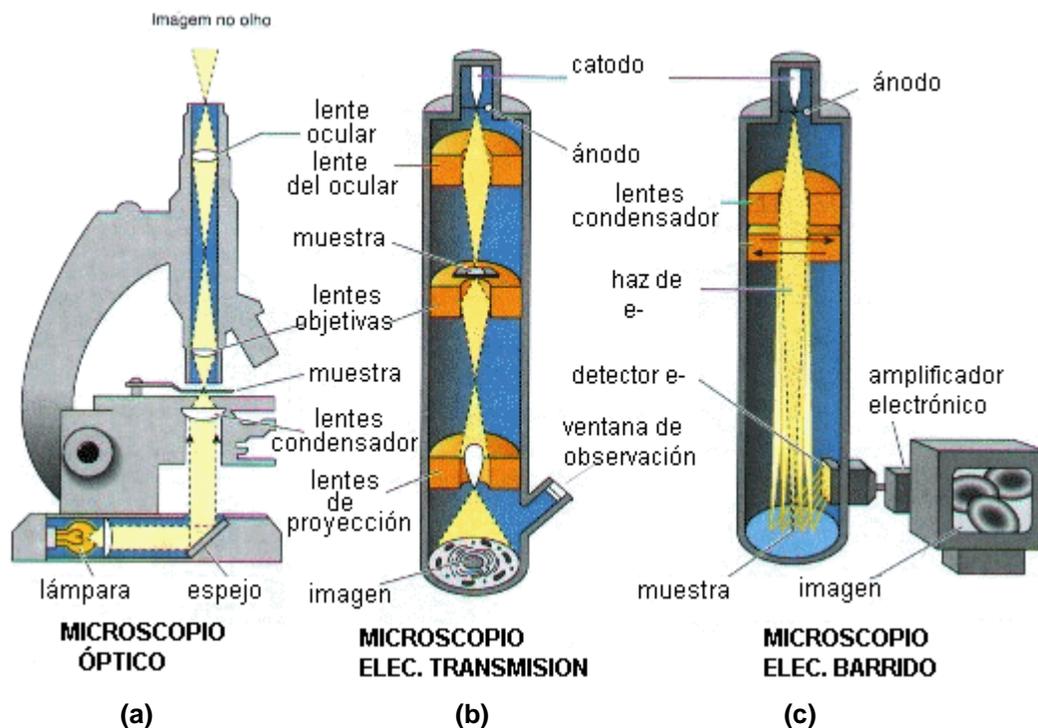


Figura 5.6.- Componentes ópticos de los diferentes microscopios, (a) Microscopio óptico (MO), (b) Microscopio Electrónico de Transmisión (MET), y (c) Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

En este trabajo la microscopía óptica se utilizó para analizar características generales de la superficie de las películas conformadas, empleando un equipo Micol Microphot con un sistema de análisis de imágenes marca Leica (Unidad de Microscopía-Universidad del Cauca-Colombia).

- **Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)**

Esta técnica también fue utilizada para caracterizar las películas obtenidas. Fue necesario garantizar una buena adherencia de la película al sustrato

debido a que la técnica así lo requiere. El método de preparación de las películas para microscopía fue el siguiente:

- a. Se pegó la película sobre un portaobjetos. El pegamento utilizado se calentó puesto sobre el portaobjetos y luego se colocó sobre el la cara del sustrato que contiene la película.
- b. Se cortaron tiritas de 2mm de ancho (de manera transversal); este corte se realizó con un disco de diamante.
- c. Se pegaron en otro portaobjetos las tiras una por una, una a continuación de la otra, por las caras que tienen la película.
- d. Se cortaron cuadritos de 0.75mm de ancho (de manera transversal); este corte se realizó con un disco de diamante.
- e. Se pulió la muestra hasta obtener un espesor de un poco más de 25 micras. Este proceso se realizó utilizando una lija de carburo de silicio (para películas depositados sobre sustratos de baja dureza), o con una suspensión de diamante (en caso de sustratos duros, pero con la salvedad que el espesor final de la muestra debe ser unas 100 micras), en los dos casos el pulido se realizó por las dos caras de la muestra.
- f. Adelgazamiento iónico. Este proceso se realizó con el fin de alcanzar el espesor requerido para que los electrones puedan ser difractados por la muestra y ofrecer así un resultado visible (si no se logra este espesor no se puede observar nada). El adelgazamiento se realizó

utilizando iones con una energía de 5 KeV, para las películas depositadas sobre sustratos duros como la alúmina, y de 3 KeV para películas sobre sustratos frágiles como el vidrio, por ejemplo. Este adelgazamiento se hizo por las dos caras de la muestra con el fin de que fuera uniforme.

- g.** Adelgazamiento Cóncavo si es necesario
- h.** Por último, se colocó una capa de cobre, metal conductor, debido a que la muestra era aislante; luego se colocó la muestra en el portamuestra correspondiente.

Todo el proceso anterior se realizó considerando que el haz de electrones que se dirige hacia la muestra, una parte de ellos debe atravesar el objeto en cuestión para que al interactuar con el material se forme una imagen aumentada de este; es por esto que la película de análisis debe ser muy fina para evitar la reflexión o absorción total de los electrones incidentes. Se puede colocar una placa fotográfica, o una pantalla fluorescente, detrás del objeto para registrar la imagen aumentada.

El portamuestra utilizado, pensando en el adelgazamiento iónico fue definido cuidadosamente. La decisión se tomó con base en la composición química de la muestra y la naturaleza del sustrato, para evitar la interacción entre ellos. El adelgazador iónico utilizado para el desgaste de la película fue el BAL-TEC modelo RES 010 (LIEC-UFSCAR-São Carlos-Brasil).

Los datos obtenidos con el EDX se analizaron de la misma forma como se describió en el ítem 5.1.3, en la parte de MET para polvos cerámicos.

- ***Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)***

Las películas obtenidas por el método de screen printing se caracterizaron utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con el fin de obtener información sobre la morfología y tamaño de los granos así como de su microestructura en general; para esto se utilizaron los equipos Topcom (LIEC-UNESP-Araraquara-Brasil) y el SEM Philips 515 equipado con un EDS Génesis 2000 (Instituto Balseiro-Bariloche-Argentina).

- ***Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)***

El microscopio de fuerza atómica es uno de los microscopios más útiles para caracterizar las superficies de las películas. No ven los objetos usando luz, en su lugar, usan una punta muy pequeña para “sentir” la superficie del objeto que se está caracterizando.

Desde su aparición en los 80's, el *Microscopio de Fuerza Atómica* (AFM) ha sido un equipo importante para la visualización de la micro-estructura de los

materiales. Su funcionamiento está basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporcionando imágenes tridimensionales de las superficies con alta resolución espacial y en tiempo real. Debido a esto, el MFA es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas.

El funcionamiento del Microscopio de Fuerzas Atómicas (MFA) está basado en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas, o moleculares, de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar. Se monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantilever, figura 5.7.

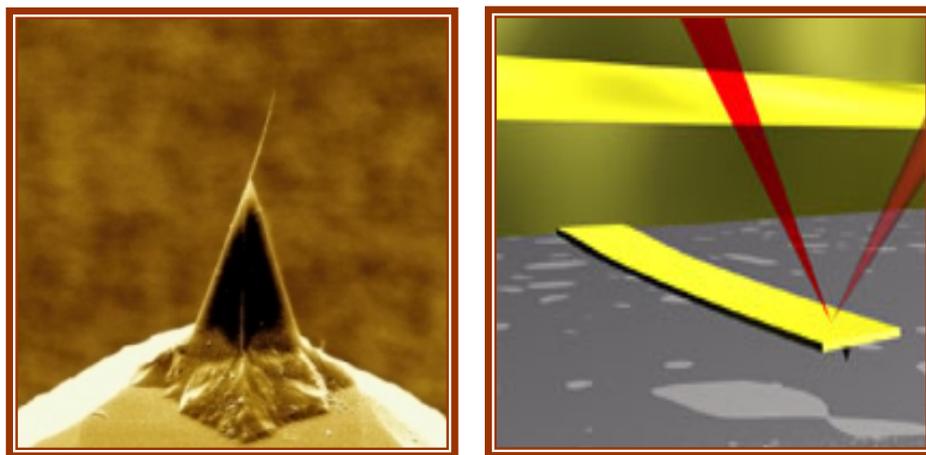


Figura 5.7.- Cantilever de un Microscopio de Fuerza Atómica.

La microscopía de fuerza atómica fue utilizada en este trabajo para conocer la textura y la rugosidad de las películas obtenidas por el método de screen printing.

5.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR

Una vez obtenidas las películas, y caracterizadas utilizando Microscopía Óptica, para conocer los detalles superficiales y generales de la superficie, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), para analizar su microestructura, y Microscopía de Fuerzas Atómicas (MFA), con la que se determinó su rugosidad y textura, se procedió a realizar las mediciones de sus propiedades eléctricas. Para ello se registró el cambio de la resistencia de la película en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno o de monóxido de carbono. Para determinar este comportamiento de las partículas conformadas, se realizó lo siguiente: se introdujo el sistema sustrato - película de $\text{SnO}_x\text{-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_x$, o $\text{SnO}_x\text{-TiO}_2$ en una celda de vidrio que estaba ubicada en el interior de un horno, posteriormente se elevó la temperatura del horno hasta alcanzar el valor deseado, 250°C o 350°C . A continuación se hizo vacío en dicha celda para favorecer la desorción de los gases que hubiesen quedado adsorbidos sobre la muestra, por la exposición de la película al medio ambiente. Luego se permitió el ingreso del gas, oxígeno o monóxido de carbono, al sistema. Los datos de resistencia eléctrica de la película se tomaron hasta que el sistema alcanzó su estado estacionario.

5.3.1 RESPUESTA ELECTRICA

La respuesta eléctrica de la película en presencia de un gas se midió con el equipo mostrado en la figura 5.8 y cuyo esquemático está en la figura 5.9. La adquisición de datos, para este trabajo, se realizó con un multímetro HP Agilent el cual fue conectado a un computador, sistema que permitió registrar los cambios que presentó la resistencia de la película cada segundo.

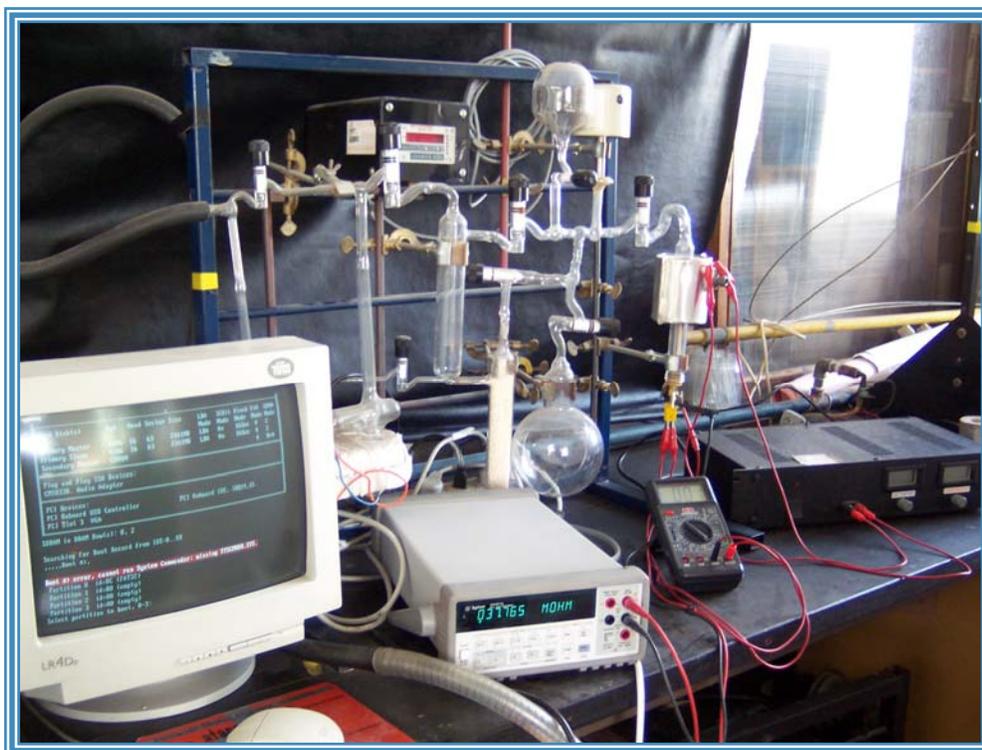


Figura 5.8.- Equipo para tomar las medidas eléctricas de las películas sensoras de gas.

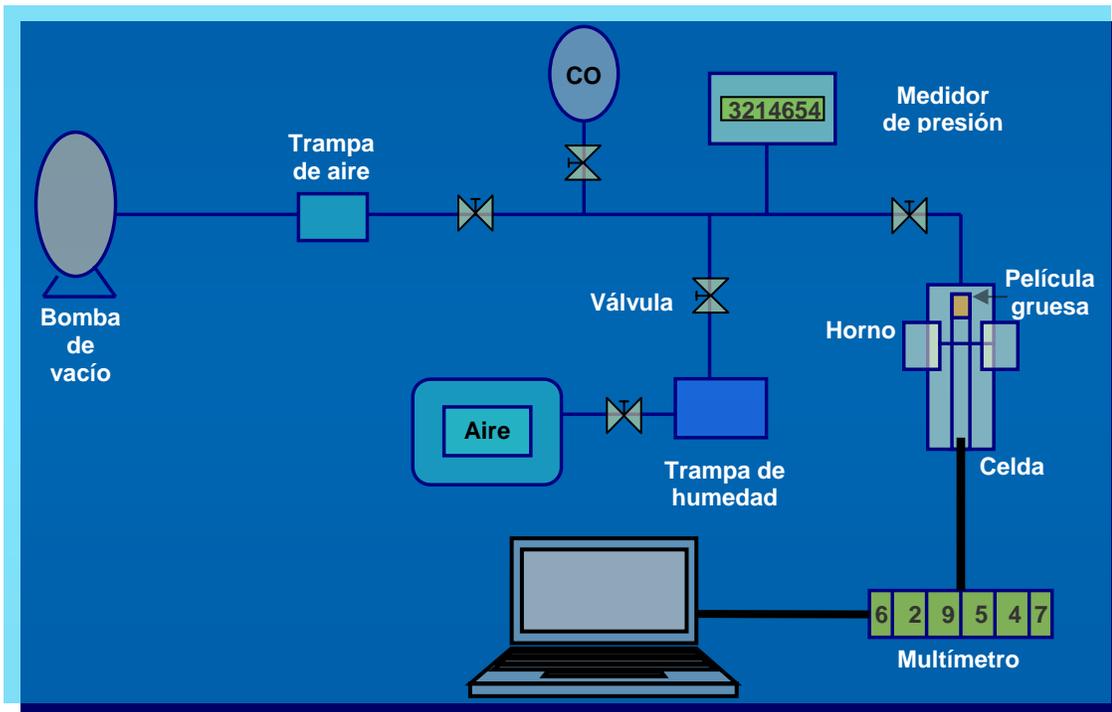


Figura 5.9.- Esquemático del equipo para tomar las medidas eléctricas de las películas sensoras de gas [8].

5.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] www.chemkeys.com
- [2] B.C. Smith, Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Boca Raton: CRC Press, 1996.
- [3] <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/index.html>
- [4] <http://www.mos.org/sln/sem/>
- [5] <http://www.btrip.mednet.ucla.edu/bri/homepage.htm>

- [6] C. Ararat, "Síntesis de SnO_2 por (mpc) y su uso como catalizador o soporte catalítico de Sn, Ni o Sn-Ni en reacciones de transesterificación e hidrogenación del aceite de palma", trabajo de grado Departamento de química Universidad del Cauca (2005).
- [7] M. A. Ponce, "Preparación y evaluación de sensores de gases de SnO_2 ", Tesis de Doctorado en Ciencia de Materiales, Universidad Nacional de Mar del plata, (2005).
- [8] Montenegro Hernández, Alejandra. "Obtención de sensores de gas a partir de los sistemas Sn–Bi y Sn–Sb". Popayán, 2006. Trabajo de grado Departamento de Física. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación. Universidad del Cauca (2006).



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se enuncian los resultados, y un análisis de los mismos, obtenidos al desarrollar las actividades metodológicas indicadas en el capítulo anterior.

6.1 SÍNTESIS DE MATERIA PRIMA

6.1.1 PRECIPITACIÓN CONTROLADA PARA LOS SISTEMAS $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$

Y $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_x$

Descripción General

Para determinar las condiciones de síntesis del polvo cerámico de $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, por el método de precipitación controlada, se estudió el comportamiento de la mezcla del óxido de titanio y una sal de estaño en presencia de agua (acidulada con HNO_3), como solvente, al adicionar un agente precipitante; esto con el fin de definir el valor óptimo del pH al cual se obtiene una fase sólida estable en el seno del sistema. Este sólido se constituyó en la materia prima para el conformado de las películas sensoras de gas que se estudiaron en este trabajo.

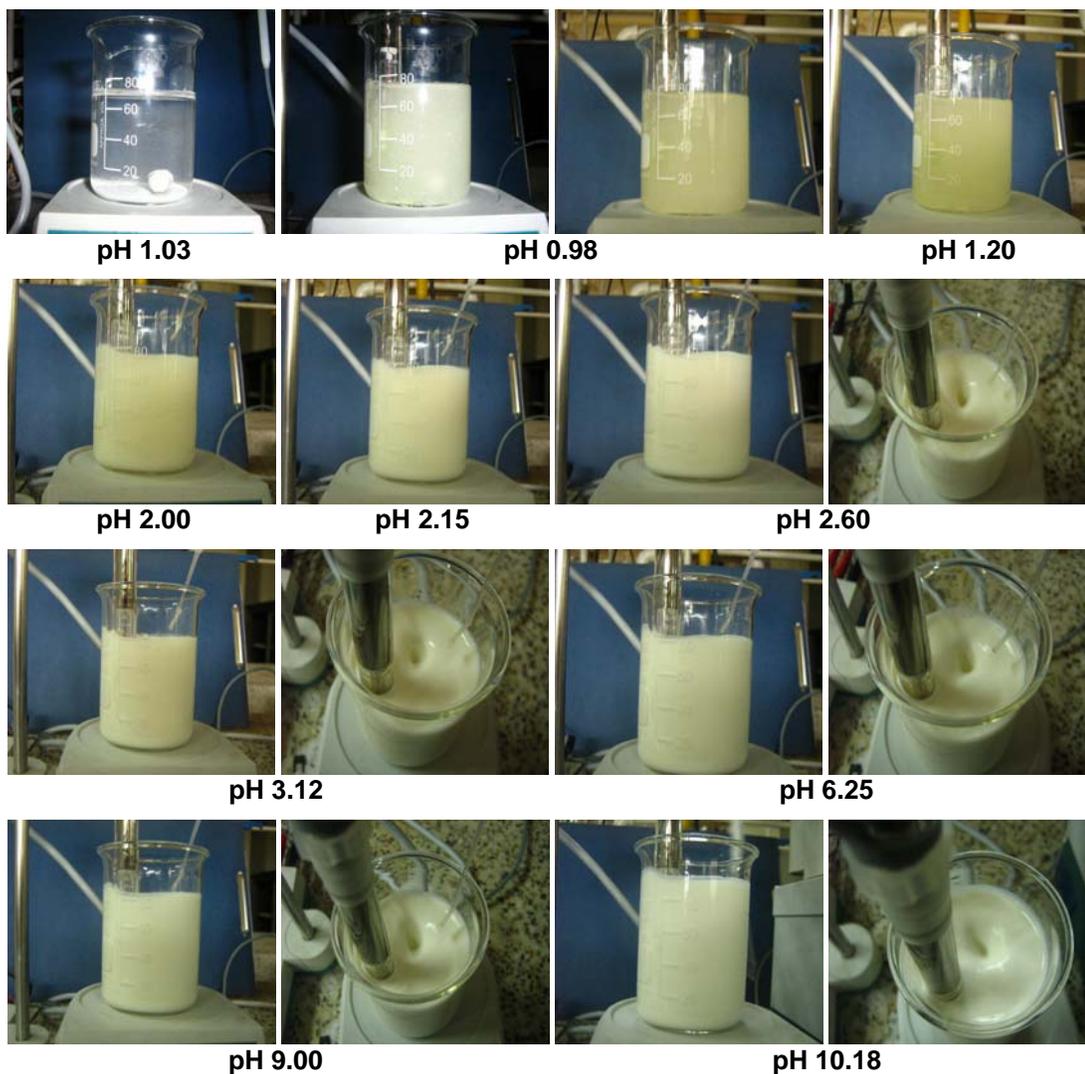


Figura 6.1.- Evolución del sistema $\text{SnCl}_2(0.3\text{M}) - \text{TiO}_2 - \text{HNO}_3(0.1\text{M})$ en presencia del agente precipitante NH_4OH .

En la figura 6.1 se observa la variación del sistema $\text{SnCl}_2(0.3\text{M}) - \text{TiO}_2 - \text{HNO}_3(0.1\text{M})$ a medida que se avanzó en la adición del precipitante. La suspensión inicial, TiO_2 en agua acidulada a pH 1.03, era incolora. Al adicionar el cloruro de estaño se presentó turbidez y el sistema adquirió un color amarillento, disminuyendo el pH en 0.05; es de esperar que ocurra la

hidrólisis espontánea del complejo acuoso del estaño que se forma inicialmente en el sistema [1]. A medida que aumentaba el valor de pH, por la adición del NH_4OH , la suspensión empezó a tornarse ligeramente blanca a partir de un valor de pH cercano a 2; cuando el pH adquirió un valor de 2.60, el sistema se convirtió en una suspensión altamente viscosa. Entre pH 3.12 y pH 6.25 se presentó una rápida variación en el valor de este parámetro observándose una disminución en la viscosidad de la suspensión. A partir de un valor de pH cercano a 9 no se observaron variaciones apreciables de la viscosidad, ni siquiera para un valor de pH 10.18 donde el sistema adquirió una condición de saturación que se evidenció por la muy pequeña variación del pH de la suspensión con la adición del precipitante.

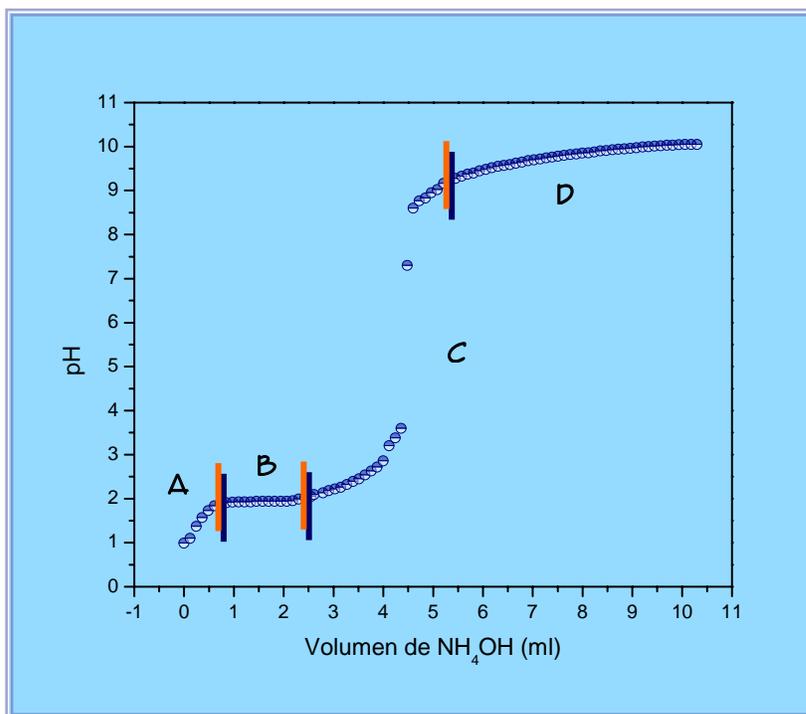
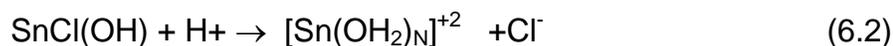


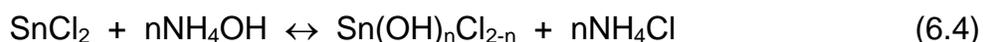
Figura 6.2.- Curva de valoración potenciométrica del sistema $\text{SnCl}_2(0.3\text{M}) - \text{TiO}_2 - \text{HNO}_3(0.1\text{M})$,

En la figura 6.2 se muestra la curva de valoración potenciométrica del sistema SnCl₂-TiO₂, para una concentración 0.3M de cloruro de estaño y 0.1N de ácido nítrico, utilizando el NH₄OH como agente precipitante. Considerando el cambio de pendiente, la curva presenta cuatro regiones de interés; en la región **A** se debe presentar la neutralización del ácido, hasta un pH de 2. En la región **B** se hace evidente el alto consumo de OH⁻ (poca variación de la pendiente) y la conformación de especies polinucleares, hasta un pH de 2.15. En la región **C**, la formación de embriones y núcleos de la fase sólida, hasta pH 9.25 deben ser los procesos fisicoquímicos más importantes. Por último, en la región **D**, puede ocurrir redisolución de la fase sólida y formación de aglomerados de los núcleos sólidos crecidos.

Al disolver el cloruro de estaño en la suspensión acuosa se debe favorecer la presencia de iones de estaño hidrolizados, especies químicas importantes para que se desarrollen reacciones de hidrólisis que deben favorecer la formación de un complejo básico de cloro-estaño (insoluble) debido a una disociación parcial del precursor de estaño, ecuación 6.1 [2]. La presencia de HNO₃ en el sistema proporciona una mayor disociación del precursor de estaño en la solución debido a la presencia de iones H⁺, (ecuación 6.2):



Por otro lado, durante la adición del NH_4OH se favoreció la hidrólisis del complejo acuoso del estaño y la formación de cloruros básicos de estaño a través de las siguientes reacciones [1]:



También es posible que en la región B se formen especies polinucleares de tipo $[\text{Sn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$, $[(\text{OH})_2\text{SnO}(\text{OH})_2]^{2-}$, entre otras [4], de tal manera que por un proceso posterior de oxidación se formaría el óxido de estaño. Las especies polinucleares que se conformaron, como se indicó anteriormente, interactúan para formar los embriones y núcleos de la fase sólida. Esta formación de núcleos, con una alta concentración de $\text{SnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ precipitado tal como puede observarse en la figura 6.3, es evidente por el incremento abrupto del pH observado en la curva de la figura 6.2 y los cambios que presenta, en viscosidad y textura, la suspensión.

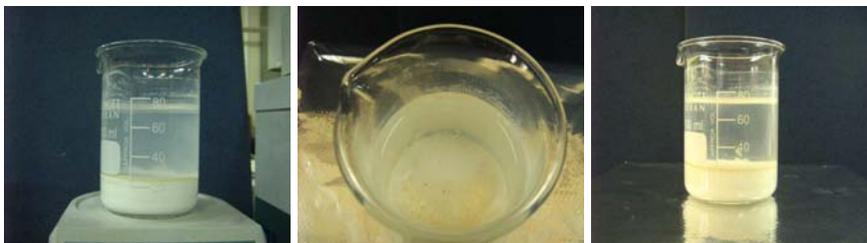


Figura 6.3.- Precipitado final del sistema $\text{SnCl}_2(0.3\text{M}) - \text{TiO}_2 - \text{HNO}_3(0.1\text{M})$, obtenido por el método de precipitación controlada.

El precipitado obtenido, figura 6.3, se lavó utilizando una solución acuosa con dietilamina para eliminar los cloruros presentes en el sistema.

❖ **Resultados de los Análisis Térmicos Diferencial y Gravimétrico (ATD/TG)**

Con el fin de determinar las temperaturas más adecuadas para realizar el tratamiento térmico al precipitado lavado, y poder obtener la materia prima de interés (povos de $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$), se realizaron análisis térmicos diferencial y gravimétrico; los resultados se indican en la figura 6.4.

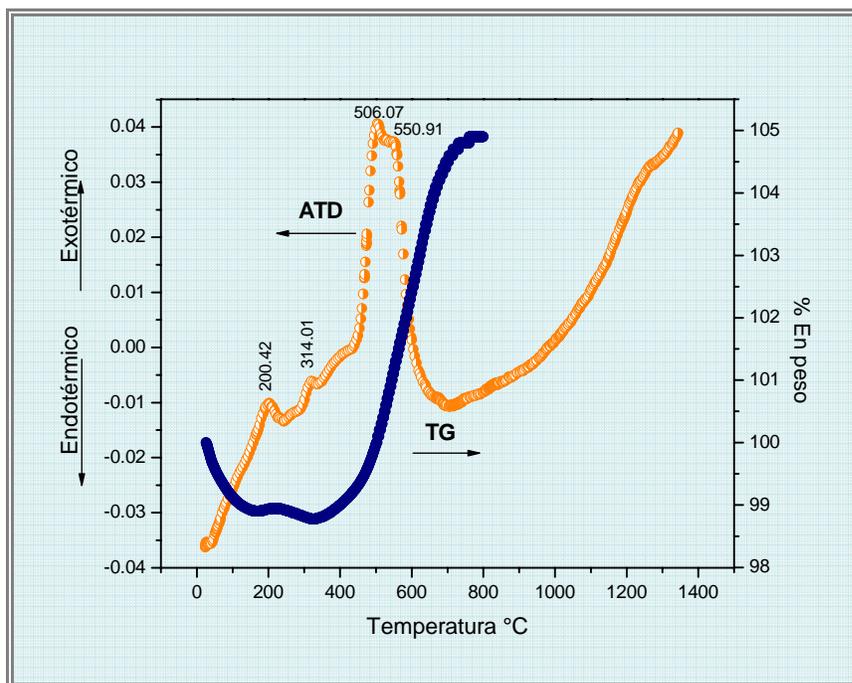


Figura 6.4.- Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra con 5% en moles de TiO_2 , sintetizada utilizando el método de precipitación controlada.

En las Curvas de ATD/TG de la muestra con 5% en moles de TiO_2 , obtenida por coprecipitación (figura 6.4), se observa un pico endotérmico a los 200.42°C , que está acompañado de una disminución del peso en $\sim 1.2\%$ lo que indica el desprendimiento de agua y NH_3 del sistema. Luego se

encuentra un pico exotérmico en $\sim 314^\circ\text{C}$, con una disminución del peso de la muestra (0.3%), debido posiblemente a la salida de la dietilamina. A los 507°C se presenta un pico exotérmico significativo correspondiente a la toma de oxígeno por parte del material, es decir la oxidación del Sn, pasando de Romarchita (SnO) a Casiterita (SnO_2), lo que ocasiona un aumento de peso en la muestra. Finalmente se observa un pico exotérmico a 551°C que se puede relacionar con la transformación de fase del TiO_2 de Anatasa a Rutilo. Adicional a lo anterior se observa, en la curva de ATD, una variación en la línea de base indicando cambios en la conductividad térmica de la muestra con relación a la referencia y el favorecimiento de la sinterización debido a la finura del polvo cerámico sintetizado.

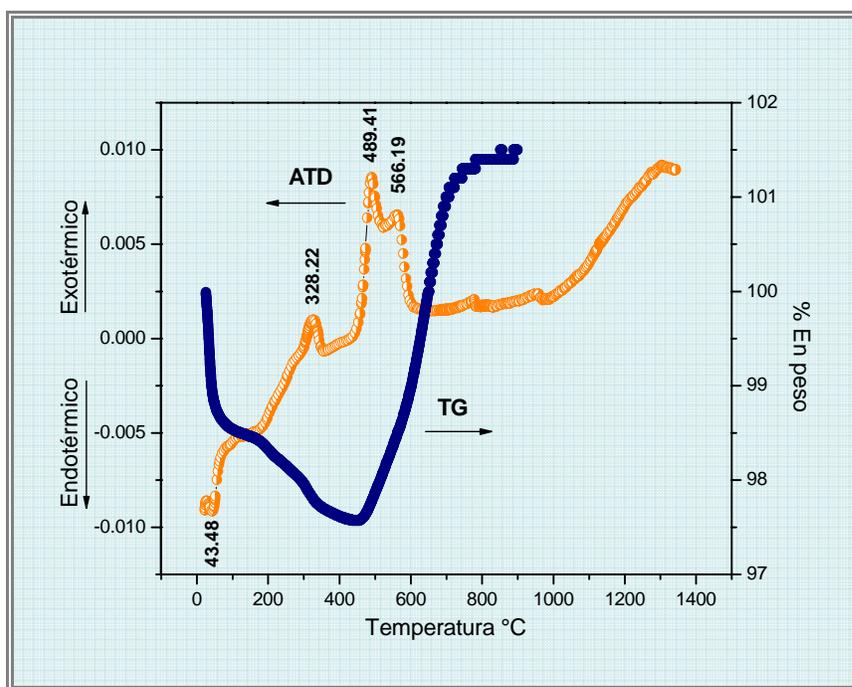


Figura 6.5.- Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra con 50% en moles de TiO_2 , sintetizada utilizando el método de precipitación controlada.

En las curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra con 50% en moles de Ti, figura 6.5, se observa un pico endotérmico a los 43°C, acompañado de una disminución del peso (1.5%) lo que indica el desprendimiento de agua fisisorbida. Luego se encuentra un pico exotérmico a ~ 328°C, y una disminución del peso de la muestra entre 170 y 450°C, debido posiblemente a la salida del amoníaco y al desprendimiento de la dietilamina utilizada para lavar las muestras. A los ~ 489°C se presenta un pico exotérmico bastante notorio correspondiente a la oxidación del Sn, pasó de Romarchita (SnO) a Casiterita (SnO₂), lo que ocasiona un aumento de peso en la muestra. Finalmente se observa un pico exotérmico a ~ 566°C que se puede relacionar con el proceso de transformación de fase del TiO₂ de Anatasa a Rutilo. Lo mencionado anteriormente justifica lo que se observa en el difractograma de la figura 6.17; en la muestra tratada a 350°C no se evidenciaron cambios en las fases cristalinas presentes, en comparación con la muestra sin tratamiento térmico, ya que estos ocurrieron por encima de los 400°C.

De estos resultados se puede concluir que el tratamiento térmico más adecuado, para obtener los óxidos de interés, debe realizarse por encima de los 650°C, puesto que a partir de allí no se presentan cambios apreciables en el sistema.

❖ **Resultados de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés)**

Para conocer los grupos funcionales presentes en las muestras de interés, se realizó un análisis de las mismas utilizando el método de espectroscopía infrarroja.

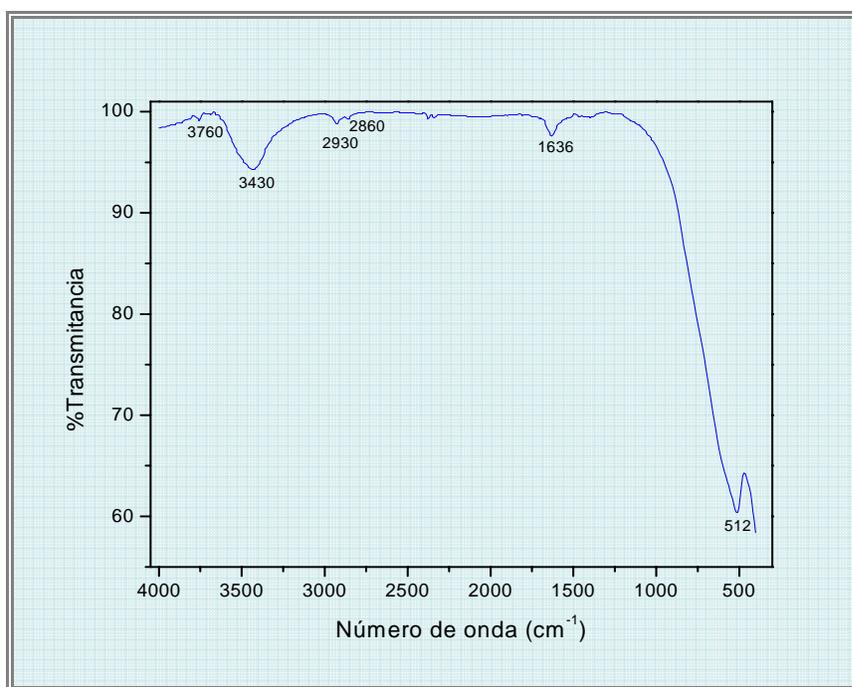


Figura 6.6.- Espectro IR correspondiente a la muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , sintetizada por el método de precipitación controlada.

En la figura 6.6 se muestra el espectro de infrarrojo del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ para una composición 50% de SnO_2 - 50% de TiO_2 . En él se destaca una banda alrededor de 3760 cm^{-1} que corresponde a grupos hidroxilos aislados unidos al Sn (Sn-OH) [4]. Entre 3486 y 3300 cm^{-1} se observa una banda ancha que evidencia la existencia de las vibraciones de tensión del O-H del

agua (modo simétrico ν_s y antisimétrico ν_a) [3,4]. El doblete a 2930 y 2860 cm^{-1} contiene información del modo vibracional $\nu(\text{C-H})$ simétrico y asimétrico [4,6]. La banda a 1636 cm^{-1} corresponde al modo vibracional de flexión del agua $\delta(\text{H-O-H})$ y la vibración a un número de onda de 512 cm^{-1} estaría relacionada con la vibración del oxígeno terminal del enlace Sn-OH [4,6]

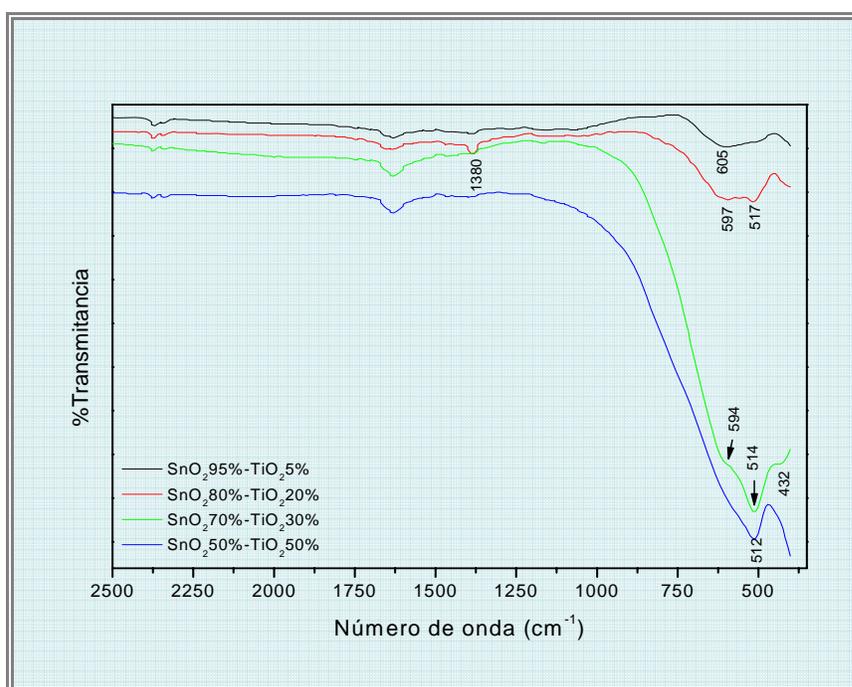


Figura 6.7.- Ampliación de la zona a bajos números de onda, de los espectros IR correspondientes a muestras que contenían diferentes concentraciones de TiO₂, sintetizadas por el método de precipitación controlada.

Los espectros IR de la figura 6.7 fueron utilizados para realizar una comparación entre muestras con diferentes concentraciones de titanía para determinar así el efecto que tiene dicha concentración, presente en la solución sólida, sobre la microestructura y las propiedades del polvo sintetizado. En esta figura se observa que a bajos números de onda se

presenta un desplazamiento de la banda ubicada en 512 cm^{-1} , hacia un número mayor, y la aparición de dos bandas una a 594 cm^{-1} , que también presenta desplazamiento, y otra a 432 cm^{-1} que se hace evidente a partir del espectro de la muestra que contiene 30% en moles de TiO_2 ; dicho desplazamiento de las bandas hacia números de onda mayores indica debilitamiento del enlace Sn-O [4,6]. La superposición de los espectros completos, relacionados con los de la figura 6.7, se encuentra en el Apéndice B figura B.1.

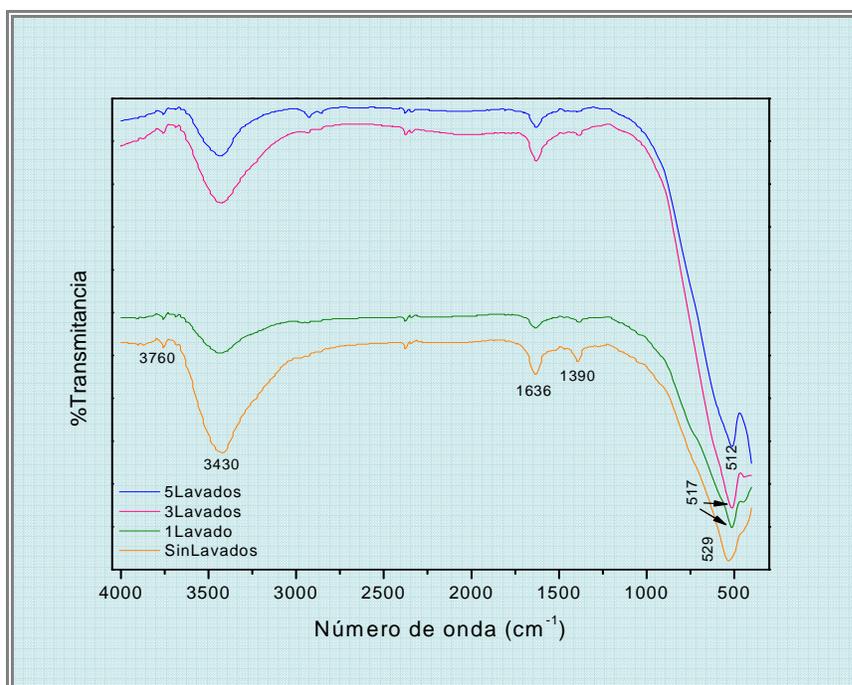


Figura 6.8.- Espectros FTIR correspondientes a una muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , con diferente número de lavados, sintetizada por el método de precipitación controlada.

El efecto del proceso de lavado, sobre el precipitado obtenido, también se estudió y los resultados se indican en la figura 6.8. En ella se observa una variación significativa del número de onda asignado a las bandas situadas

por debajo de 1000 cm^{-1} , presentándose un desplazamiento de la banda a 529 cm^{-1} hacia menores números de onda, en la medida que se realizan los lavados; este comportamiento pone en evidencia el fortalecimiento del enlace $\nu(\text{Sn-O})$ [6]. Un análisis similar se realizó para las muestras con concentraciones 5%, 20% y 30% en moles de titanio; los espectros se muestran en el Apéndice B en las figuras B.2, B.3, y B.4. En ellos son evidentes variaciones importantes en la forma y ubicación de las bandas ubicadas a menores números de onda.

Posteriormente se trataron térmicamente las muestras, a diferentes temperaturas, para determinar el efecto que tiene este parámetro sobre los grupos funcionales presentes en el polvo cerámico sintetizado (figura 6.9).

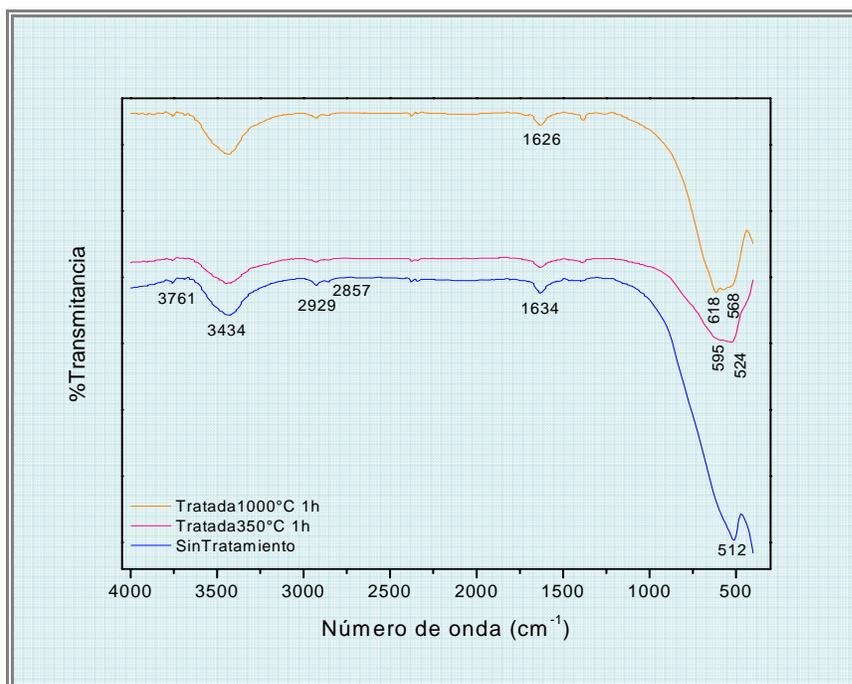


Figura 6.9.- Espectros FTIR correspondientes a la muestra que contenía 50% en moles de TiO₂, sin y con tratamiento térmico a 350°C y 1000°C.

En la figura 6.9 se observa que las bandas comunes a los tres espectros se ubican a 3761 cm^{-1} , modo vibracional ν_{OH} de especies aisladas de Sn-OH, 3434 cm^{-1} , banda ancha que debe contener los modos vibraciones de tensión del enlace O-H simétrico (ν_s) y antisimétrico (ν_a) provenientes del agua absorbida, 1634 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional de flexión del H-O-H y el doblete a 2929 y 2857 cm^{-1} que se puede asociar al enlace C-H. Por otro lado, a bajos números de onda se observa una variación en las bandas allí presentes. Por ejemplo, para la muestra sin tratamiento térmico se tiene una banda ubicada en 512 cm^{-1} que revela la existencia de enlaces Sn-OH y $\nu(\text{Sn-O})$. En cambio, para la muestra tratada a 350°C se observa una división de esta banda dando origen a dos ubicadas a 595 y 524 cm^{-1} y que deben corresponder al enlace O-Sn-O [3,4]. El espectro de la muestra, tratada térmicamente a 1000°C , igualmente presenta estas dos bandas, desplazadas a mayores números de onda, quedando ubicadas en 618 y 568 cm^{-1} . No se puede descartar que la banda ubicada a 568 cm^{-1} [9] pueda contener información del enlace Ti-O.

Luego se le realizaron a las muestras tratamientos térmicos a 1000°C , variando el tiempo de duración del mismo, para determinar el efecto que esta condición tiene sobre los grupos funcionales presentes en el polvo cerámico sintetizado (figura 6.10).

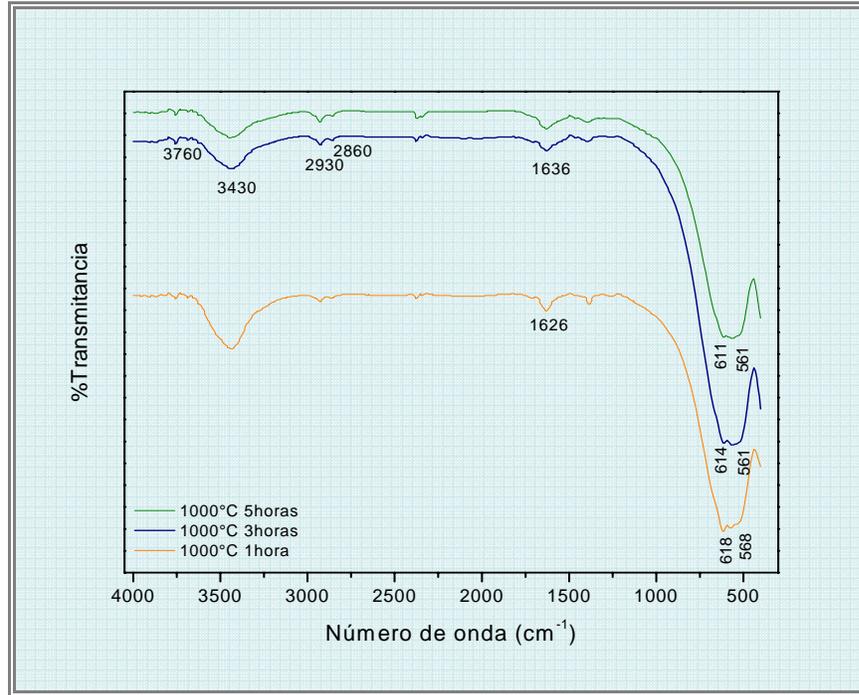


Figura 6.10.- Superposición de los espectros IR correspondientes a la muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , tratada a 1000°C por 1, 3 y 5 horas.

El efecto de la duración del tratamiento térmico a 1000°C se ilustra en la figura 6.10. Los resultados indican que no existe una variación apreciable en las bandas a medida que aumenta el tiempo del tratamiento; las bandas ubicadas en esta región se asocian al modo vibracional del puente oxo, en el enlace O-Sn-O cercanas a 630 cm^{-1} , y vibraciones del enlace $\nu(\text{Sn-O})$, representadas por bandas ubicadas por debajo de 600 cm^{-1} [4].

Habiendo estudiado los efectos del lavado, concentración de TiO_2 , temperatura y tiempo de duración del tratamiento térmico para el sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, se procedió a analizar el efecto del dopaje con antimonio, para lo cual se utilizó el acetato de antimonio (Aldrich) como precursor, dando como

resultado un sistema SnO₂-TiO₂-óxido de Antimonio; los resultados obtenidos se indican a continuación.

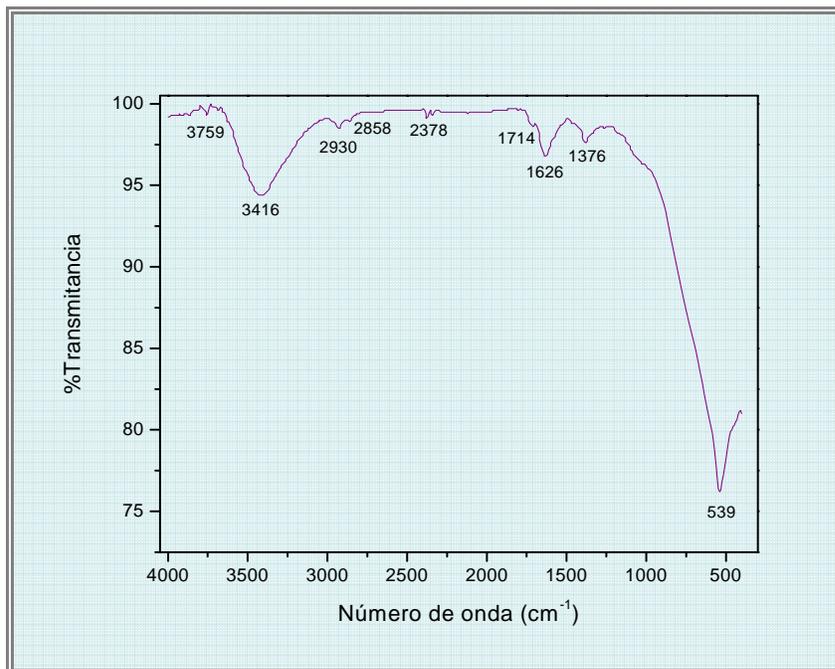


Figura 6.11.- Espectro IR correspondiente a la muestra que contenía 49% en moles de TiO₂, dopada con 1% de óxido de antimonio, sintetizada por el método de precipitación controlada.

El espectro de la muestra con 50% en moles de SnO₂, 49% en moles de TiO₂ y 1% en moles de óxido de antimonio, figura 6.11, presenta bandas por encima de los 1000cm⁻¹, algunas ya indicadas y analizadas previamente, dos de las cuales están ubicadas a 1376 cm⁻¹, que se puede asociar al enlace ν_m N-O del ión nitrato NO₃⁻ [4], y a 1714 cm⁻¹ asociada al grupo CO. La banda a 539 cm⁻¹, que corresponde a la vibración del oxígeno terminal del enlace Sn-OH [3,4], es bastante aguda.

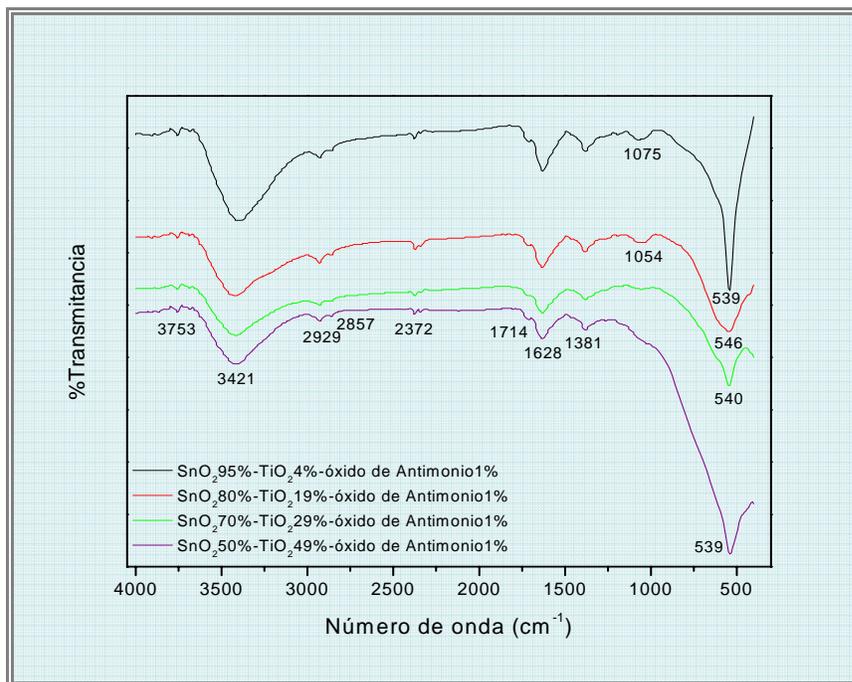


Figura 6.12.- Superposición de los espectros IR correspondientes a muestras que contenía diferentes concentraciones de TiO₂, con un dopaje de 1% de óxido de Antimonio, sintetizadas por el método de precipitación controlada.

En la figura 6.12 se observa el efecto de la concentración de TiO₂ en el sistema que contiene SnO₂ y un 1% en moles de óxido de Antimonio. En estos espectros, figura 6.12, se observan las bandas ubicadas a 1714 cm⁻¹, correspondiente al grupo CO y a 1381 cm⁻¹, asociada al ión nitrato NO₃⁻ [4]; las bandas ubicadas entre 539 y 546 cm⁻¹ indicarían la presencia de enlaces Sn-OH y Sn-O, principalmente, así como Ti-O.

Estos espectros, a diferencia de los mostrados en la figura 6.7, presentan una banda a mayor número de onda, ~ 539 cm⁻¹, que sufre pequeñas

variaciones al aumentar la concentración de TiO_2 . Por lo tanto, en este caso, el cambio más significativo que se observa es la forma aguda de esta banda, y ya no es tan evidente la presencia de los enlaces $\nu(\text{Sn-O})$ y $\nu(\text{Sn-OH})$; mientras las bandas a bajos números de onda del sistema libre de antimonio es ancha, indicando el solapamiento de varias bandas, la de las muestra que contiene antimonio es única y bien aguda (el solapamiento de bandas no es tan evidente).

❖ **Resultados de Difracción de Rayos X (DRX)**

Para identificar las principales fases cristalinas presentes en las muestras estudiadas se utilizó Difracción de Rayos X. Los difractogramas correspondientes se indican en las figuras 6.13 a 6.21.

Inicialmente se estudió el efecto del proceso de lavado sobre las características del precipitado inicial. Se tomó como referente la muestra a la cual no se le había realizado ningún lavado, y se comparó con muestras sólidas obtenidas de las diferentes etapas del proceso; los difractogramas obtenidos se indican en la figura 6.13.

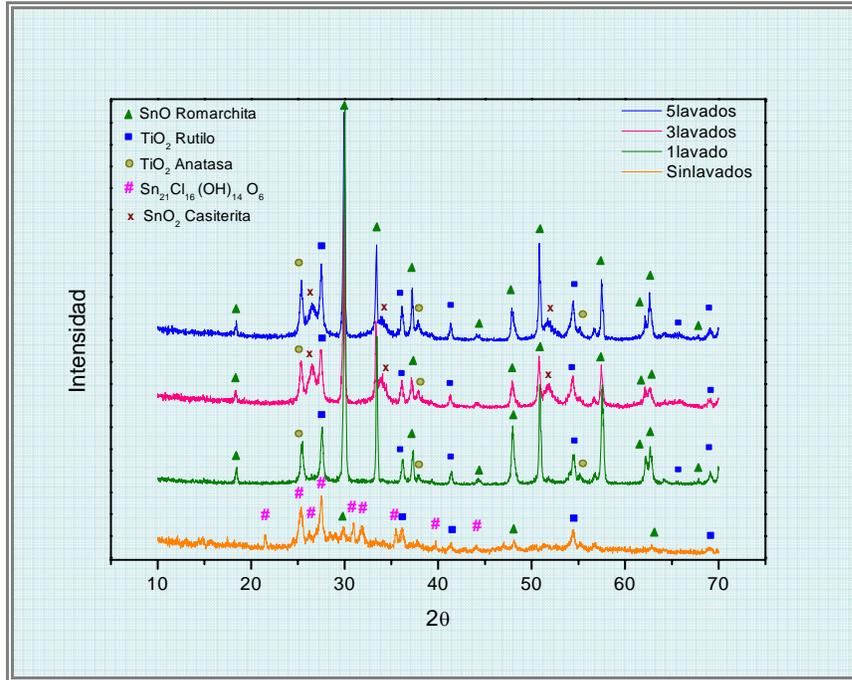


Figura 6.13.- Difractogramas correspondientes a la muestra sintetizada por el método de precipitación controlada, que contenía 50% en moles de TiO₂, con diferente número de lavados.

En la figura 6.13 se muestra la superposición de los difractogramas correspondientes a muestras sólidas obtenidas del proceso de lavado realizado a la muestra con 50% en moles de SnO₂ y 50% en moles de TiO₂. En ellos se observa claramente la evolución que tiene la misma a medida que se realizan los lavados; se parte de un difractograma que indica la presencia de un oxi-hidróxido de cloruro de estaño Sn₂₁Cl₁₆(OH)₁₄O₆ (PDF 35-907). Este compuesto se fue transformando hasta convertirse, después de 5 lavados, en Romarchita (SnO), como fase principal, Rutilo (TiO₂) y algunos picos de Anatasa y Casiterita, fases cristalinas que se hicieron evidentes desde el tercer lavado.

De lo anterior se puede concluir que el proceso de lavado es muy efectivo en la eliminación de cloruros y para la obtención final de los óxidos, presentándose separación de fases, la cual es evidente porque los picos correspondientes a las fases cristalinas del SnO_x y TiO_2 son distinguibles, los unos de los otros, y no hay solapamiento de los mismos.

Un estudio similar se le realizó a la muestra con 70% en moles de SnO_2 y 30% en moles de TiO_2 , cuyos difractogramas se observan en la figura B.8 del Apéndice B. Los difractogramas indican que en el sistema sin lavado están presentes las siguientes fases cristalinas: Romarchita (SnO PDF 06-0395), TiO_2 Rutilo (PDF 82-0514) y $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ (PDF 35-0907), ésta última relacionada directamente con la naturaleza del precursor de estaño utilizado. La muestra con un lavado no presenta esta última fase pero sí algunos picos de Casiterita (SnO_2 PDF 71-0652) y una gran contribución por parte del $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (PDF 84-2157). En el sólido del tercer lavado aparece la fase TiO_2 Anatasa (PDF 73-1764) y para la muestra del quinto lavado desapareció por completo el oxi-hidróxido transformándose totalmente en Romarchita. Como puede observarse en este último difractograma, figura B.8 del Apéndice B, la muestra con 5 lavados, presenta separación de fases al igual que en la muestra con 50% en moles de titanio.

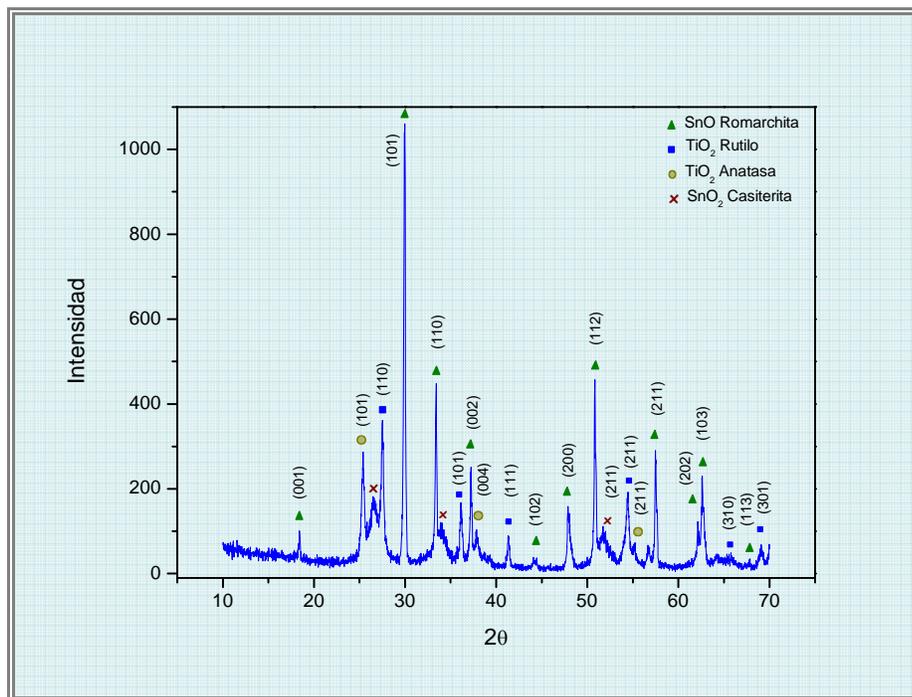


Figura 6.14.- Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , obtenida por el método de precipitación controlada y que fue sometida a cinco lavados con una solución de dietilamina.

En la figura 6.14 se muestra específicamente el difractograma del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ con 50% en moles de SnO_2 y 50% en moles de TiO_2 correspondiente al precipitado sometido a cinco lavados con la solución de dietilamina. En él es evidente la presencia de Romarchita (SnO PDF 06-0395), TiO_2 tipo Rutilo (PDF 82-0514), Casiterita (SnO_2 PDF 71-0652) y TiO_2 Anatasa (PDF 73-1764), este último debido a la naturaleza del precursor de titanio utilizado; en la figura 6.15 se indica el difractograma del TiO_2 utilizado en el método de precipitación, obtenido por el método pechini a un pH de 3, y que fue calcinado a 600°C durante 1 hora. En este difractograma se

observan como fases cristalinas importantes: TiO_2 Rutilo (PDF 88-1172), y TiO_2 Anatasa (PDF 1-562).

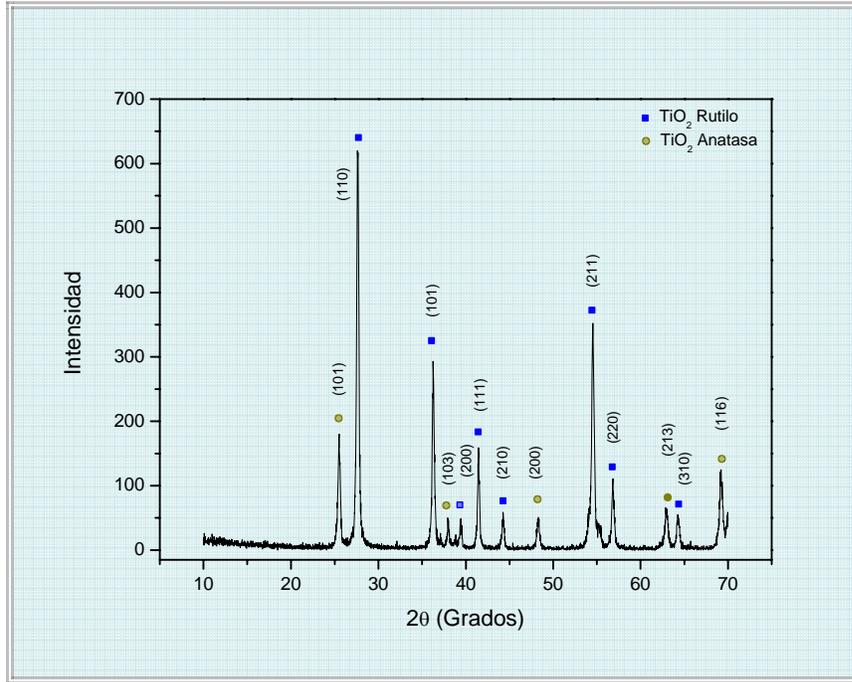


Figura 6.15.- Difractograma de Rayos X del TiO_2 utilizado como precursor en el método de síntesis de precipitación controlada, sintetizado por el método de precursor polimérico, y calcinado a 600°C por 1 hora.

Posteriormente se analizó el efecto de las diferentes concentraciones de Ti sobre las fases cristalinas presentes en las mismas (figura 6.16).

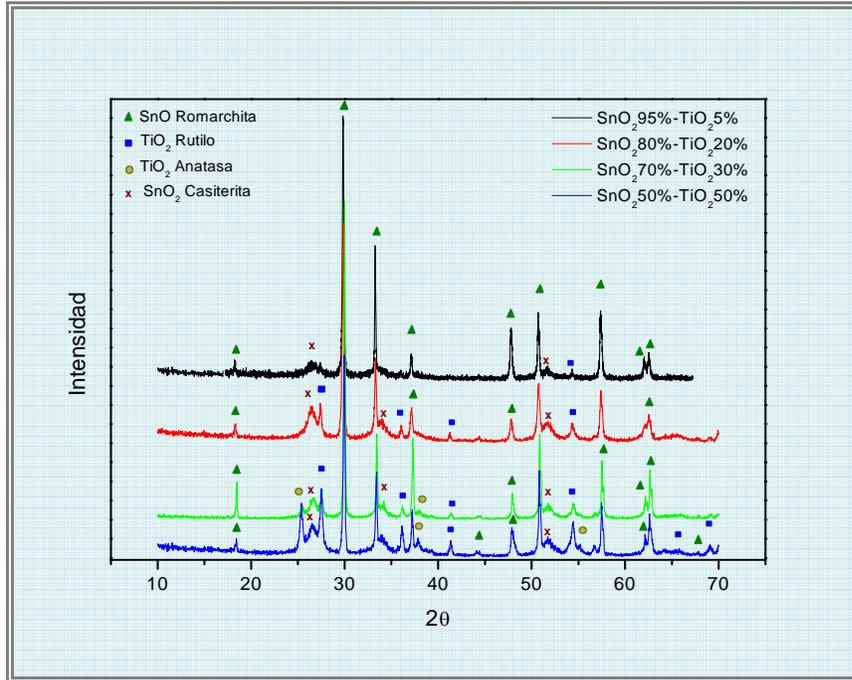


Figura 6.16.- Superposición de los difractogramas de rayos X correspondientes a los precipitados sintetizados por el método de precipitación controlada y que contenían diferentes concentraciones de TiO₂.

Los difractogramas de la figura 6.16, para el precipitado que contiene 50% de TiO₂, indican que la fase cristalina más importante es la Romarchita, SnO, es evidente la presencia de la Casiterita, SnO₂, además de TiO₂ tipo Rutilo (PDF 82-0514) y Anatasa. En el precipitado que contenía 30% en moles de TiO₂, están presentes las fases anteriormente mencionadas pero con una menor intensidad de los picos correspondientes al TiO₂ Anatasa. Por otro lado, el precipitado que contenía 20% en moles de óxido de titanio también presentó fase Romarchita, casiterita, picos del Rutilo y no hubo evidencia de TiO₂ Anatasa debido, obviamente a la reducción en la concentración del óxido de titanio en la muestra. Por último, en el precipitado con 5% en moles de óxido

de titanio la fase SnO (PDF 06-0395) fue la principal fase cristalina, además estaba bien cristalizada.

Observando los difractogramas de la figura 6.16 es evidente la separación de las fases de SnO_x y TiO₂ para las diferentes concentraciones estudiadas, salvo para la que contenía 95% en moles de Sn y 5% en moles de Ti. Estos resultados, junto con los obtenidos de los espectros IR (figura 6.7), indican que para bajas concentraciones de TiO₂ se favorece la estabilización de la fase Romarchita, la cual estaría relacionada con las bandas ubicadas cerca a los 600 cm⁻¹.

Luego, se realizaron tratamientos térmicos a 350 y 1000°C a la muestra con 50% en moles de Ti para observar el efecto de la temperatura en la transformación de fases cristalinas y en la separación de las fases SnO_{2-x} y TiO₂.

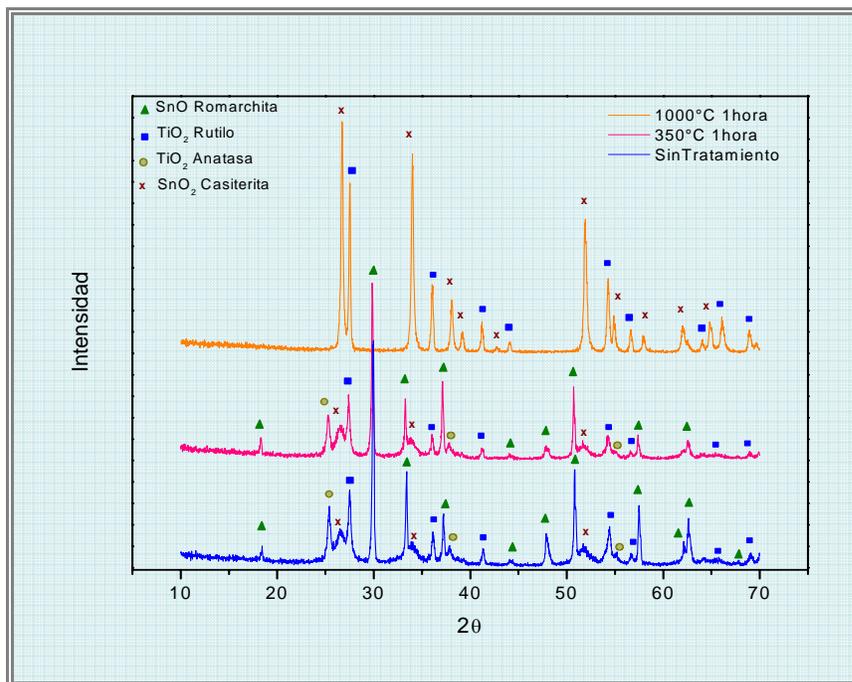


Figura 6.17.- Difractogramas correspondientes a la muestra que contiene 50% en moles de TiO₂, sin y con tratamiento térmico a 350 y 1000°C por 1 hora.

Las muestras con y sin tratamiento térmico, cuyos DRX se observan en la figura 6.17, presentan picos de difracción correspondientes a la Romarchita (SnO), fase principal en los difractogramas de la muestra sin tratamiento térmico y la tratada a 350°C, Casiterita (SnO₂), TiO₂ tipo Rutilo (PDF 82-0514) y tipo Anatasa. En el difractograma de la muestra tratada a 1000°C se observan picos bien definidos de solo dos fases cristalinas: Casiterita (PDF 03-0439) y TiO₂ tipo Rutilo (PDF 78-1509), lo que indica una clara separación de fases. Posteriormente se realizaron tratamientos térmicos a 1000°C variando la duración del mismo, para observar si el tiempo tenía algún efecto sobre la separación de las fases de SnO_{2-x} y TiO₂ en la muestra.

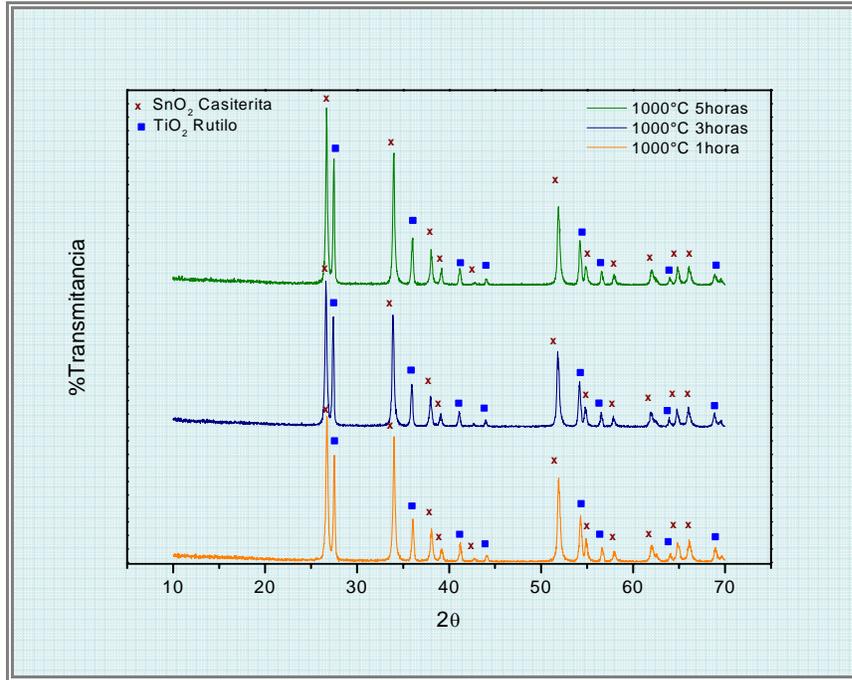


Figura 6.18.- Difractogramas correspondientes a la muestra que contenía 50% en moles de TiO₂, tratada a 1000°C por 1, 3 y 5 horas.

Los difractogramas de muestras sometidos a tratamientos térmicos a 1000°C por 1, 3 y 5 horas, figura 6.18, presentan picos de difracción correspondientes a la Casiterita (SnO₂ PDF 03-0439) y al TiO₂ tipo Rutilo (PDF 78-1509), como fases cristalinas principales. Al tratar las muestras a altas temperaturas se obtuvo un material muy bien cristalizado con evidencia clara de separación de fases, situación que se hace evidente porque los picos correspondientes al Rutilo y a la Casiterita son distinguibles los unos de los otros. Además, relacionando los resultados anteriores con el desplazamiento de las bandas a bajos números de onda, en los espectros de la figura 6.9, se puede concluir que las bandas ubicadas por encima de los 600 cm⁻¹, ponen en evidencia la existencia de Casiterita en la muestra.

Uno de los dopantes importantes a utilizar en el sistema $\text{SnO}_{2-x}\text{-TiO}_2$, pensando en sus aplicaciones, es el antimonio (Sb). En la figura 6.19 se muestra un difractograma del sistema $\text{SnO}_{2-x}\text{-TiO}_2$ -óxido de antimonio.

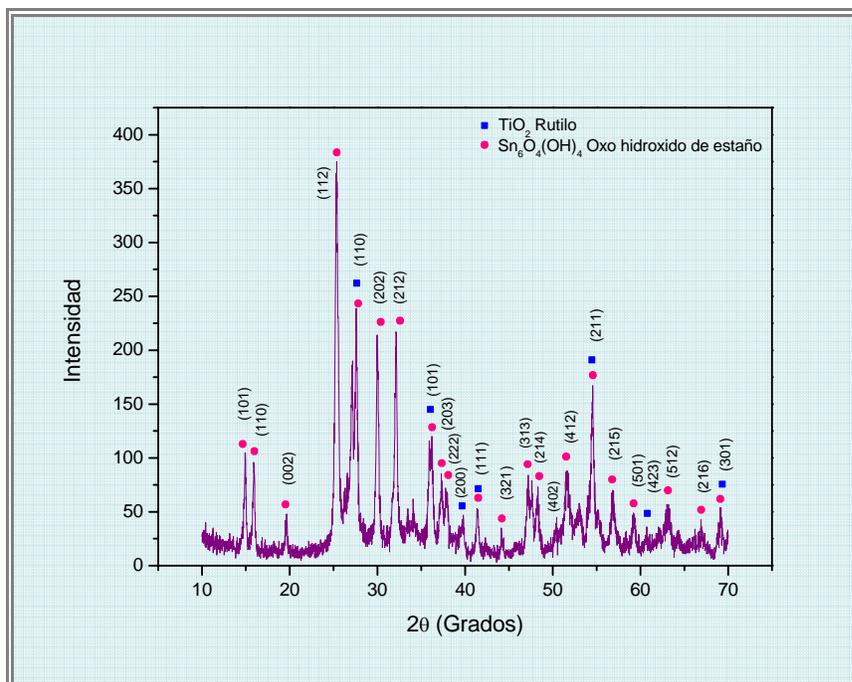
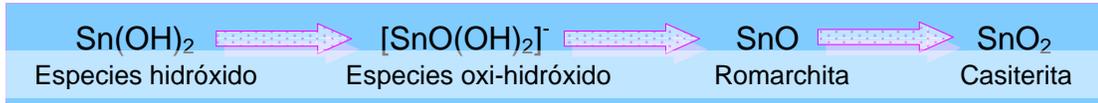


Figura 6.19.- Difractograma de Rayos X de la muestra $\text{SnO}_{2-x}\text{-TiO}_2$ – óxido de Antimonio con una concentración de 50%, 49%, y 1% respectivamente, obtenida por el método de precipitación controlada.

Para determinar las fases cristalinas presentes en el sistema $\text{SnO}_{2-x}\text{-TiO}_2$ -óxido de Antimonio, se analizó el difractograma de la figura 6.19 correspondiente a la muestra con 50% en moles de SnO_{2-x} , 49% en moles de TiO_2 y 1% en moles de óxido de Antimonio. En el se hace evidente la presencia del TiO_2 tipo Rutilo (PDF 78-1509), y del Oxi-hidróxido de estaño ($\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ PDF 84-2157), con un aporte representativo en picos de difracción de este último compuesto. Comparando el difractograma de la figura 6.19 con el de la figura 6.14, se concluye que la incorporación del

antimonio favorece la estabilización de la fase cristalina $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (oxi-hidróxido de estaño), la cual es menos estable que la Romarchita, condición que se ilustra en la evolución de especies de estaño mostrada a continuación [7]:



Para determinar el efecto de la temperatura sobre el sistema $\text{SnO}_{2-x}\text{-TiO}_2$ dopado con Sb se trató una muestra, con concentración 50-49-1, a 1000°C durante 5 horas.

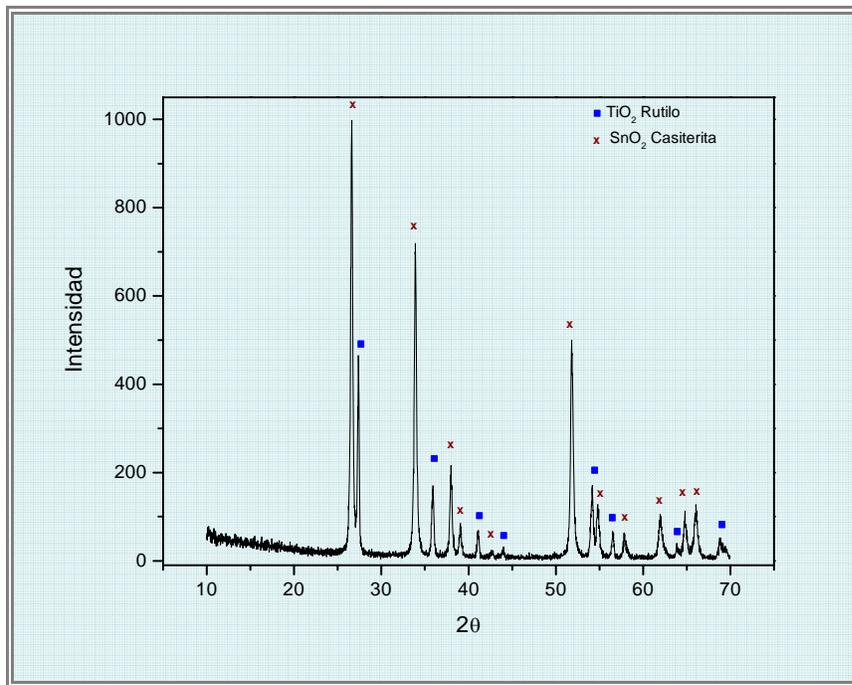


Figura 6.20.- Difractogramas de rayos X correspondiente a la muestra que contenía 49% en moles de TiO_2 , dopadas con 1% de óxido de antimonio, sintetizada por el método de precipitación controlada y tratada térmicamente a 1000°C por 5 horas.

En la figura 6.20 se presenta el difractograma correspondiente a la muestra con 49% en moles de TiO_2 dopada con 1% de antimonio, que fue tratada

térmicamente a 1000°C por 5 horas. Se observa claramente que existen dos fases cristalinas Casiterita (SnO_2 PDF 03-0439) y TiO_2 tipo Rutilo (PDF 78-1509), poniéndose en evidencia la separación de las fases SnO_2 y TiO_2 .

También se utilizó DRX para determinar el efecto de las diferentes concentraciones de titanio, con 1% en moles de antimonio, sobre las fases cristalinas presentes en las muestras; los difractogramas obtenidos se indican en la figura 6.21.

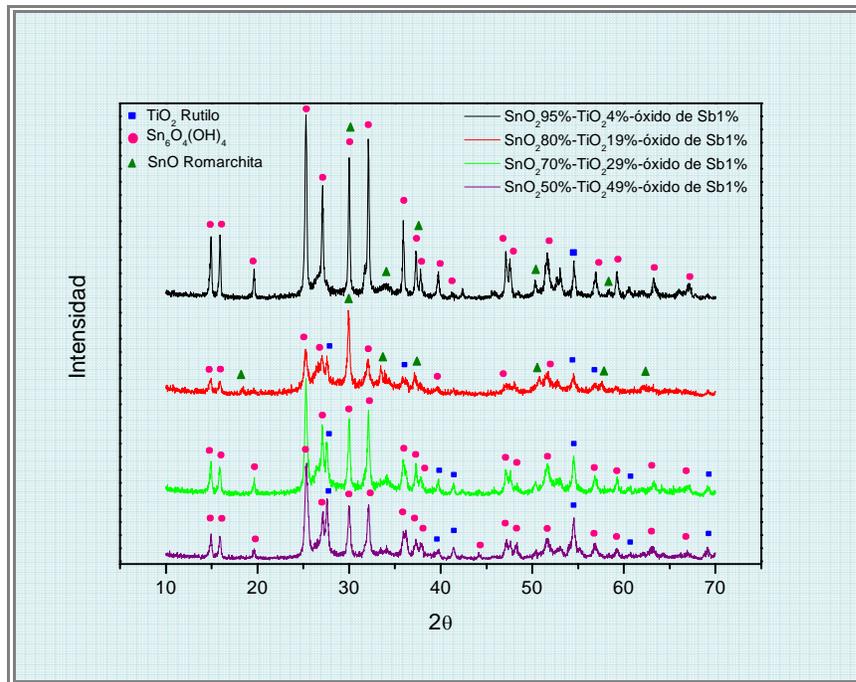


Figura 6.21.- Superposición de los difractogramas de rayos X correspondientes a muestras con diferentes cantidades de TiO_2 , dopadas con 1% de óxido de Antimonio, y sintetizadas por el método de precipitación controlada.

Las principales fases cristalinas presentes en estas muestras, según los difractogramas de la figura 6.21, son Oxi-hidróxido de estaño $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$

(PDF 84-2157), siendo la fase más importante, y TiO_2 tipo Rutilo (PDF 78-1509). Para la muestra con 80% en moles de Sn, 19% en moles de Ti y 1% en moles de Sb, las principales fases cristalinas fueron: Rutilo (TiO_2), Oxi-hidróxido de estaño ($\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ PDF 46-1486), y se observa la aparición de Romarchita (SnO), con una aporte representativo en picos de difracción.

❖ **Resultados de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)**

Con la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión se determinó el tamaño y la morfología de las partículas constituyentes del polvo cerámico, además se realizó microanálisis con EDX con el fin de determinar los elementos presentes en regiones determinadas de la muestra y difracción de electrones para establecer la cristalinidad de la muestra.

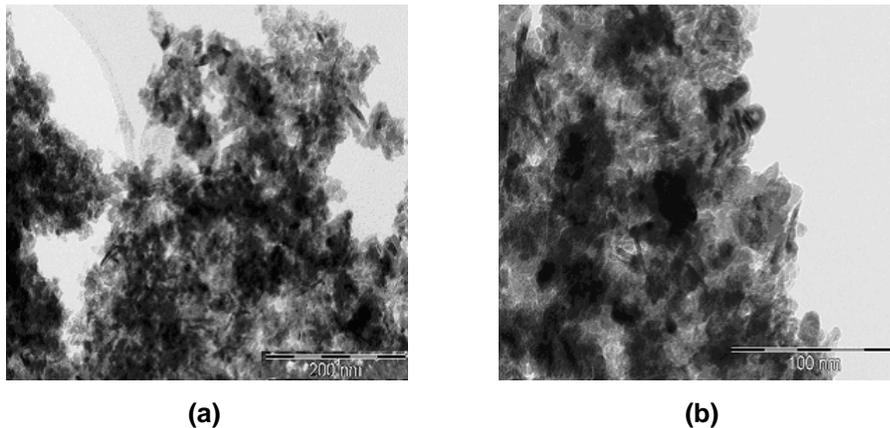


Figura 6.22.- Fotografías obtenidas con MET de una muestra sintetizada por coprecipitación:

(a) Barra de 200 nm y (b) Barra de 100 nm. El sistema $\text{SnO}_{2-x}\text{-TiO}_2$ tiene una composición

50-50.

En las fotografías obtenidas con MET, figura 6.22, es evidente que el tamaño de partícula es menor a 20nm y que existe alta homogeneidad en las mismas lo que ratifica la efectividad de las rutas químicas de síntesis para obtener polvos nanoparticulados.

Para verificar lo que se concluyó con relación al difractograma de la figura 6.14, acerca de la separación de fases, se realizó el microanálisis de EDX de las partículas resaltadas en las fotografías obtenidas con MET, figuras 6.23 y 6.24, de la muestra con 50% en moles de SnO₂ y 50% en moles de TiO₂ sintetizada por el método de precipitación controlada.

Consultando la energía referencial de rayos x, se reconocieron los elementos presentes en la muestra, y que son los que se indican en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1.- Energías referenciales de rayos x para los elementos presentes en la muestra con 50% en moles de SnO_x y 50% en moles de TiO₂, sintetizada por el método de precipitación controlada.

Elemento	K α	K β	L α	L β
Cu	8,05	8,90	0,90	1,00
Ti	4,51	4,93	--	--
Sn	25,27	28,48	3,44	3,66

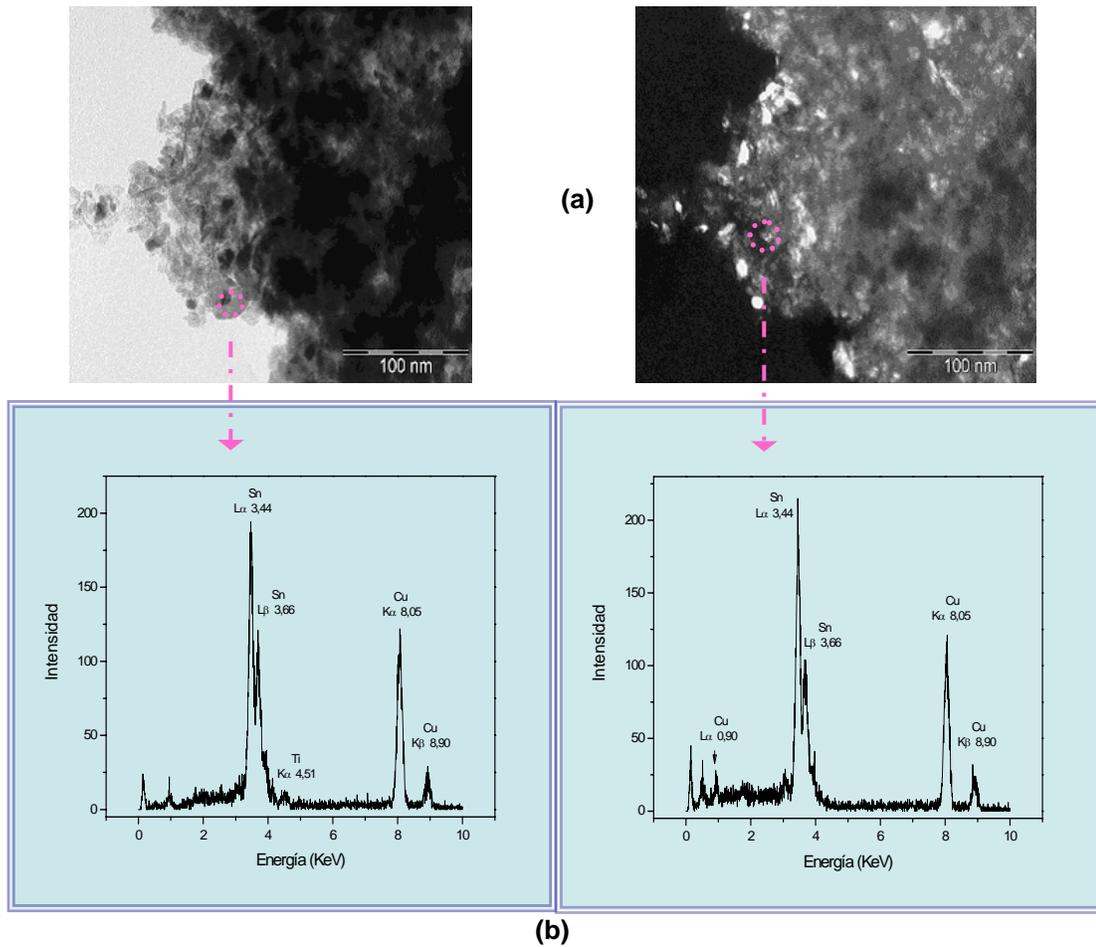


Figura 6.23.- (a) Fotografías obtenidas con MET de una muestra con 50% en moles de SnO_2 y 50% en moles de TiO_2 , obtenida por el método de precipitación controlada, y (b) los respectivos resultados de microanálisis con EDX.

En las fotografías de la figura 6.23 pueden distinguirse partículas grandes y oscuras a las que al realizarles el análisis de EDX se encontró que estaban constituidas por SnO_2 en su totalidad; la señal de cobre aparece por la forma como se preparó la muestra.

Por otro lado, se realizó una búsqueda exhaustiva para encontrar donde predominaba el TiO_2 ; la figura 6.24 muestra los resultados de esta búsqueda.

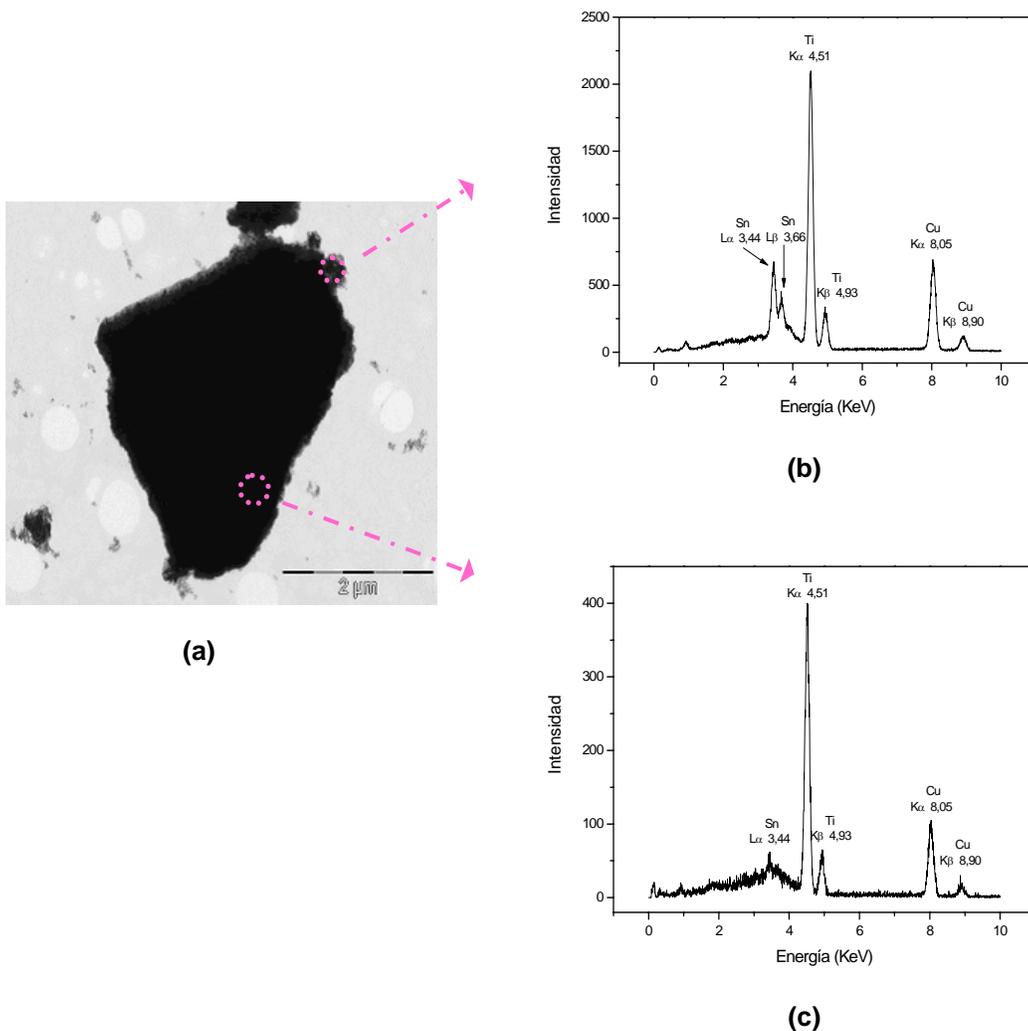


Figura 6.24.- (a) Fotografía obtenida con MET de una partícula de los polvos cerámicos con concentración 50%-50%, SnO₂-TiO₂, y los respectivos microanálisis de EDX, tomado en la parte superior derecha (b) y en el interior de la partícula (c).

En la figura 6.24 se muestra la fotografía obtenida con MET de una partícula grande de los polvos cerámicos con concentración 50%-50% SnO₂-TiO₂. Mediante el análisis con EDX se pudo determinar que estaba constituida por casi un 100% de TiO₂, como puede observarse en las figuras 6.24 (b) y (c).

Con este resultado, y el obtenido de la figura 6.23, se puede concluir que hay una separación de las fases SnO_{2-x} y TiO_2 presentes en el sistema.

En las figuras 6.22 a 6.24, fotografías obtenidas con Microscopía Electrónica de Transmisión, se evidencia el tamaño nanométrico que presentan las partículas primarias constituyentes del polvo cerámico; además se observa la separación de las fases SnO_{2-x} y TiO_2 en el sistema. Analizando estos resultados se puede concluir que el sistema está constituido por una matriz de TiO_2 con partículas de SnO_2 inmersas en ella.

Para determinar el grado de cristalinidad de los polvos sintetizados se utilizó difracción de electrones.

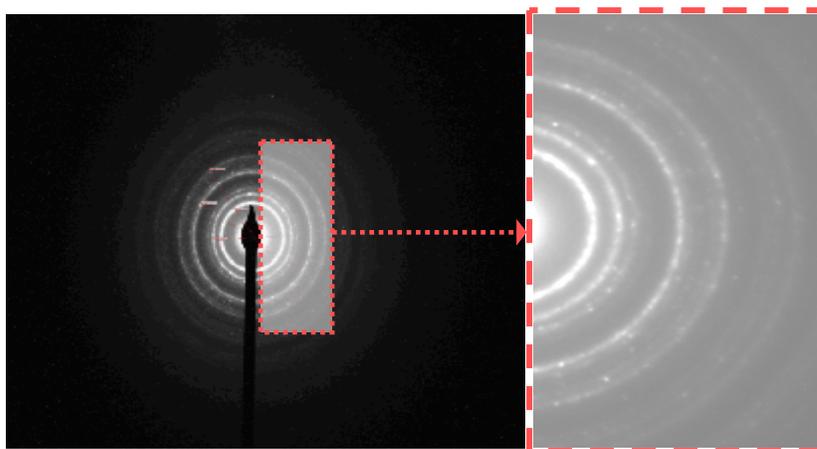


Figura 6.25.- Difracción de electrones para el sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ con una concentración 50% en moles de TiO_2 y 50% en moles de SnO_2 .

En la figura 6.25 puede observarse una serie de aros, que indican amorficidad, y algunos puntos de difracción, que indican la cristalinidad de la

muestra, por tanto se puede concluir que los polvos cerámicos aún no están bien cristalizados.

En la figura 6.26 se presentan las fotografías de muestras en polvo, sintetizadas por el método de precipitación controlada, dopadas con antimonio.

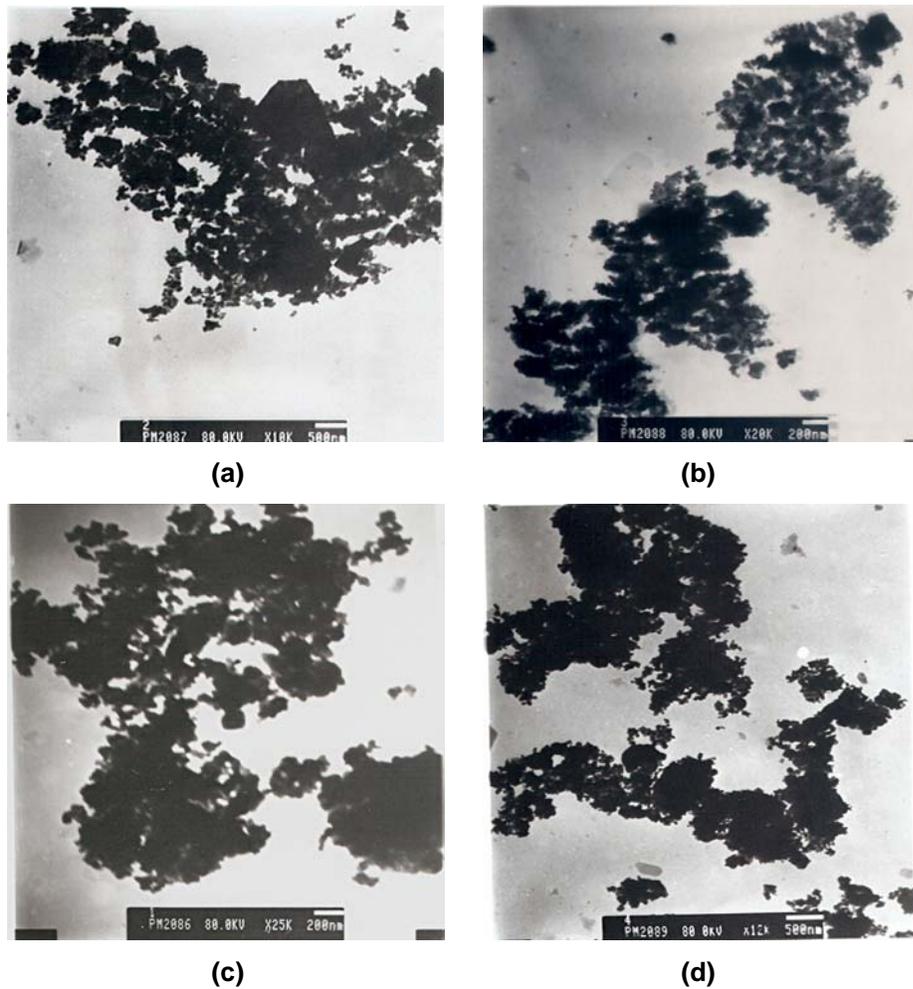


Figura 6.26.- Fotografías obtenidas con MET de muestras, de sistemas $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ -óxido de Antimonio tienen una composición 50-49-1 y 80-19-1, sintetizadas por coprecipitación sin y con tratamiento térmico a 1000°C por 5 horas, (a), (b) y (c), (d), respectivamente.

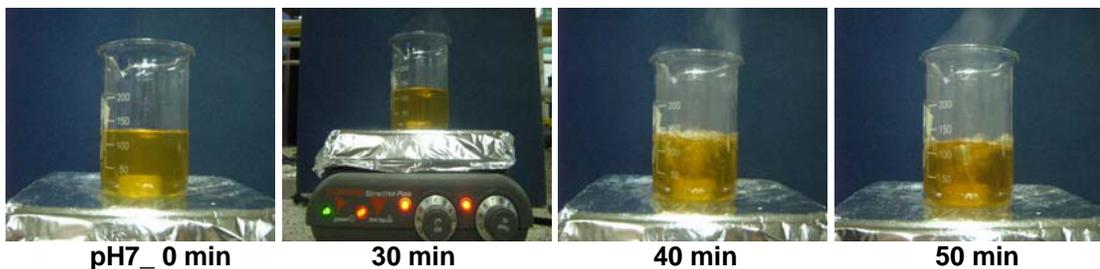
En las fotografías obtenidas con MET, figura 6.26, se observan aglomerados conformados por partículas muy pequeñas menores a 200nm, tanto para las muestras sin tratamiento térmico, figuras 6.26 (a) y (b), como para las tratadas a 1000°C por 5 horas figuras 6.26 (c) y (d). Al comparar la figura 6.22 con la figura 6.26 no se observan cambios apreciables entre el tamaño y forma de los polvos cerámicos sin dopar y los dopados.

Por el tratamiento térmico, las partículas presentan un cierto grado de sinterización y por lo tanto la formación de aglomerados más compactos (agregado), tal como se observa en las figuras 6.26 (c) y (d).

PRECURSOR POLIMÉRICO (PECHINI)

Descripción General

En la figura 6.27 se indica la evolución del sistema Sn-Ti durante el proceso síntesis utilizando el método Pechini. En este método los parámetros considerados fueron pH y temperatura.



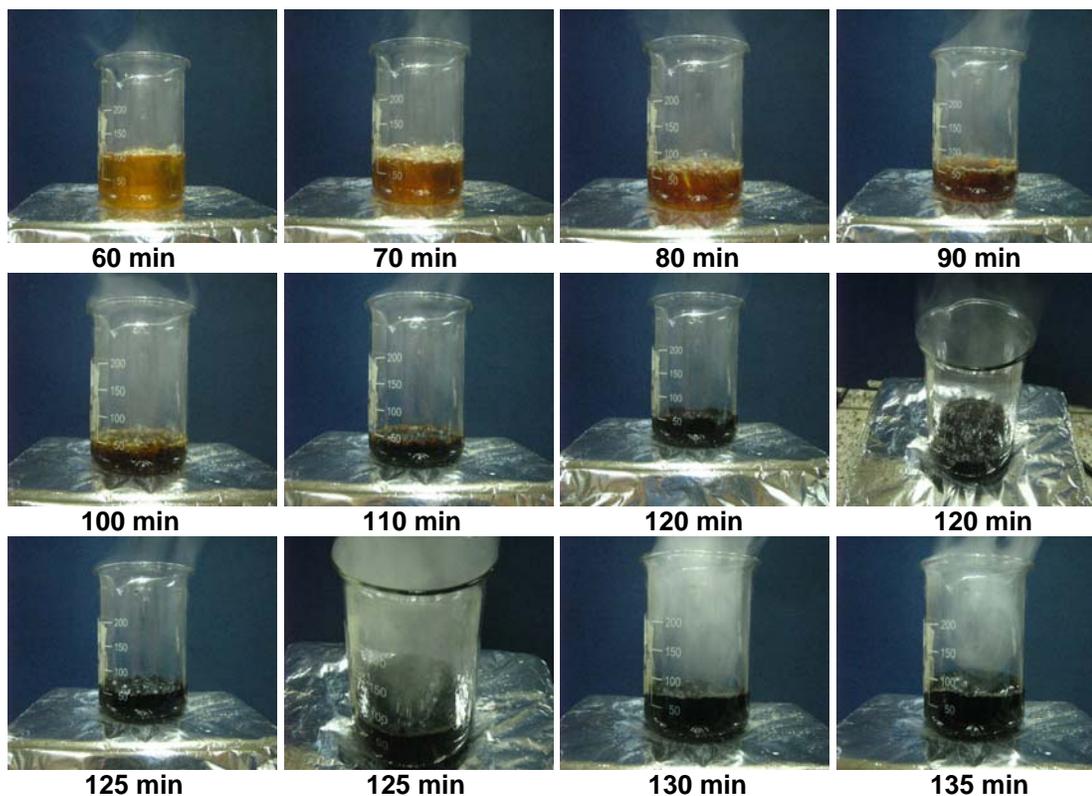


Figura 6.27.- Evolución del sistema SnO_2 - TBT - al someterlo a la acción de la temperatura ($T=140^\circ\text{C}$).

Inicialmente se preparó una solución de etilenglicol, ácido cítrico y el precursor de titanio, TBT, y se lleva a un pH de 3; hasta aquí el sistema es altamente viscoso, presenta turbidez y su color es blanco. Posteriormente se adiciona el SnO_2 , obtenido por el método de coprecipitación, la solución cambia a un color crema y se vuelve menos viscoso. Después de 1 día de agitación, el sistema se lleva hasta un valor de pH 7 para el cual la solución es menos viscosa y el color es amarillento. Al calentar el sistema SnO_2 - TBT - a una temperatura de 140°C , figura 6.27, inicialmente la solución fue amarillenta y transparente. Luego de transcurridos unos minutos empezó a

ebullir y a medida que pasaba el tiempo la solución comenzó a cambiar de color, pasó de amarillo a un café opaco, y se hizo más viscosa; transcurrido más de una hora el sistema adquirió una tonalidad negra convirtiéndose en una solución altamente viscosa, como puede observarse en la últimas fotografías.

La resina resultante se trató en un horno a 350°C obteniéndose un sólido de color negro debido a la cantidad de parte orgánica que posee el sistema, figura 6.28.



Figura 6.28.- Sólido final del sistema SnO_2 - TBT obtenido por el método de precursor polimérico.

❖ **Resultados de Análisis Térmicos Diferencial y Gravimétrico (ATD/TG)**

Con el fin de determinar las temperaturas más adecuadas para tratar térmicamente las muestras obtenidas por el método de precursor polimérico, y obtener los óxidos de interés, se realizaron análisis térmicos diferencial y gravimétrico. Los resultados son los que se indican a continuación.

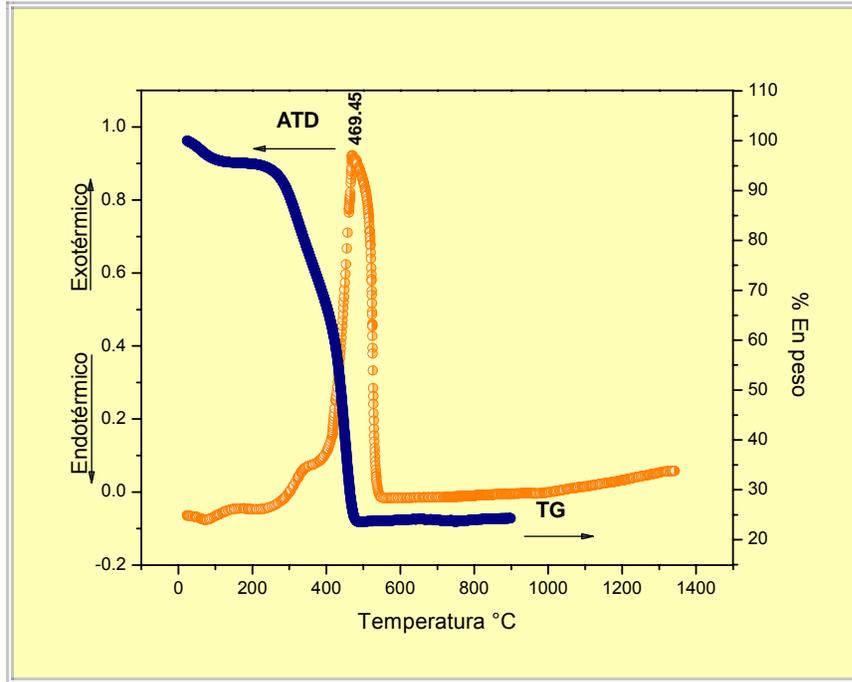


Figura 6.29.- Curvas de ATD/TG TG de la muestra con 5% en moles de TiO_2 obtenida por el método de precursor polimérico.

En las curvas de ATD/TG de la muestra con 5% en moles de TiO_2 obtenida por el método pechini, figura 6.29, se observa un pico exotérmico en 469.45°C correspondiente a la oxidación de la fase orgánica, evento que está acompañado por una pérdida de peso de la muestra, entre 260.53 y 486.67°C , tal como lo indica la curva de TG. A partir de esta última temperatura no se observa variación alguna en el peso del sólido. El pico exotérmico entre ~ 469.45 y 545.00°C contiene, además, información sobre el proceso de cristalización de la muestra.

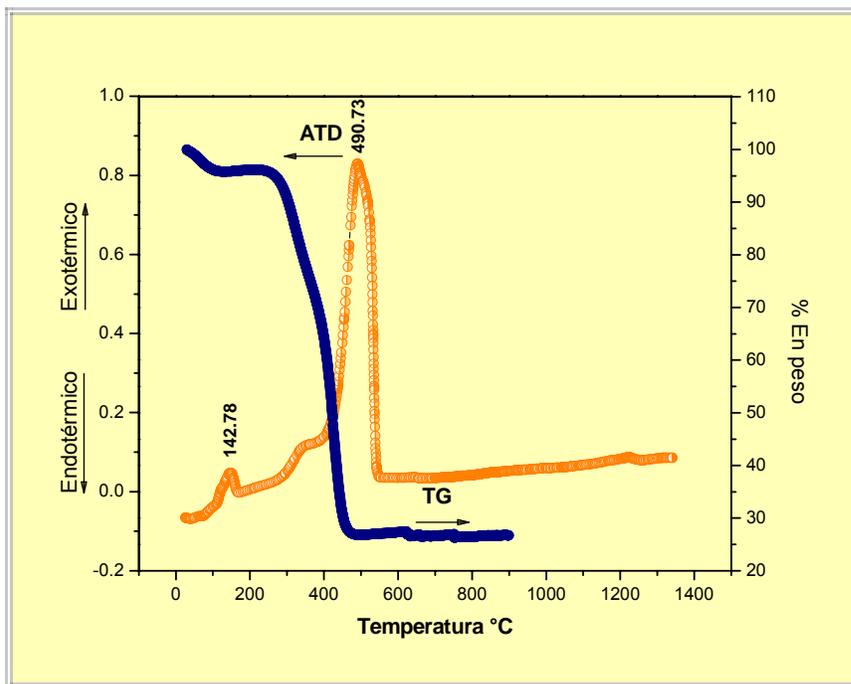


Figura 6.30.- Curvas de ATD/TG de la muestra con 50% en moles de TiO_2 , obtenida por el método de precursor polimérico (pechini).

En las Curvas de ATD/TG de la muestra con 50% en moles de TiO_2 sintetizada por pechini, figura 6.30, se observa un pico exotérmico en 142.78°C , asociado a una pérdida de peso en la curva de TG, que se puede relacionar con la volatilización del butanol [8], el cual resulta como producto de las reacciones del precursor de titanio (TBT) con el agua. Después de este pico se encuentra otro pico exotérmico a 490.73°C que representa principalmente la oxidación de la fase orgánica y que está asociado a una nueva pérdida de peso del $\sim 21\%$, tal como lo indica la curva de TG, entre 261 y 381°C . El cambio de pendiente que presenta la curva TG en esta región indica que comienza la descomposición de la fase orgánica con la formación de compuestos del tipo oxi-carbonatos y por último la disminución

de peso que va desde 381 hasta 478°C, del ~48%, representa la descomposición completa de la fase orgánica, desprendiéndose principalmente CO₂. A partir de los 478°C, en la curva de TG, no se observa más pérdida de peso en la muestra. Observando la curva de ATD se concluye que de 491 a 545°C se puede presentar la cristalización del óxido, evento que no implica pérdida de peso.

Los resultados obtenidos de las curvas de ATD/TG, figuras 6.29 y 6.30, indican que a partir de ~550°C se tiene la materia prima cristalizada, con los óxidos de interés, lista para ser utilizada.

❖ *Resultados de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés)*

Para determinar los grupos funcionales presentes en las muestras de interés, obtenidas por el método de síntesis Pechini, éstas se analizaron utilizando espectroscopía infrarroja.

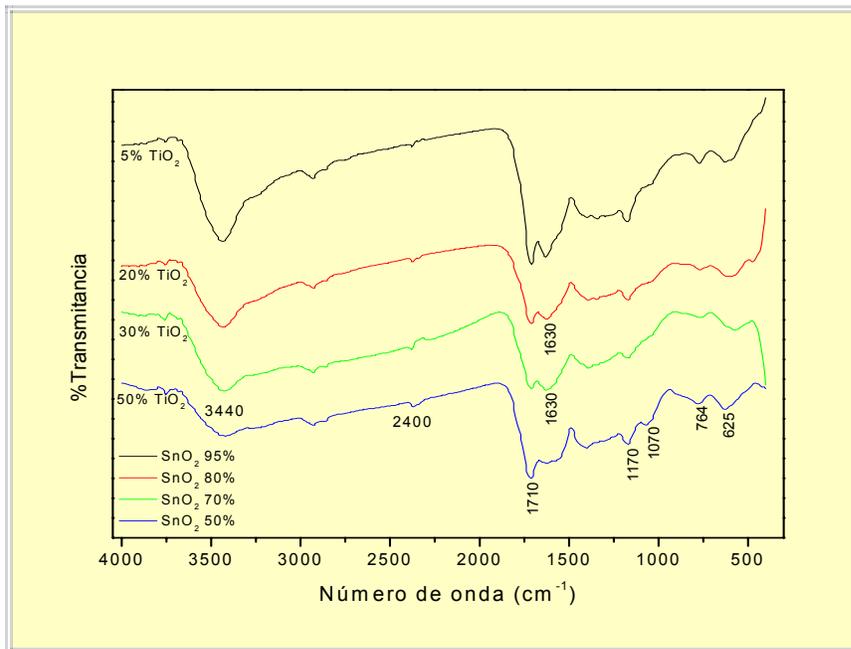


Figura 6.31.- Superposición de espectros IR correspondientes a muestras que contenían diferentes concentraciones de TiO_2 , y que fueron sintetizadas por el método Pechini.

Para determinar el efecto de la concentración de titanio sobre los grupos funcionales presentes en la muestra, se utilizaron los espectros IR de la figura 6.31. Todos estos espectros presentan las bandas del agua a 3440 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de tensión del O-H (modo simétrico ν_s y antisimétrico ν_a), y a 1630 cm^{-1} , perteneciente al modo vibracional de flexión del H-O-H [9]; la banda a 1630 cm^{-1} se va definiendo a medida que se reduce la concentración de TiO_2 en la muestra. La banda a 2400 cm^{-1} corresponde al modo de tensión del CO_2 y la ubicada a 1710 cm^{-1} posiblemente a grupos COOR pertenecientes al dímero del ácido cítrico libre [3,4]. A 1170 cm^{-1} aparece una banda típica del éster, $\nu(\text{C-O})$ [11], y que se genera por la reacción entre el etilenglicol y el ácido cítrico. Las bandas

ubicadas a 764 y a 625 cm^{-1} son típicas de los modos de vibración del O-Sn-O [9]. Adicional a las bandas anteriores aparece otra a 1070cm^{-1} , específicamente en la muestra que contiene 50% en moles de TiO_2 , que corresponde al CO presente o al NH_4NO_3 que se pudo formar en el sistema debido a la reacción de este NH_4OH y el HNO_3 de la solución del SnCl_2 [9].

Los espectros IR indicados en la figura 6.32 corresponden a una muestra sólida del sistema estaño-titanio (50-50), obtenida por el método pechini, pre-calcinada a 350°C y tratada térmicamente a 550°C , 600°C y 900°C .

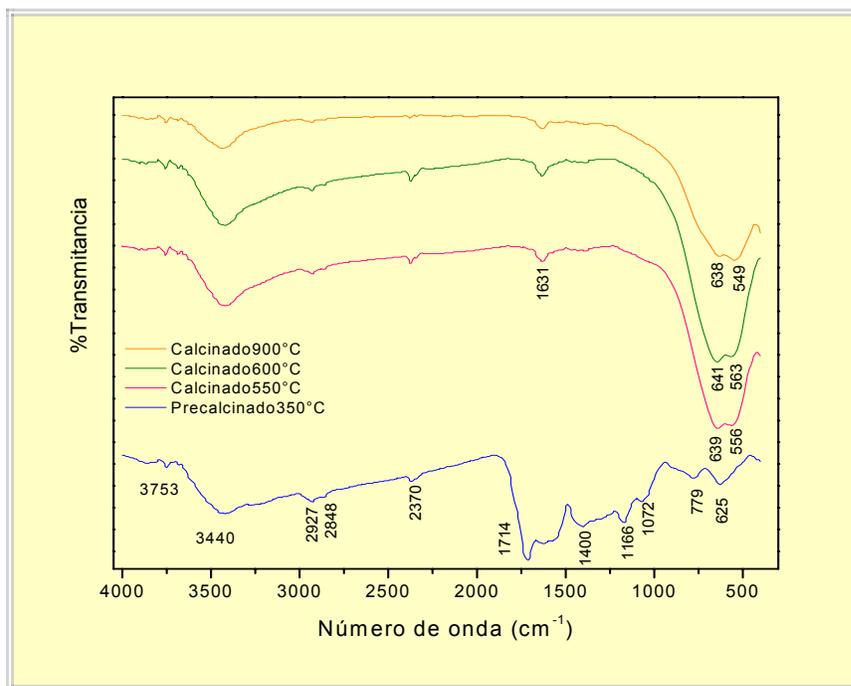


Figura 6.32.- Espectros IR correspondientes a la muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 sintetizada por el método de precursor polimérico, pre-calcinada a 350°C y tratada térmicamente a 550°C , 600°C y 900°C .

En los espectros de la figura 6.32 se deben considerar principalmente las bandas a bajos números de onda, pertenecientes a la región de interés, porque en ella se encuentran las bandas características del óxido obtenido. Se observa que, tratando térmicamente la materia prima, se elimina toda la parte orgánica de la misma destacándose la banda que contiene información de los grupos de interés M-O y M-OH; en la muestra calcinada a 550°C son evidentes las bandas del agua, 3320 y 1627 cm^{-1} , y del grupo funcional C-H, 2953 cm^{-1} . Además, en la muestra tratada a 350°C están presentes las bandas a 1716 cm^{-1} del grupo carbonilo, así como del grupo funcional COO^- a 1392 cm^{-1} , 1071 cm^{-1} del CO, 779 cm^{-1} del O-H y la ubicada a 624 cm^{-1} correspondiente al enlace O-Sn-O. En el espectro de la muestra con tratamiento térmico a 550°C, adicionalmente están presentes las bandas a 695 cm^{-1} , asociada al enlace Sn-O-Sn, y a 556 cm^{-1} correspondiente al enlace Sn-OH. Los espectros de las muestras con otras concentraciones de titanio se indican en las figuras B.5, B.6 y B.7 del Apéndice B. Comparando los espectros de la muestra con 50% en moles de Ti, figura 6.32, con los espectros de las muestras con otros porcentajes en moles de titanio se tiene que para la muestra con 5%, figura B.5 Apéndice B, se presenta un corrimiento hacia bajos números de onda de las bandas ubicadas por debajo de 1000 cm^{-1} , lo que indicaría un efecto en la estructura interna del material por parte de la cantidad de titanio presente en la muestra. Para las muestras con 20% y 30% en moles de titanio, figuras B.6 y B.7 Apéndice B, se observa

un cambio en la forma de la banda porque pasa de una doble banda a una sola banda ancha.

Posteriormente se decidió analizar el efecto de la duración del tratamiento térmico sobre la existencia de ciertos grupos funcionales y para ello se trataron muestras a 900°C durante varias horas, los resultados obtenidos se indican a continuación.

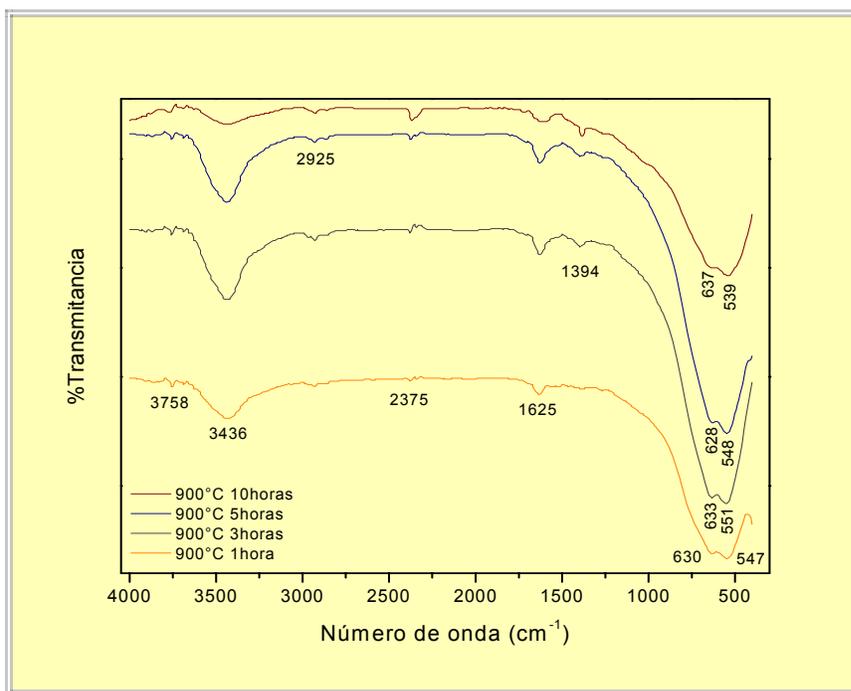


Figura 6.33.- Espectros IR correspondientes a muestras que contenían 50% en moles de TiO₂, sintetizadas por el método de precursor polimérico, que fueron tratadas térmicamente a 900°C por 1, 3, 5 y 10 horas.

En los espectros de la figura 6.33 se observan las bandas ya referenciadas de las figuras 6.31 y 6.32. El interés del presente estudio es analizar las bandas por debajo de 1000 cm⁻¹. Concretamente hay dos bandas que son

las de mayor interés, estas son las ubicadas a 628-637 y 539-551 cm^{-1} y que pueden asociarse a los enlaces O-Sn-O y Sn-O, respectivamente.

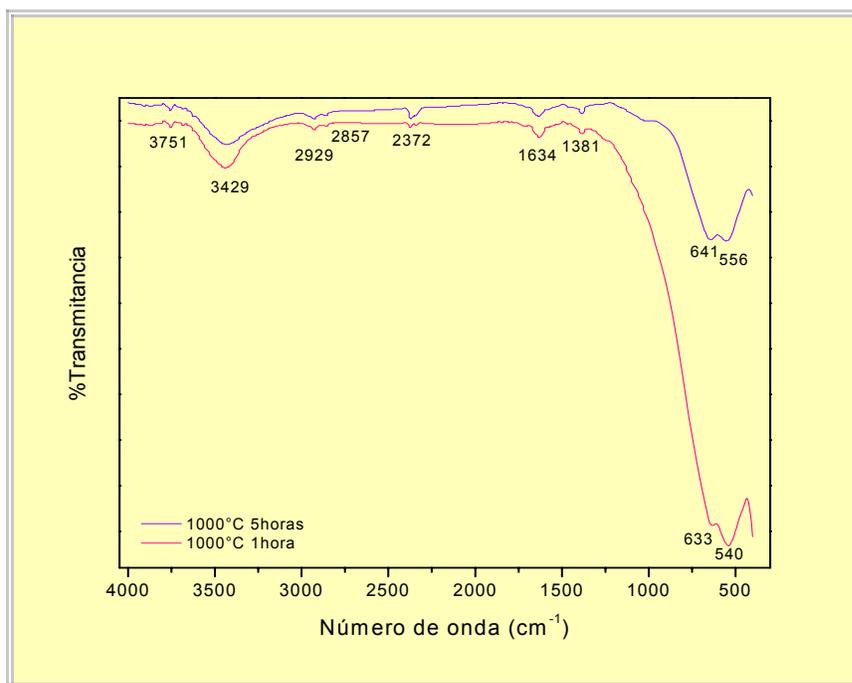


Figura 6.34.- Superposición de los espectros IR correspondientes a la muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , sintetizada por el método de precursor polimérico, tratada a 1000°C por 1 y 5 horas.

En la Figura 6.34 se observan los espectros infrarrojos de la muestra con 50% de TiO_2 , tratada a 1000°C durante 1 y 5 horas. En ellos se presentan las bandas ya referenciadas a 540 y 633 cm^{-1} , tratada 1 hora, y a 556 y 641 cm^{-1} , tratada a 5 horas, y que corresponden a enlaces Sn-O-Sn y Sn-O. Comparando los espectros de la figura 6.34, síntesis por pechini, con los de la figura 6.10, síntesis por coprecipitación, se observa que la ubicación de las bandas por debajo de 1000 cm^{-1} es diferente poniendo en evidencia que la estructura interna de las muestras es diferente; es bueno recordar en este

momento que las muestras obtenidas por precipitación presentaron separación de las fases de SnO_{2-x} y TiO_2 (figura 6.18) por lo que una de sus bandas debe dar entonces información del enlace Ti-O.

❖ *Resultados de Difracción de Rayos X (DRX)*

Para identificar las fases cristalinas presentes en las muestras obtenidas por el método de precursor polimérico se utilizó Difracción de Rayos X. Los difractogramas se muestran en la figura 6.35 y estos corresponden a muestras tratadas a diferentes temperaturas.

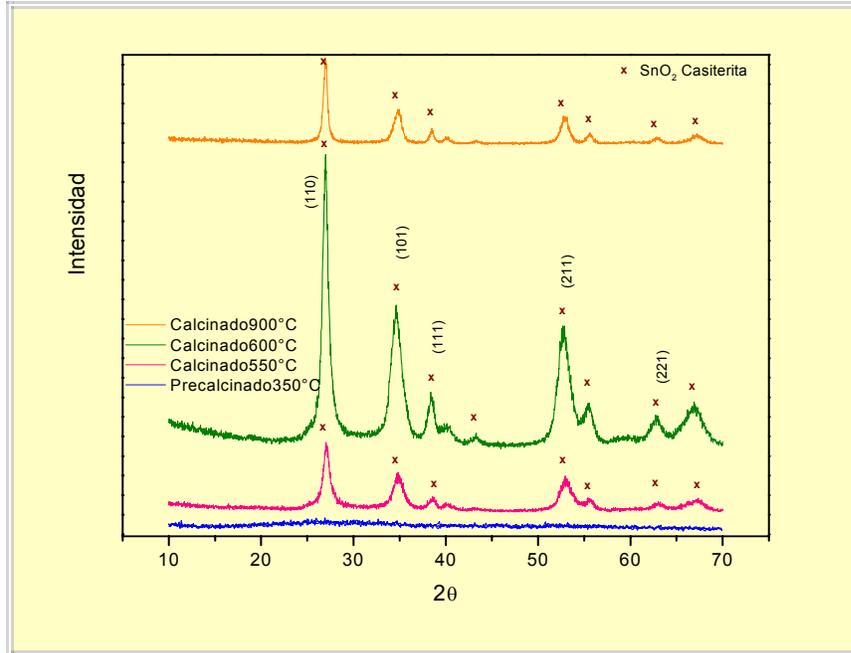


Figura 6.35.- Superposición de los difractogramas correspondientes a la muestra que contenía 50% en moles de TiO_2 , sintetizada por el método de precursor polimérico, calcinada a diferentes temperaturas durante 1 hora.

En los difractogramas de la figura 6.35 se observa como avanza la cristalización de la materia prima obtenida debido a los tratamientos térmicos realizados. Al principio, la muestra pre-calcinada a 350°C es amorfa pero a medida que se realizan los diferentes tratamientos térmicos se evidencia la consolidación de la fase Casiterita SnO₂ (PDF 03-0439 ó 41-1445), no muy bien cristalizada para las temperaturas de 550 y 600°C pero si para la muestra tratada a 900°C. Algo similar se observa para las muestras con diferente concentración de titanio (ver las figuras B.9 y B.10 que se encuentran en el Apéndice B).

Lo más importante a resaltar si se comparan los difractogramas de la figura 6.35, síntesis por Pechini, con los de la figura 6.17, síntesis por precipitación, es que en los primeros no se presenta la separación de las fases de SnO_x y TiO₂ y que existe una fase cristalina única, SnO₂, en las muestras tratadas a T \geq 550°C. Estos resultados, al analizar los estudios de DRX de las muestras sintetizadas, permitirían justificar las diferencias que se encontraron al comparar los espectros de IR de las muestras sintetizadas por precipitación, figura 6.10, y las sintetizadas por Pechini, figura 6.34.

Para determinar el efecto de la concentración de TiO₂, sobre las fases cristalinas presentes en las muestras, se analizaron con DRX muestras tratadas a 900°C durante 1 hora y los resultados se indican en la figura 6.36.

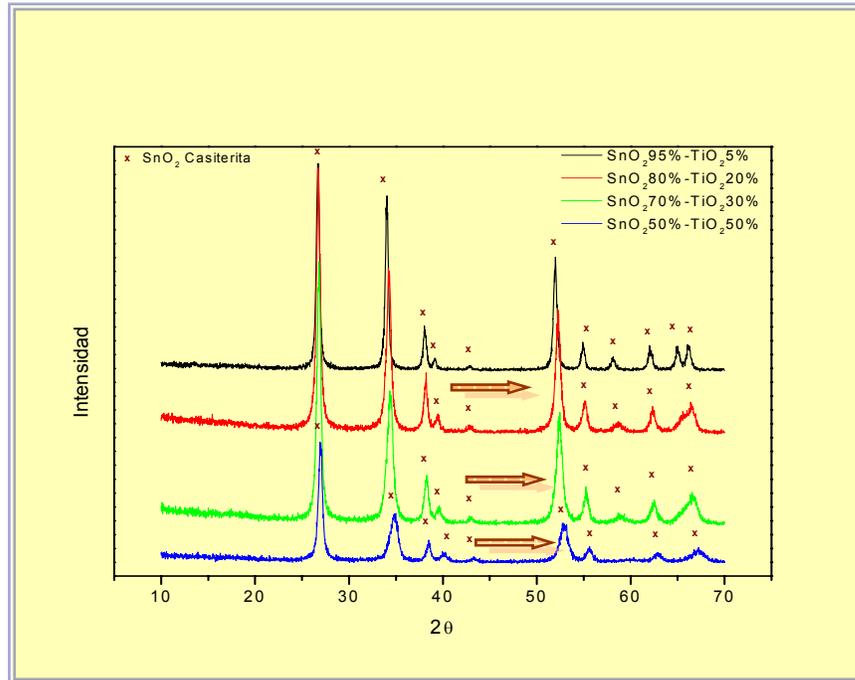


Figura 6.36.- Difractogramas correspondientes a muestras que contienen diferentes concentraciones en moles de TiO₂, sintetizadas por el método de precursor polimérico, y tratadas térmicamente a 900°C por 1 hora.

En esta superposición de los difractogramas correspondientes a muestras con diferentes composiciones de Sn-Ti, figura 6.36, se observa la presencia de una fase cristalina única, relacionada con la Casiterita (SnO₂ PDF 03-0439), que exhibe un corrimiento hacia la derecha de los picos de difracción cuando se incrementa el % de Ti en la muestra y que lleva a que los picos cercanos a $2\theta = 65^\circ$ se unan para formar uno solo, ancho, y que el pico ubicado a $2\theta = 43^\circ$ se reduzca en intensidad; este comportamiento es ocasionado por la cantidad de TiO₂ presente en la materia prima. Nuevamente es evidente que las fases SnO₂ y TiO₂ no se separan aunque

se incremente el % de Ti en la muestra; realmente en estos sistemas se deben presentar soluciones sólidas de titanio en el SnO₂.

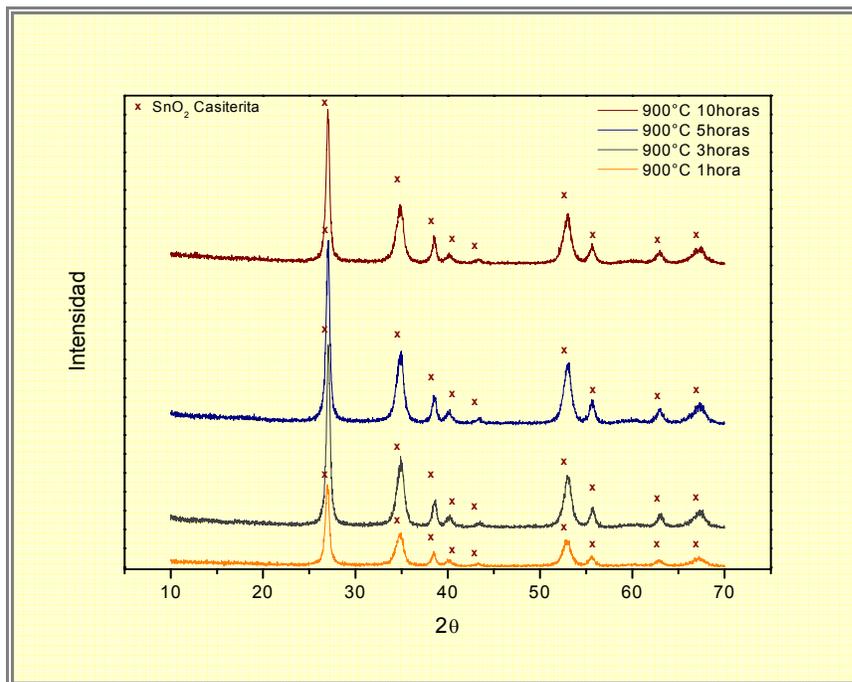


Figura 6.37.- Superposición de los difractogramas de rayos X correspondientes a una muestra que contenía 50% en moles de TiO₂, sintetizada por el método de precursor polimérico, y tratada a 900°C por 1, 3, 5 y 10 horas.

En la figura 6.37 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a la muestra que contiene 50% en moles de titanio, sintetizada por Pechini, y que fue tratada a 900°C durante 1, 3, 5 y 10 horas. En ellos es evidente la unión de los dos picos cercanos a $2\theta = 65^\circ$ y la reducción de intensidad del pico a $2\theta = 43^\circ$. No se observa separación de fases en estas muestras aún para tratamientos a 900°C durante 10 horas. Si se incrementa la temperatura de tratamiento de la muestra a 1000°C se

mantiene la solución sólida, similar a la de 900°C, tal como se observa en la figura 6.38.

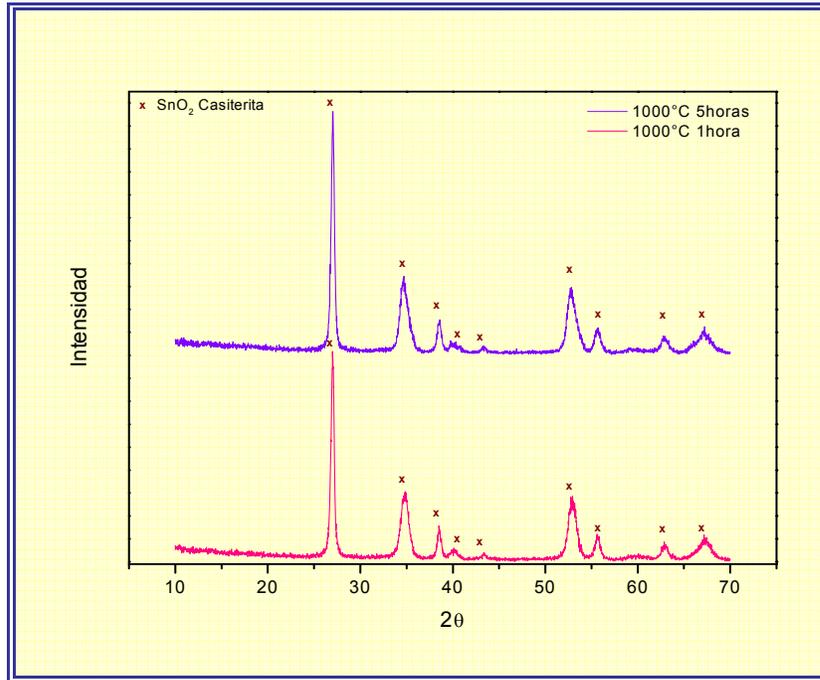


Figura 6.38.- Superposición de los difractogramas de rayos x correspondientes a una muestra que contenía 50% en moles de TiO₂, sintetizada por el método de precursor polimérico, y tratada a 1000°C por 3 y 5 horas.

❖ **Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

Para conocer el tamaño de partícula y la existencia de aglomerados, en el polvo cerámico de SnO₂-TiO₂ sintetizado, se utilizó Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

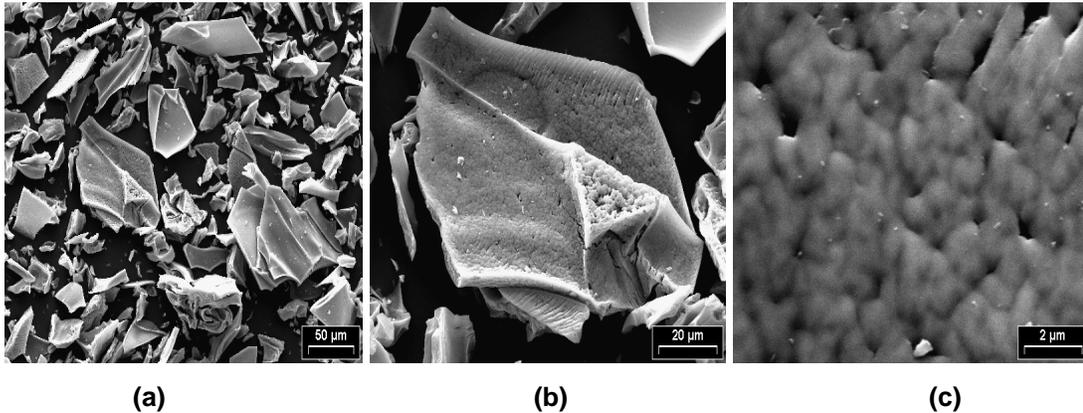


Figura 6.39.- Fotografías obtenidas con MEB de la muestra con una concentración 95% en moles de SnO_2 y 5% en moles de TiO_2 , precalcínada a 350°C : (a) Vista general, (b) Vista de un agregado y (c) Vista en detalle de las partículas que conforman el aglomerado duro.

En la figura 6.39 se muestran las fotografías obtenidas con MEB de una muestra con una concentración de 95% en moles de SnO_2 y 5% en moles de TiO_2 , sintetizada por el método de precursor polimérico y precalcínada a 350°C . En la fotografía 6.39 (a) se pueden ver gran cantidad de aglomerados duros, lo cual indica la existencia de partículas muy reactivas. Con el fin de verificar lo enunciado se tomó la fotografía 6.39 (b) en la que se observa un agregado en detalle, tal que dicho aglomerado duro está constituida por una gran cantidad de partículas pequeñas, con un tamaño menor a $2 \mu\text{m}$, figura 6.39 (c).

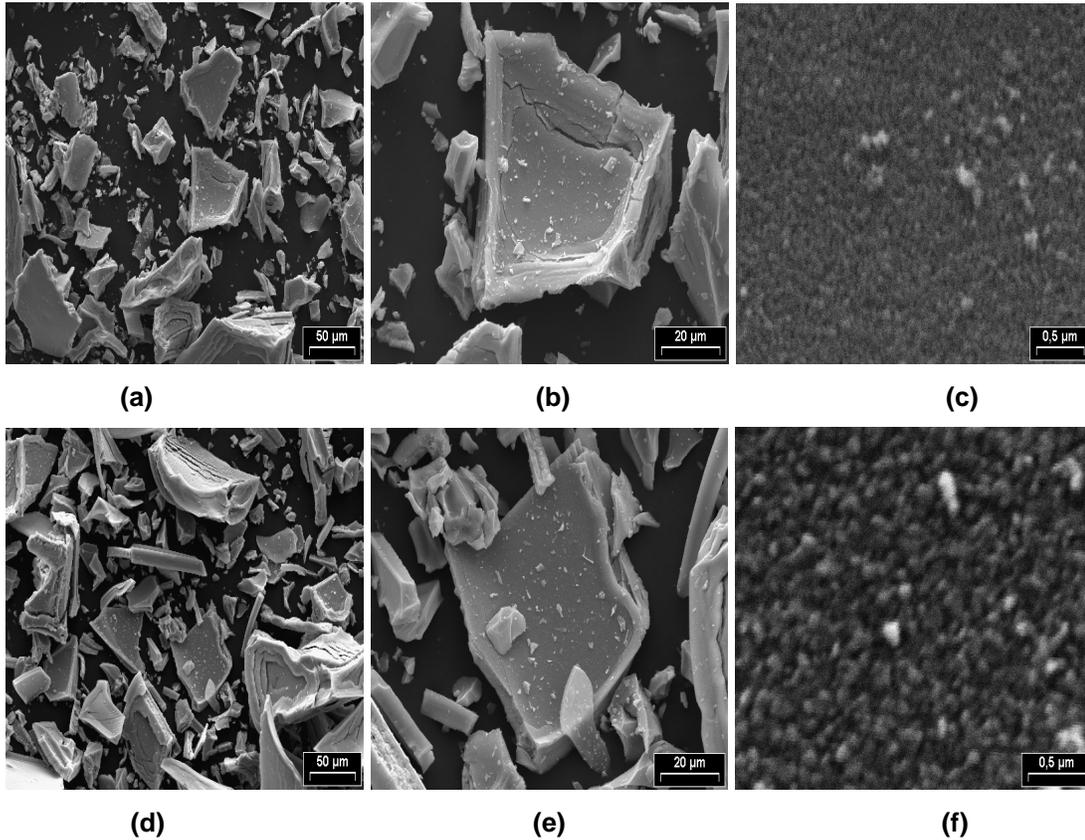


Figura 6.40.- Fotografías obtenidas con MEB de polvos cerámicos calcinados a 550°C, por 1 hora y media, con concentraciones de: 75% en moles de SnO₂ y 25% en moles de TiO₂ (a), (b) y (c), y 90% en moles de SnO₂ y 10% en moles de TiO₂ (d), (e) y (f).

Para ver el efecto de la calcinación a 550°C, de muestras con diferente concentración de TiO₂ sintetizadas por el método de precursor polimérico, se tomaron fotografías con MEB y son las que se indican en la figura 6.40. Aquí se observan aglomerados duros, igual que para la muestra precalcinada (figura 6.39), pero los de la figura 6.40 dan la apariencia de estar más densificados y ser más lisos (fotografías a y d), lo que evidencia un proceso avanzado de sinterización por parte de las partículas, a causa del tamaño pequeño de las mismas; un mayor detalle de dichos agregados, fotografías

6.40 (b) y (e), permite observar que ellos presentan un alto grado de compactación. Aumentando la magnificación del MEB, para ver con mayor detalle la superficie de las partículas (fotografías (c) y (f)), se observa que ellas son pequeñas, mucho menores a $0.5\ \mu\text{m}$. Vale la pena resaltar que las partículas del sistema con una concentración de 25% en moles de TiO_2 presentan un tamaño más reducido en relación con aquellas que se obtuvieron del sistema con 10% en moles de TiO_2 , resultado que indica que la presencia de TiO_2 en el sistema restringiría el tamaño de las partículas.

Para ver en detalle el cambio que presentan las partículas de los polvos sintetizados, con la temperatura, se tomaron las fotografías que se indican en la figura 6.41.

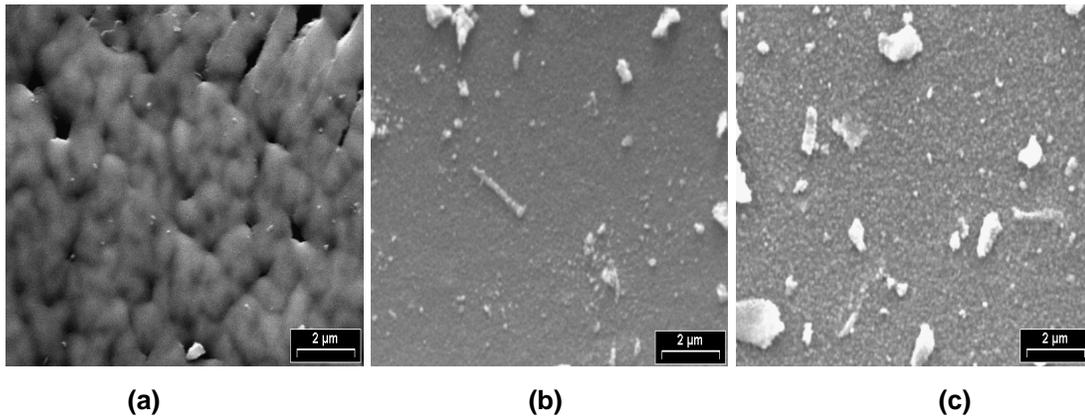


Figura 6.41.- Fotografías obtenidas con MEB de la microestructura de muestras obtenidas por el método Pechini: (a) con una concentración de Sn-Ti: 5%-95% precalcina a 350°C , (b) Sn-Ti: 75%-25% calcinada a 550°C , y (c) Sn-Ti: 90%-10%, calcinada a 550°C .

En la figura 6.41 se observan fotografías obtenidas con MEB de una muestra con concentración Sn-Ti: 5%-95% precalcina a 350°C (a), otra con

concentración Sn-Ti: 75%-25% (b) y otra con concentración 90%-10% (c), las dos últimas calcinadas a 550°C. Aquí se observa un notorio cambio en el tamaño de las partículas, con un mayor tamaño para la muestra precalcinada debido, posiblemente, al gran contenido de material orgánico en la muestra, como consecuencia del método de síntesis. Esto no sucede en las muestras calcinadas a una temperatura de 550°C porque en ellas toda la fase orgánica se ha oxidado como se pudo observar en los resultados de análisis térmicos (ATD/TG), figuras 6.29 y 6.30, obteniéndose un polvo cerámico con un tamaño de partícula mucho más pequeño. En las fotografías de las figuras 6.41 (b) y (c) se pone en evidencia que la composición del sistema es otro parámetro que afecta el tamaño de las partículas constituyentes del polvo cerámico; el análisis de este efecto se realizó en muestras con concentraciones entre 5% y 50% en moles de TiO_2 , y se observó que para mayores concentraciones en moles de TiO_2 , en la muestra, menor es el tamaño de partícula, reiterando lo que se observa en la figura 6.41.

❖ **Resultados de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)**

Con el fin de observar la distribución de tamaño de partícula de los polvos cerámicos sintetizados por el método de precursor polimérico, se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión. Los resultados se indican a continuación.

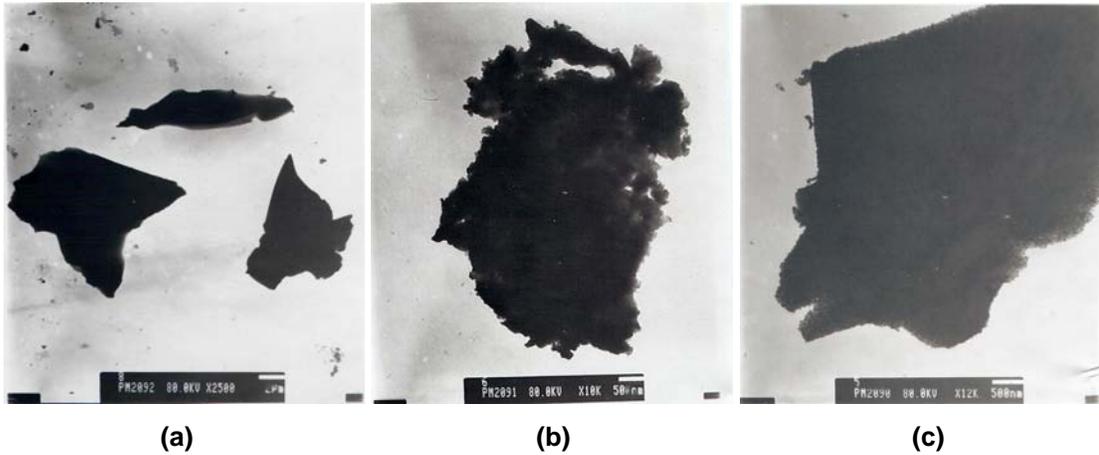


Figura 6.42.- Fotografías obtenidas con MET de la microestructura de una muestra con composición $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$: 50-50, sintetizada por Pechini, precalcina a 350°C (a), y calcinada a diferentes temperaturas: (b) 600°C y (c) 900°C .

En la figura 6.42 se observan las fotografías obtenidas con MET de una muestra sintetizada por el método Pechini, con una concentración de 50% en moles de Sn y 50% en moles de Ti, precalcina a 350°C y calcinada a 600 y 900°C . De manera general se observan aglomerados duros, mayores a 500nm , al igual que en las fotografías obtenidas con MEB, lo que era de esperarse puesto que las partículas son muy activas debido a su tamaño nanométrico. En el precalcina, figura 6.42 (a), los agregados presentan textura lisa y forma compacta, y en las muestras calcinadas a diferentes temperaturas, figuras 6.42 (b) y (c), en los bordes de estos aglomerados se pueden observar partículas pequeñas indicando un cambio en la textura de los mismos, son más esponjosos.

6.1.3 CONCLUSIONES PARCIALES

- ✓ El proceso de lavado, en el método de precipitación controlada, favorece la obtención de la fase Romarchita y la eliminación de los cloros en el sistema, tal como se muestra en la figura 6.13.
- ✓ Por el método de síntesis de precipitación controlada, se garantiza la obtención final de los óxidos, los que presentan la separación de las fases SnO_{2-x} y TiO_2 , la cual se reconoce porque los picos correspondientes a dichas fases son distinguibles los unos de los otros, y no existe superposición de ellos, tal como se observa en las figuras 6.14 y 6.16.
- ✓ El dopaje con antimonio, en las muestras sintetizadas por precipitación, favorece la estabilización del oxi-hidróxido de estaño (figura 6.19 y 6.21).
- ✓ En las muestras sintetizadas por el método Pechini, no se evidencia separación de fases al variar la concentración de TiO_2 , la temperatura, ni con el tiempo de exposición a dicha temperatura, tal como se observa en los difractogramas de las figuras 6.36, 6.37 y 6.38, evidenciándose una alta estabilidad de este sistema.
- ✓ Con base en los resultados de análisis térmico realizado a los polvos cerámicos sintetizados por el método precipitación controlada, por encima de 450°C ocurre un aumento de peso debido a la oxidación del estaño, pasa de Romarchita (SnO) a Casiterita (SnO_2). Para el caso de las muestras obtenidas por Pechini, se puede concluir que a partir de 550°C , se elimina la parte orgánica y se cristalizan los óxidos de interés.

6.2 PELÍCULAS GRUESAS DE LOS SISTEMAS $\text{SnO}_{2-x}\text{-TiO}_2$ Y $\text{SnO}_{2-x}\text{-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_x$

$\text{TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_x$

6.2.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Esta caracterización se realizó con el fin de determinar los parámetros óptimos para la conformación de la película. Además se colocó especial cuidado a las características físicas de la misma como su uniformidad y la adherencia al sustrato.

❖ *Resultados de Microscopía Óptica (MO)*

Para observar las características generales de la superficie de la película se utilizó la técnica de Microscopía óptica. La nomenclatura usada para identificar las pastas conformadas de diferente manera, y utilizando diferentes aglomerantes, se indica a continuación.

- 0,75gr de polvo cerámico sintetizado por el método de coprecipitación más 3 gotas de glicerol (Cód: PA).
- 0,75gr de polvo cerámico sintetizado por el método de coprecipitación más 3 gotas de agua y 10% de PVA (Cód: PAA).

Inicialmente se puso especial atención al tipo de sustrato a utilizar; la figura 6.43 muestra las películas obtenidas al utilizar diferentes sustratos.

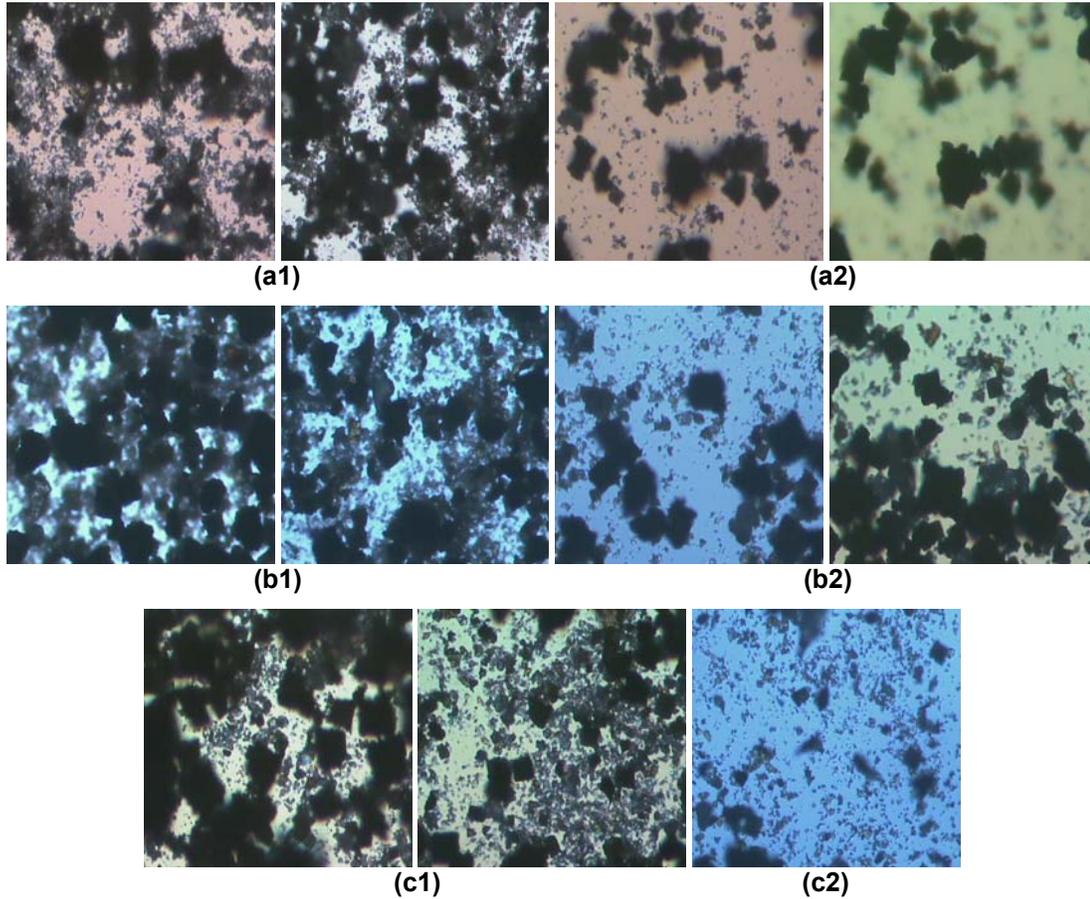


Figura 6.43.- Fotografías obtenidas con MO de la superficie de las películas fabricada con polvos cerámicos del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$: 50-50, obtenidos por Coprecipitación, sobre diferentes sustratos de vidrio: cubreobjetos (a1) PA, y (a2) PAA; vidrio corriente (b1) PA, y (b2) PAA; y portaobjetos (c1) PA, y (c2) PAA.

En la figura 6.43 se observa, de manera general, la superficie de las películas, conformadas con las pastas denominadas PA y PAA, depositadas por el método de “screen printing” sobre diferentes sustratos de vidrio, y tratadas térmicamente a 500°C por 1 hora. A lo que se puso especial atención fue a la homogeneidad de la película y el grado de cubrimiento del sustrato. Con base en estos parámetros de selección se descartaron las

películas de las figuras 6.43 (a2), (b2), y (c2), porque presentaron un pésimo cubrimiento del sustrato; en tres casos se observan muchos espacios vacíos que indican falta de adherencia de la película al sustrato. Las fotografías de la figuras 6.43 (a1), (b1), y (c1) indican un mejor resultado, lo que lleva a concluir que el efecto del sustrato no es tan significativo, siendo más importante el como se conforma la pasta utilizada para formar la película. Aunque el cubrimiento del sustrato no es bueno y la adherencia de la película muy pobre, de las diferentes opciones la mejor es la de la figura 6.43 (c1). Con base en lo anterior se eligió como sustrato el portaobjetos, surgiendo a continuación la pregunta ¿Cómo mejorar la adherencia de la película?. Como ya se observó, el PVA no favoreció el conformado de las películas puesto que no permitió una buena distribución de la pasta sobre sustrato, lo que condujo a estudiar otras opciones para conformar la pasta; estos resultados obtenidos se muestran en la figura 6.44. A continuación se indican las formas alternas que se utilizaron para conformar la película y la nomenclatura usada para identificar la composición de las mismas y que fueron depositadas por “screen printing” sobre el portaobjetos.

- 0,75gr de polvo cerámico sintetizado por el método de coprecipitación, más 3 gotas de glicerol y 10% de polivinil-alcohol (PVA) (Cód: PB).
- 0,75gr de polvo cerámico sintetizado por el método de coprecipitación, más 3 gotas de glicerol y 1 gota de polietilenglicol P.M 400 (Cód: PC).

- 0,75gr de polvo cerámico sintetizado por el método de coprecipitación, más 3 gotas de glicerol, 1 gota de polietilenglicol P.M 20000 y alcohol (Cód: PD).
- 0,75gr de polvo cerámico sintetizado por el método de coprecipitación, más 3 gotas de glicerol, 1gota de polietilenglicol P.M 400, 1 gota de ácido acético y agua (Cód: PE).

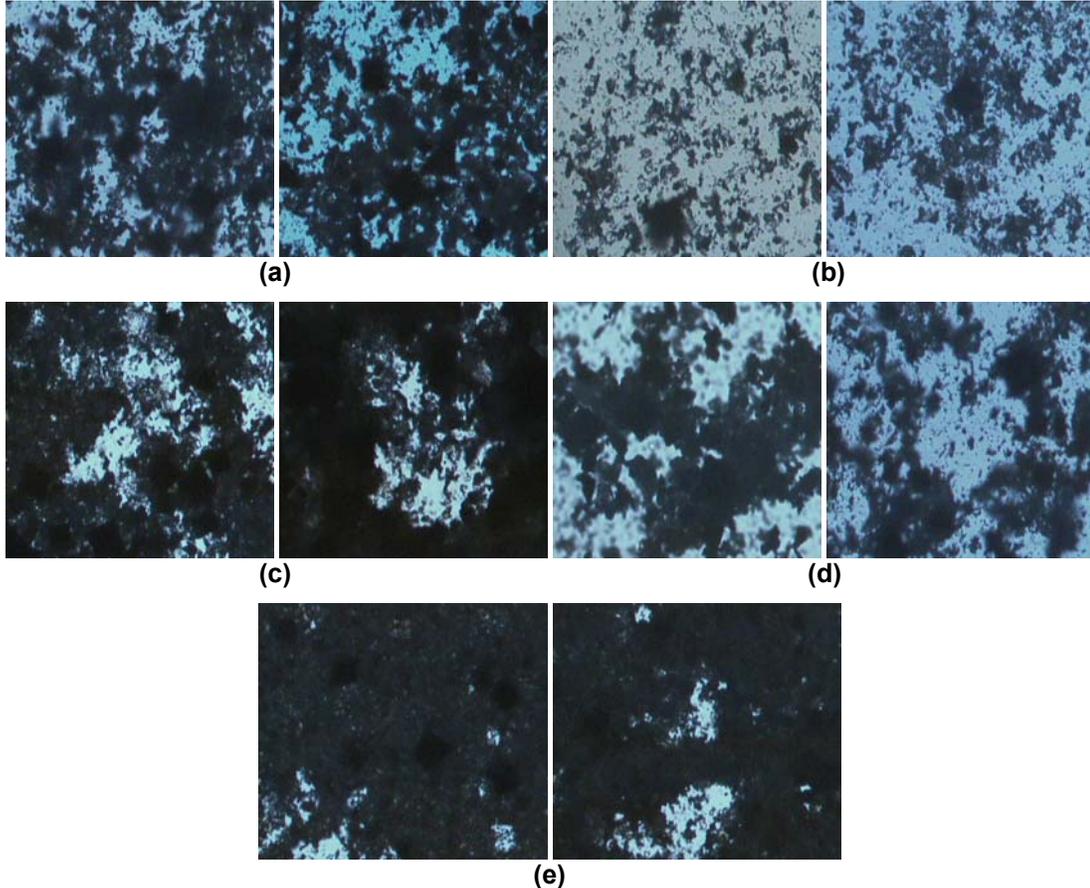


Figura 6.44.- Fotografías obtenidas con MO de la superficie de películas conformadas con polvos cerámicos del sistema SnO₂-TiO₂ : 50-50, obtenidos por Coprecipitación, utilizando diferentes solventes y aglomerantes: (a) PA, (b) PB, (c) PC, (d) PD, y (e) PE.

En la figura 6.44 se muestran fotografías obtenidas con Microscopía Óptica de películas depositadas por el método de “screen printing”, conformadas con polvos cerámicos del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 50-50, sintetizado por coprecipitación, utilizando diferentes solventes y aglomerantes. Estas pruebas se realizaron con el fin de mejorar la adherencia de la película al sustrato. Como se observa, las pastas de las figuras 6.44 (a), (b) y (d), no presentaron buenas características de cubrimiento del sustrato por lo que se descartaron. Para el caso de las fotografías (c) y (e) de la figura 6.44, estas películas presentan un cubrimiento favorable del sustrato. Vale la pena resaltar que para la aplicación que se le va a dar a la película, sensor de gas, no se requiere alta densificación de la misma y es conveniente la presencia de porosidad. Considerando lo anterior, cualquiera de las dos películas se puede utilizar, pero la adherencia fue un parámetro determinante, por lo que se escogió la película cuya fotografía se muestra en la figura 6.44 (e), PE, y por lo tanto esta forma de conformar la pasta fue la que se utilizó en el resto del trabajo para fabricar las películas.

❖ **Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

Para corroborar si la decisión tomada con MO era acertada, se utilizó Microscopía Electrónica de Barrido para observar más en detalle la porosidad, el tamaño de grano, y su textura, y la superficie de las películas.

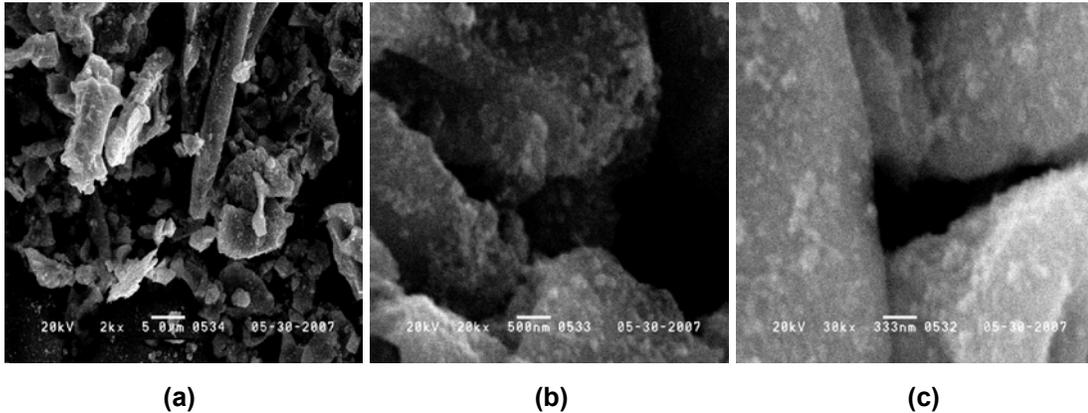


Figura 6.45.- Fotografías obtenidas con MEB de la película conformada utilizando la pasta PA que contiene polvos cerámicos del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$: 50-50, obtenidos por Coprecipitación, y tratada térmicamente a 550°C por 2 horas: (a) Vista general, (b) Agregados en la muestra y (c) Vista en detalle de los agregados presentes.

En las fotografías obtenidas con MEB de la película conformada con la pasta PA y tratada térmicamente por 2 horas a 550°C , figura 6.45, se observa que los agregados presentan una forma de bastones de $5 \mu\text{m}$ de ancho, figura 6.45 (a). Observando más en detalle, figuras 6.45 (b) y (c), se puede ver que estos agregados no tienen una textura totalmente lisa, por el contrario rugosa debido a la presencia de granos en su superficie. Por otro lado, el cubrimiento del sustrato no es bueno, se observa que los agregados no están bien unidos, figura 6.45 (c); resultado que reitera lo que se mostró en la figura 6.44 (a). Ante este resultado se optó por introducir, como componente de la pasta, el polivinil-alcohol (PVA), para favorecer más la aglomeración de las partículas.

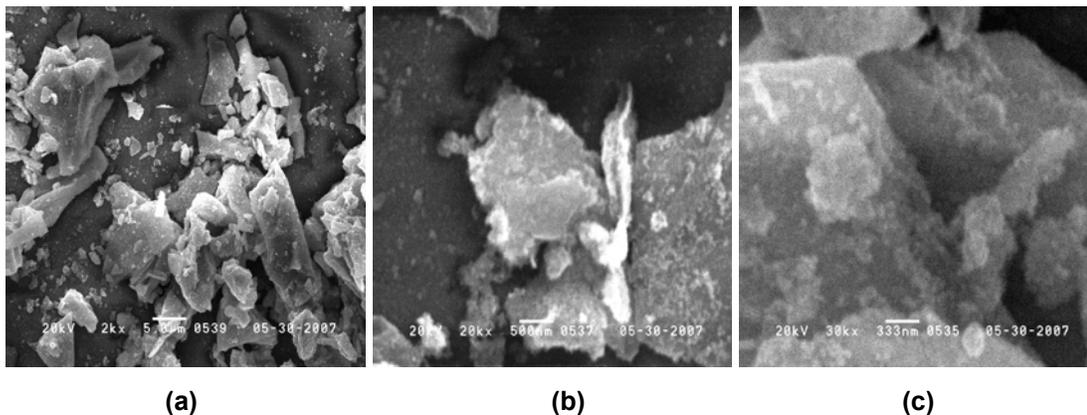


Figura 6.46.- Fotografías obtenidas con MEB de la película conformada utilizando la pasta PB que contiene polvos cerámicos del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$: 50-50, obtenidos por Coprecipitación, y tratada térmicamente a 550°C por 2 horas: (a) Vista general, (b) agregados en la muestra y (c) Vista en detalle de los agregados.

En la figura 6.46 se muestran las fotografías obtenidas con MEB de una película conformada utilizando la pasta PB y que fue tratada térmicamente por 2 horas a 550°C . No hay evidencia de soporte cerámico poroso continuo, al igual que en el caso anterior. Nuevamente son evidentes agregados, no muy unidos, mayores de $5\ \mu\text{m}$, figura 6.46 (a), lo que no garantiza la uniformidad de la película. Aumentando la magnificación, figuras 6.46 (b) y (c), se observa que estos aglomerados duros están conformados por pequeños granos menores a $333\ \text{nm}$.

Los resultados anteriores no permitieron obtener una película homogénea y con buena adherencia por lo que no se utilizó el PVA en la composición de la siguiente pasta. Se probó la adición de polietilenglicol con un P.M de 400, para que actuara como aglomerante, y mejorar la homogeneidad en la pasta.

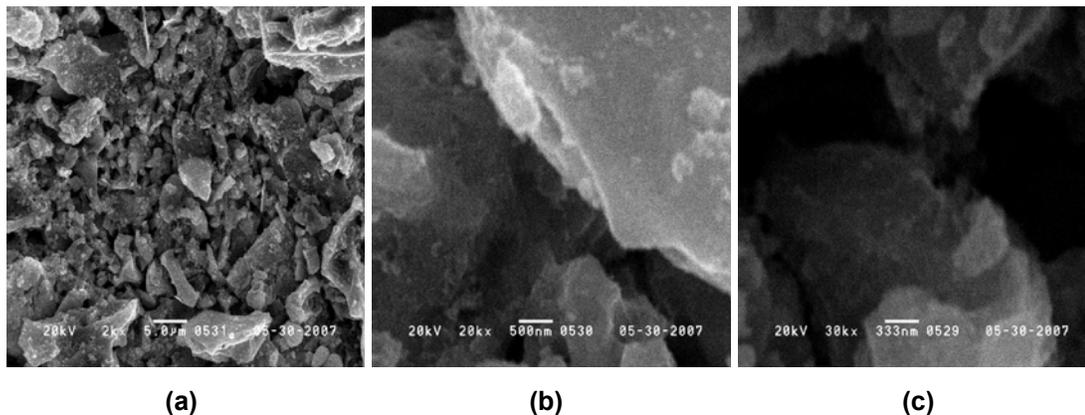


Figura 6.47.- Fotografías obtenidas con MEB de una película conformada utilizando la pasta PC que contiene polvos cerámicos del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$: 50-50, obtenidos por Coprecipitación, tratada térmicamente a 550°C por 2 horas: (a) Vista general, (b) agregados en la muestra y (c) Vista en detalle de los agregados presentes.

En las fotografías obtenidas con MEB, de la película conformada con la pasta PC y tratada térmicamente por 2 horas a 550°C (figura 6.47), es evidente una base cerámica porosa, figura 6.47 (a), pero con una gran cantidad de agregados de aproximadamente $5 \mu\text{m}$, lo que dificulta una buena homogeneidad de la película, característica que es determinante en la respuesta de la película como sensor de gas. Aumentando la magnificación, figuras 6.47 (b) y (c), se observa que en los agregados se han presentado procesos de sinterización por lo cual su textura es más lisa que para los casos anteriores. Aunque este resultado es mejor que los anteriores, todavía no se alcanzó la homogeneidad que se buscaba se cambió el peso molecular del polietilenglicol y se analizó su efecto. El polialcohol empleado se disolvió en alcohol, o en agua, con ayuda de la temperatura (2gr de polietilenglicol P.M de 20000 en 5 ml de alcohol o agua).

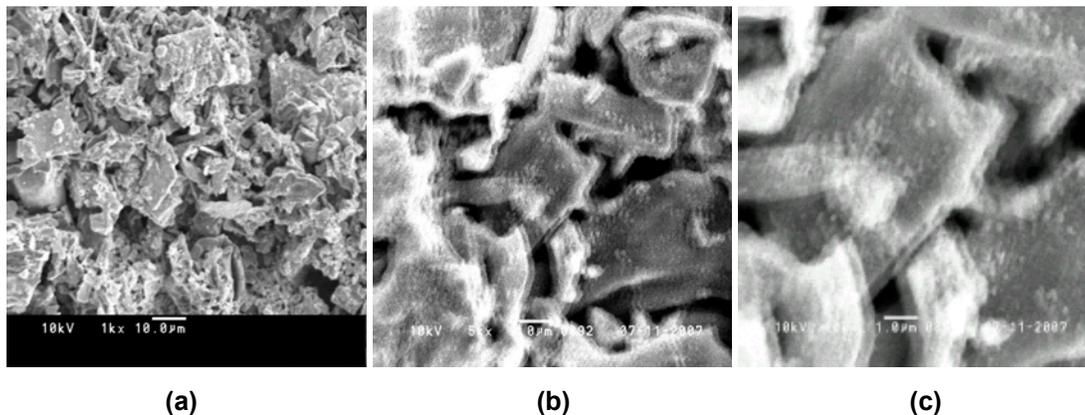


Figura 6.48.- Fotografías obtenidas con MEB de una película conformada utilizando la pasta PD que contenía polvos cerámicos del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$: 50-50, obtenidos por Coprecipitación y tratada térmicamente a 550°C por 2 horas: (a) Vista general, (b) agregados en la muestra y c) Vista en detalle de los agregados presentes.

En la figura 6.48 se muestran las fotografías obtenidas con MEB de una película conformada utilizando la pasta PD y que fue tratada térmicamente por 2 horas a 550°C . En la fotografía de la figura 6.48 (a) se observa la existencia de la base cerámica porosa, presencia de agregados más grandes, mayores a $10\ \mu\text{m}$, y una mejor homogeneidad de la película con relación al caso anterior; observando más en detalle la película, figuras 6.48 (b) y (c), la textura de esta película no es muy diferente de la anterior, figuras 6.47 (b) y (c), porque también existe evidencia de procesos de sinterización. Por otro lado, esta película presentó una adherencia muy pobre.

Debido a estos resultados se decidió reformular la composición de la pasta PC, adicionándole agua y una gota de ácido acético, este último como defloculante.

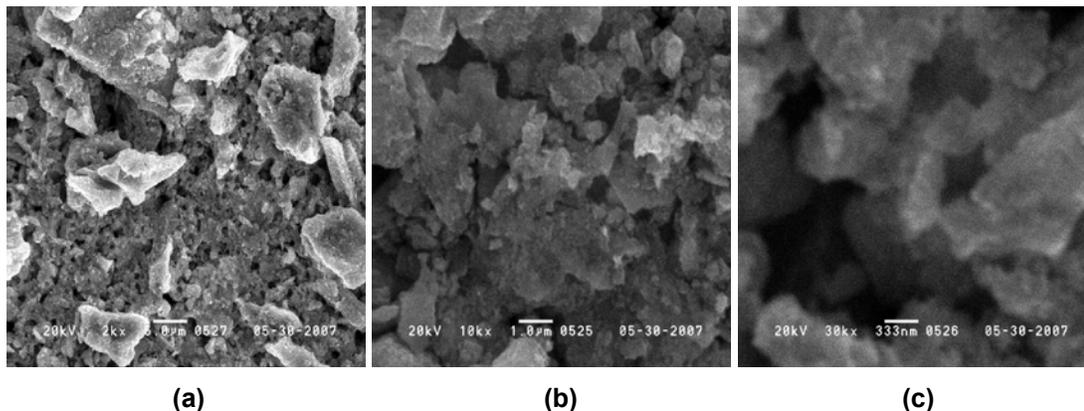


Figura 6.49.- Fotografías obtenidas con MEB de la película conformada utilizando la pasta PE que contenía polvos cerámicos del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$: 50-50 obtenidos por Coprecipitación, y tratada térmicamente a 550°C por 2 horas: (a) Vista general, (b) agregados en la muestra y (c) Vista en detalle de los agregados presentes.

En las fotografías obtenidas con MEB de la película conformada con la pasta PE y tratada térmicamente por 2 horas a 550°C , figura 6.49, se observa que la base cerámica es altamente porosa y presenta continuidad a pesar de la existencia de algunos agregados interconectados lo cual es favorable, figura 6.49 (a). Si se observa con más detalle la película, figuras 6.49 (b) y (c), es evidente la porosidad de la misma, además, la adherencia al sustrato es muy buena en comparación a las otras películas ya estudiadas. Este resultado reitera la conclusión a la que se llegó del análisis con Microscopía Óptica: la mayor homogeneidad y cubrimiento del sustrato se logra conformando la película con la pasta PE.

En la figura 6.50 se reúnen las fotografías, con igual magnificación, de todas las películas estudiadas, para mostrar las diferencias que existen entre unas y otras.

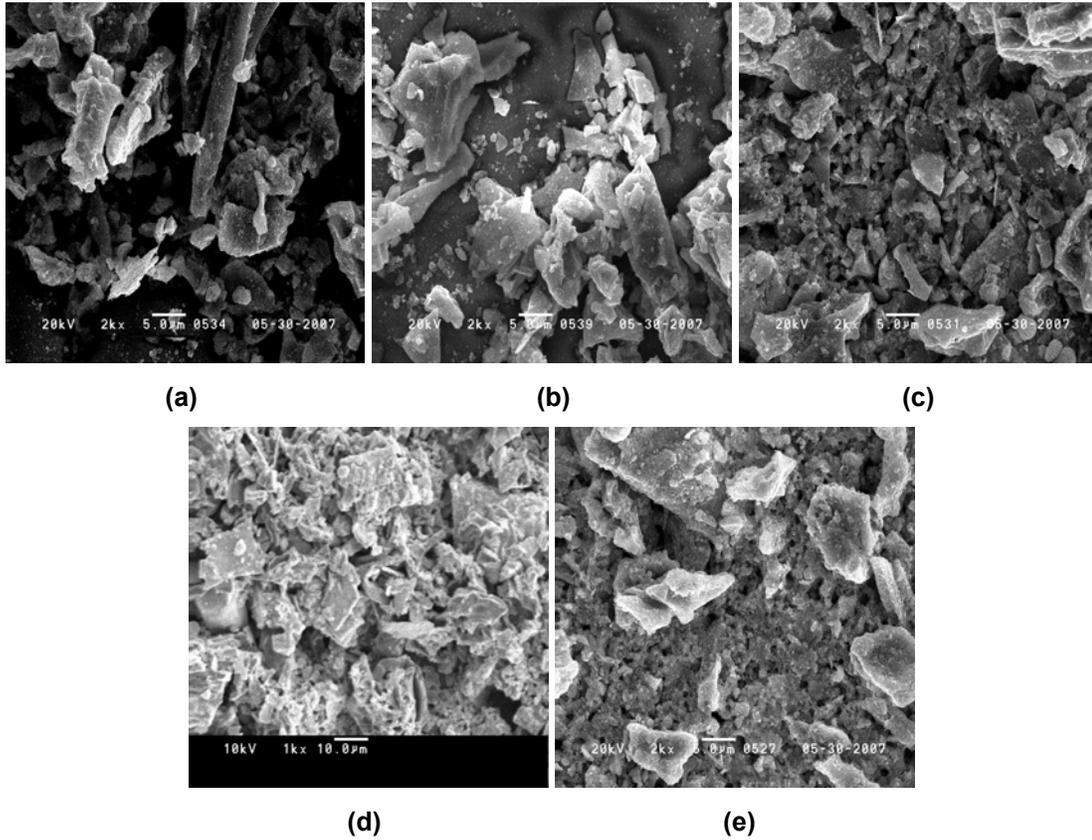


Figura 6.50.- Fotografías obtenidas con MEB de las películas conformadas por screen printing, con los diferentes tipos de pastas utilizadas, sobre un sustrato de vidrio, tratadas térmicamente a 550°C por 2 horas (magnificación de 2x.): (a) PA, (b) PB, (c) PC, (d) PD, y PE (e).

En la figura 6.50 se muestran las microestructuras de las diferentes películas conformadas con las diversas pastas, con el fin de optimizar la adherencia de la película al sustrato y determinar la relación entre el parámetro composición y la microestructura. Como puede observarse en todos los casos, las películas tienen una alta porosidad, gran cantidad de agregados favorecidos por el tamaño nanométrico de las partículas, como se puede ver en los resultados obtenidos con MET. Para la elección de una buena película

también se debe tener en cuenta la interconexión entre los agregados; no es conveniente estructuras donde los agregados estén separados, de manera independiente, ya que el mecanismo de funcionamiento de la película sensora de gas se debe a la variación en la conductividad, que experimenta el sistema, parámetro que se vería afectado si no existe una buena continuidad en dicha película. Teniendo en cuenta esto, y las condiciones mencionadas cuando se realizó el análisis con MO, se descartaron las películas conformadas con las pastas PA y PB, figuras 6.50 (a) y (b), porque en ellas no se presentaba una buena interconexión entre los agregados, muy bien conformados y sinterizados. Las películas cuyas fotografías se muestran en las figuras 6.50 (c), (d) y (e) presentan una buena continuidad y alta porosidad, observándose que microestructuralmente la película conformada con la pasta PD es la mejor pero, desafortunadamente, su adherencia al sustrato era muy pobre. Así que solo quedaron dos opciones, y ambas presentaban aglomerados; la elección se hizo considerando la adherencia así que la película elegida fue la que se conformó utilizando la pasta PE.

❖ ***Resultados de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)***

Como se mostró en el análisis con MEB, un parámetro importante fue la adherencia de la película al sustrato. En este punto dicho parámetro comienza a ser indispensable en los recubrimientos para preparar las

muestras para esta técnica de caracterización. El estudio con MET se realizó con el fin de determinar la estructura interna de la película conformada y para descartar posibles interacciones entre esta y el sustrato de vidrio, utilizando adicionalmente para ello EDX; puesto que esto no fue posible observarlo con MEB.

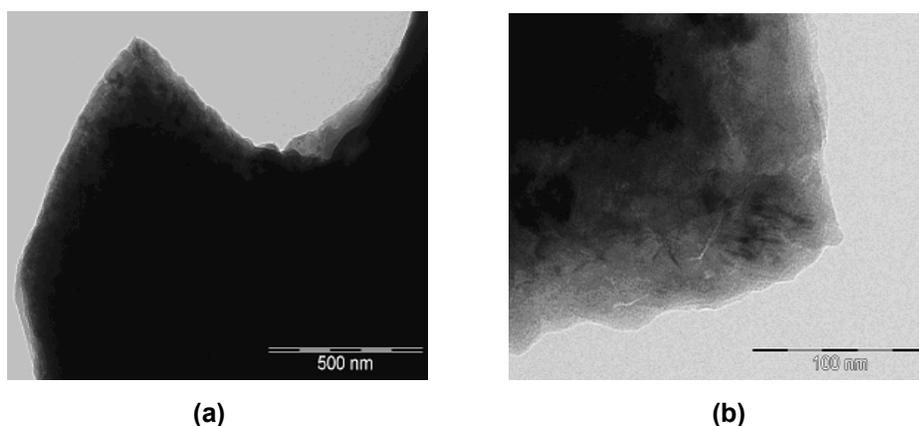


Figura 6.51.- Fotografías obtenidas con MET de la microestructura de la película fabricada con polvos cerámicos del sistema Sn-Ti: 50-50, obtenidos por Coprecipitación: (a) Barra de 500nm y (b) Barra de 100nm.

En la figura 6.51 se muestran las fotografías obtenidas con MET de la película conformada con 0,75 gr de polvo cerámico del sistema $\text{SnO}_{2-x}\text{-TiO}_2$, sintetizado por coprecipitación con una composición de 50% en moles de SnO_2 y 50% en moles de TiO_2 , más 3 gotas de glicerol, 1 gota de polietilenglicol P.M 400, 1 gota de ácido acético y agua. En estas fotografías se observa que la película posee una textura firme y homogénea, lo que hace evidente la ocurrencia de procesos de sinterización entre las partículas de pequeño tamaño, lo que ocasiona la alta reactividad de las mismas.

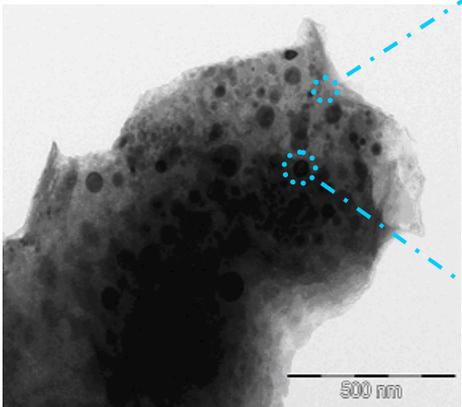
Las fotografías de la figura 6.52 se tomaron para determinar y verificar la conclusión a la que se llegó observando la figura 6.14, y que estaba relacionada con la separación de las fases del SnO₂ y TiO₂, esta condición también se cumple en las películas. Para verificar este enunciado se realizó el microanálisis, con EDX, de las pequeñas partículas que se observaron en la película con 50% en moles de SnO₂ y 50% en moles de TiO₂.

Utilizando la energía referencial de rayos x se reconocieron los elementos presentes en las muestras; en este caso particular los elementos encontrados se indican en la Tabla 6.2.

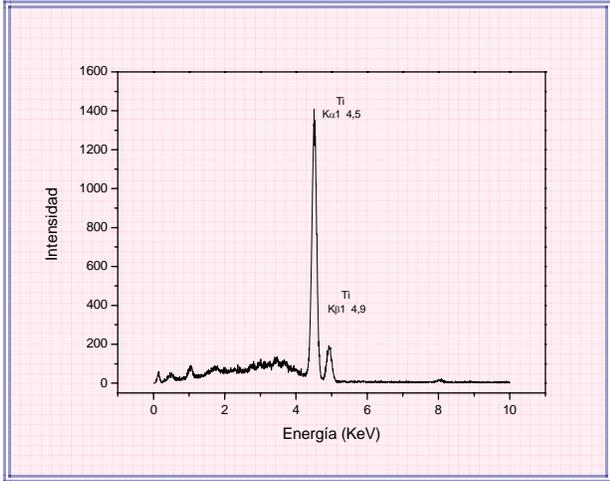
Tabla 6.2.- Energías referenciales de rayos x para los elementos presentes en la película conformada con PE, con polvos que contenían 50% en moles de TiO₂, depositada sobre un portaobjetos (sustrato de vidrio).

Elemento	K α	K β	L α	L β
Al	1,49	1,55	--	--
K	3,31	3,59	--	--
Na	1,04	1,08	--	--
Si	1,74	1,83	--	--
Mg	1,25	1,30	--	--
Ca	3,69	4,01	--	--
Cu	8,05	8,90	0,90	1,00
Ti	4,51	4,93	--	--
Sn	25,27	28,48	3,44	3,66

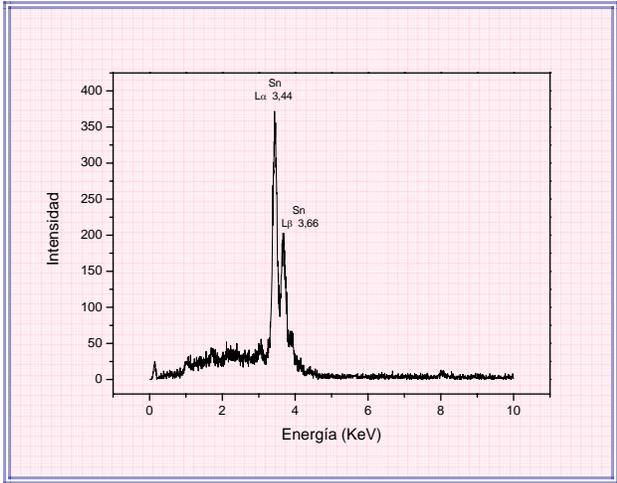
Los resultados obtenidos, para zonas específicas de la película, se muestran en la figura 6.52.



(a)



(a1)



(a2)

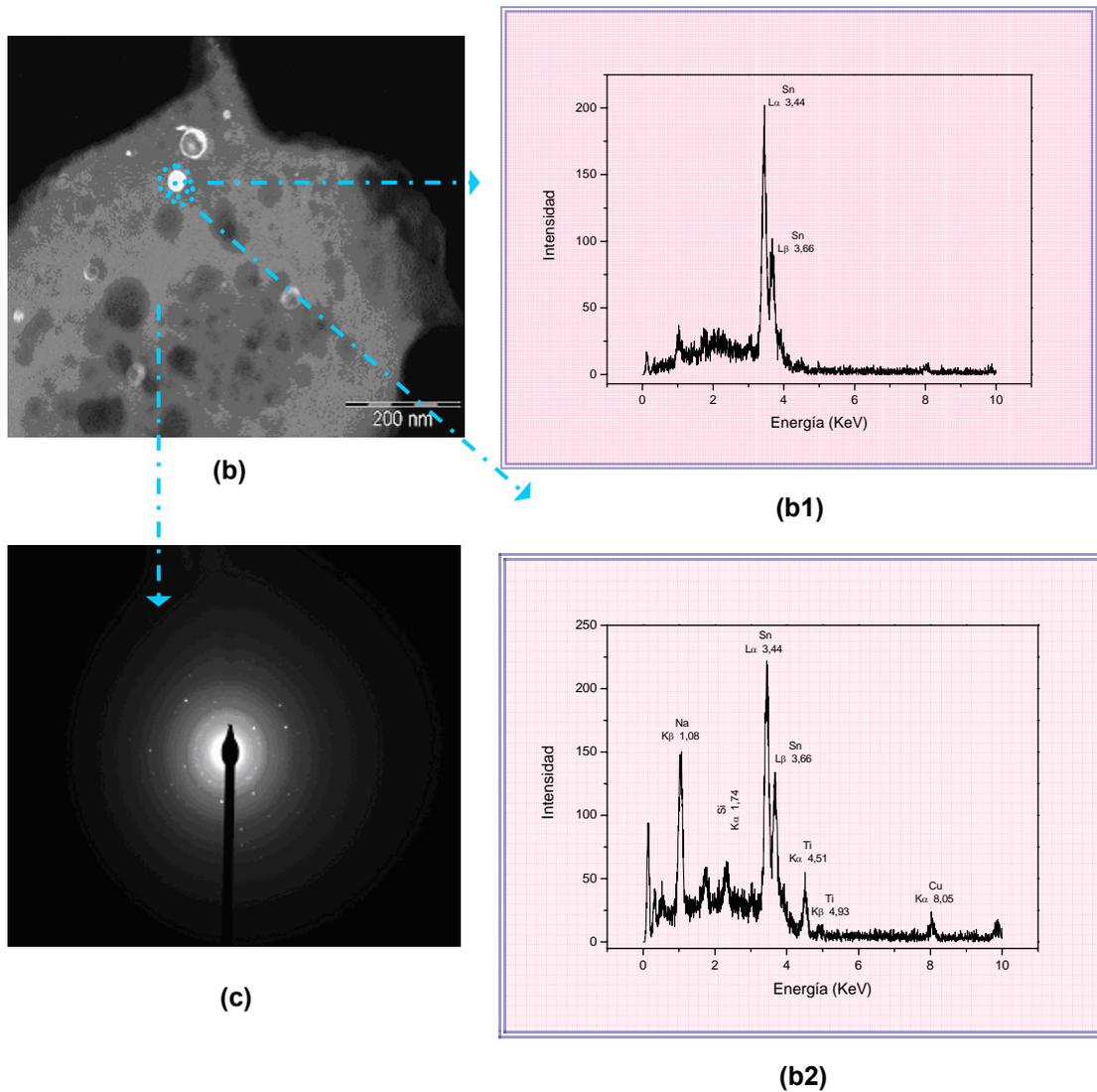


Figura 6.52.- Fotografías obtenidas con MET de una película detallando zonas específicas de la misma, utilizando los EDX correspondientes, empleando campo claro (a) y la umbralización de la misma, (b); los resultados de difracción de electrones realizada sobre ella se indican en (c).

En la figura 6.52 se muestran las fotografías de la película conformada con polvos cerámicos del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ obtenido por coprecipitación, con una composición de 50% en moles de SnO_2 y 50% en moles de TiO_2 . En

estas fotografías se observan regiones claras y regiones con partículas oscuras tal que las primeras son ricas en titanio, como lo muestra el EDX de la figura 6.52 (a1), y las segundas contienen estaño en un 100%, EDX de la figura 6.52 (a2). Con el fin de corroborar este resultado, se realizó un análisis similar a otra partícula oscura utilizando umbralización de la imagen tal que la partícula de interés se tornó blanca, encontrándose que también contenía estaño en gran cantidad, figura 6.52 (b1). Además, se realizó un microanálisis justo al lado de dicha partícula y lo que se encontró fue una mezcla de estaño y titanio, figura 6.52 (b2), resultado que era de esperarse por la proximidad entre las regiones. El resultado anterior reitera la existencia de separación de fases y por tanto la descomposición espinoidal [12,13].

Sobre la región señalada en la película, con una flecha, se realizó difracción de electrones, y la imagen resultante se muestra en la figura 6.52 (c). En ella se puede observar una serie de puntos de difracción indicando que la película tiene un grado de cristalización mayor que para los polvos cerámicos de este mismo sistema, figura 6.25. Esta película no está totalmente cristalizada como lo indica la presencia de algunos aros que evidencian la presencia de una fase amorfa en la misma. Este resultado era de esperarse dado que la película fue sometida a un tratamiento térmico a 550°C, temperatura para la cual comienzan a ocurrir los eventos fisico-químicos más significativos en la muestra, por ejemplo cristalización tal como lo indica el análisis de las curvas de ATD/TG mostradas en la Figura 6.5.

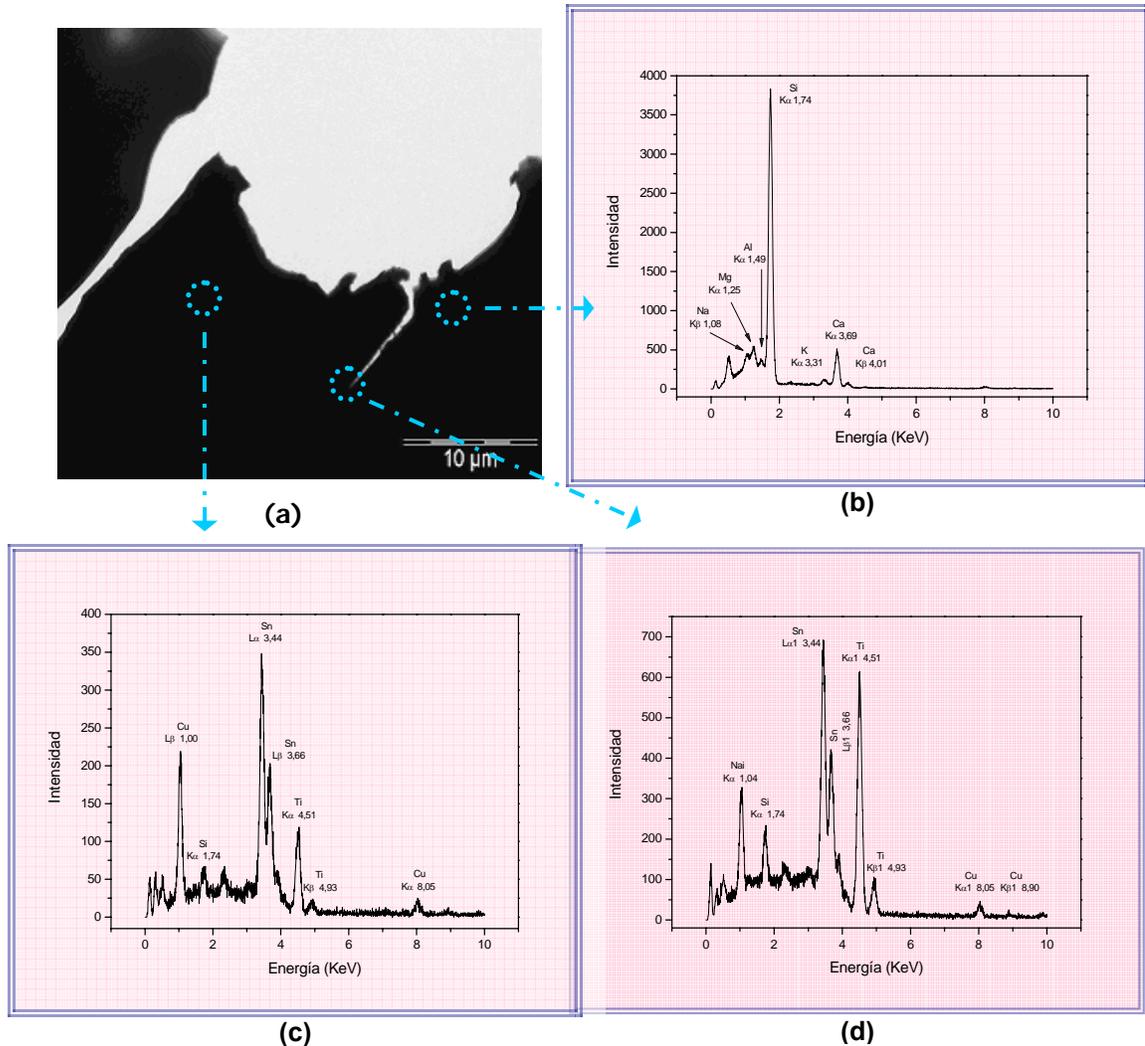


Figura 6.53.- Fotografía obtenida con MET de la película conformada por la pasta PE con sus respectivos microanálisis de EDX

En la figura 6.53 se observa una vista general de la película ubicada en medio de dos plaquitas de vidrio que conforman el sustrato. Se realizó un análisis tanto de la película como del sustrato y de la interfase. Como se puede observar el EDX de la figura 6.53 (b), que fue realizado sobre el sustrato, indica la existencia de los elementos, que contiene un vidrio ordinario. Este análisis se realizó con el fin de descartar la posibilidad de una

interacción entre el sustrato y la película, proporcionado por el tratamiento a 550°C por 2 horas que se le realizó. El segundo microanálisis se realizó dentro de la película para ratificar lo antes mencionado. Los elementos que se encontraron fueron únicamente Sn y Ti. Por último, se tiene el EDX que se tomó a la interfase película-sustrato, figura 6.53 (d), en el que aparecen lógicamente los elementos constituyentes del vidrio y de la película, entre los que se pueden destacar el Ti y el Sn que se encuentran en una proporción similar.

❖ *Resultados de Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)*

La textura y la porosidad de la película son parámetros importantes que fueron determinados por medio de la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica.

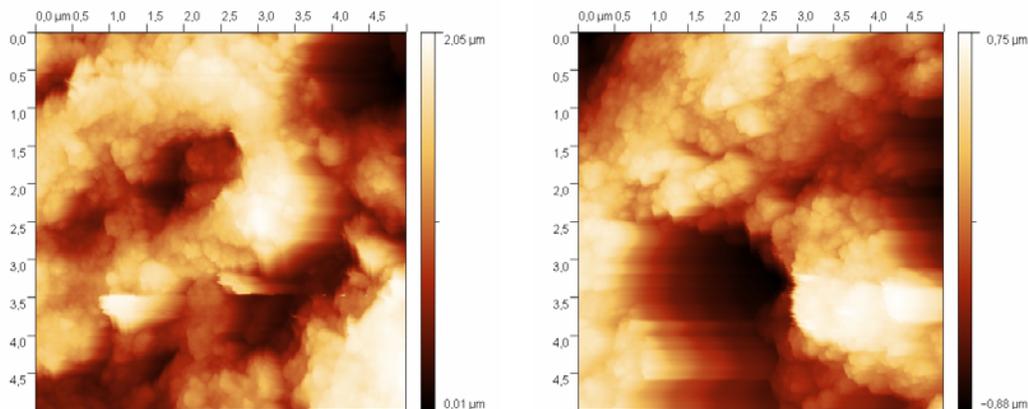


Figura 6.54.- Imágenes obtenidas con MFA de la película conformada con 0,75 gr de polvo cerámico del sistema SnO₂ – TiO₂ obtenido por coprecipitación, con una composición de 50% en moles de SnO₂ y 50% en moles de TiO₂, más 3 gotas de glicerol, 1 gota de polietilenglicol P.M 400, 1 gota de ácido acético y agua.

En la figura 6.54 se observan las imágenes obtenidas por AFM de la película conformada con la pasta PE y tratada térmicamente a 550°C por 2 horas. El análisis se realizó con dos programas Nanoscope 5.12r5 y Gwyddion. Con el primero se determinó que el tamaño de grano es de más o menos 30 nm, controlado, y con el segundo se determinaron las cantidades estadísticas mostradas en la tabla 3.

Tabla 3.- Cantidades estadísticas

Máximo	Mínimo	Mediana	Skew	Área superficial
0,897 μm	-1,146 μm	0,010 μm	-0,213 μm	43,803 μm^2

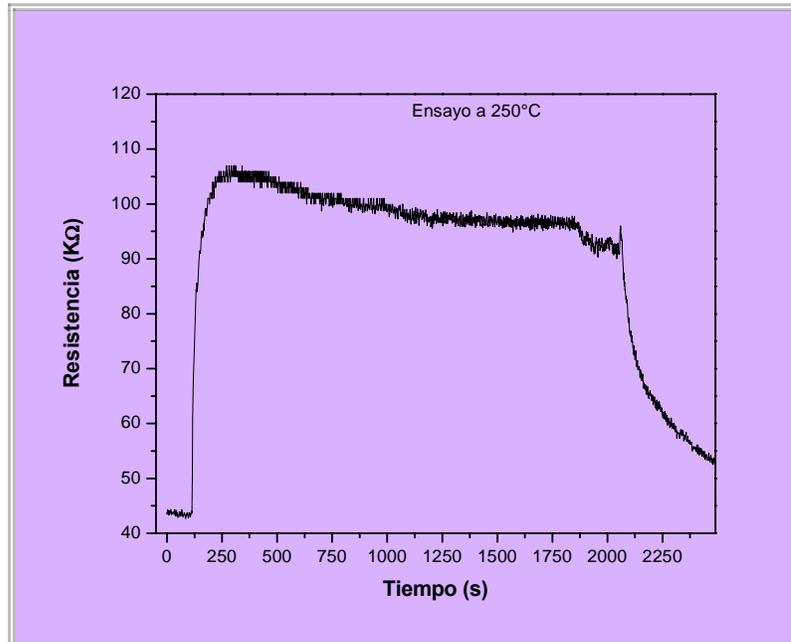
En la tabla 3 se observan cantidades estadísticas que indican la alta porosidad en la muestra, puesto que se tiene una distancia de separación considerable entre el máximo y el mínimo. Esta característica es indispensable en un sensor debido a su principio de operación, además se cuenta con una superficie activa de 43,803 μm^2 que favorece la respuesta.

6.2.2 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

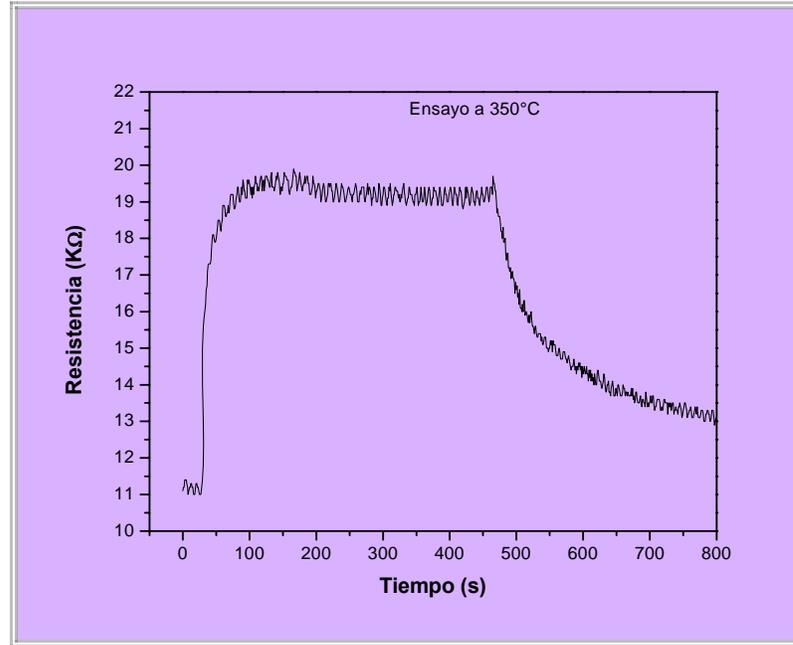
Respuesta Sensora

Para establecer el comportamiento de los sistemas, sintetizados por rutas químicas, como sensores de gas se utilizó la variación de la conductividad de

la película con el tiempo, manteniéndola a una cierta temperatura, en presencia de una atmósfera rica en O_2 o CO . En las figuras 6.55 y 6.57 se muestran las curvas de resistencia en función del tiempo de películas expuestas a atmósferas de oxígeno y de monóxido de carbono, a diferentes temperaturas, y conformadas utilizando polvos cerámicos sintetizados por el métodos de Pechini. La pasta que se utilizó para obtener la película solo contenía el polvo y una adecuada cantidad de glicerina, composición que no es la más adecuada tal como se indicó en el numeral 6.2.1 donde se indicaron las características de adherencia y homogeneidad de las diferentes películas conformadas. Es pertinente recordar que este es el método tradicionalmente utilizado por otros autores [14] para conformar las películas sensoras de gases.



(a)



(b)

Figura 6.55.- Curvas de resistencia eléctrica en función del tiempo para una película, tratada a 500°C por 1 hora, conformada con polvo cerámico calcinado a 550°C sintetizado por el método de precursor polimérico, con concentración de Sn-Ti: 50-50, y glicerina, al exponerla a una atmósfera de oxígeno a: (a) 250°C y (b) 350°C.

En las curvas de respuesta eléctrica en función del tiempo de una película conformada con polvo cerámico sintetizado por el método de precursor polimérico (Pechini), con una composición de Sn-Ti: 50-50 (figura 6.55), se observa un aumento inicial en el valor de la resistencia al exponerla a una atmósfera de O_2 , mayor para la muestra sometida a una temperatura de 250°C. Esta variación de la resistencia eléctrica del material está relacionada, principalmente, con la sorción del oxígeno por la muestra y la posterior eliminación de vacancias de oxígeno existentes en los granos, lo que ocasiona que electrones de la banda de conducción del sólido sean tomados

por el oxígeno atómico superficial y el ión oxígeno conformado difunda a través del sólido hasta llegar a la vacancia para aniquilarla, originando la disminución de la conductividad. En la figura 6.56 se muestra una ilustración del proceso.

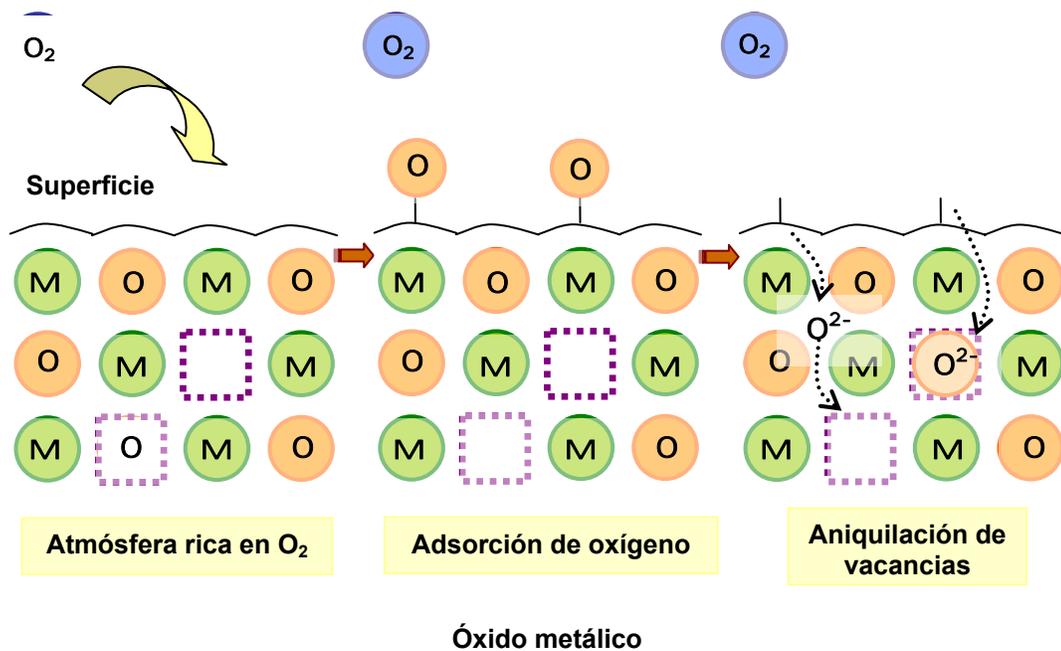
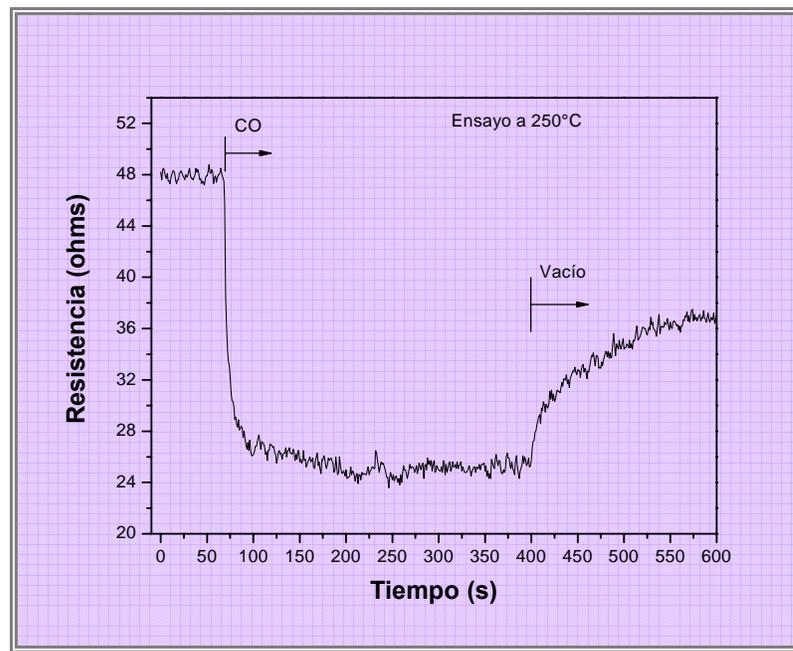


Figura 6.56.- Esquema que ilustra los procesos de porción de oxígeno por la muestra y la aniquilación de las vacancias que en ella existen.

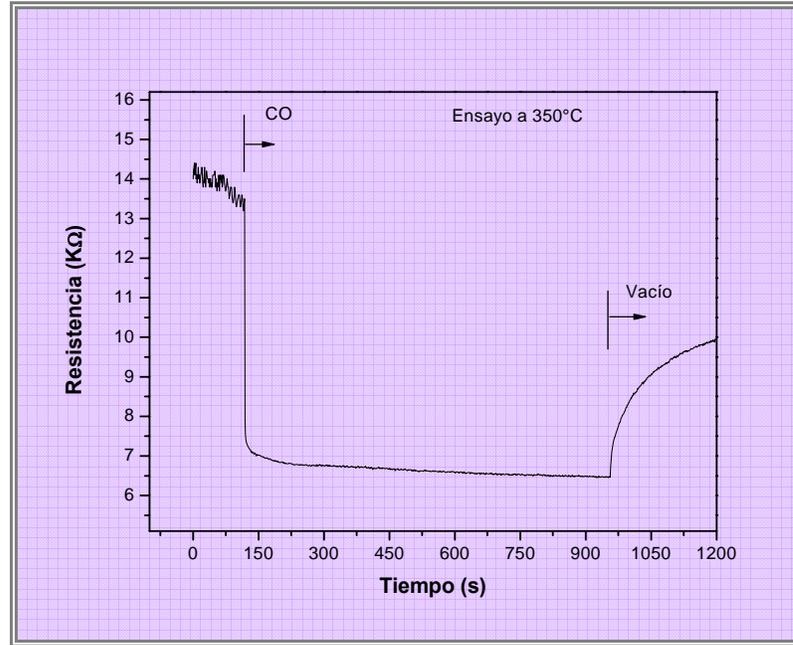
Cuando se realizó vacío en la celda, donde se encontraba la película, se observó que la resistencia disminuía de manera rápida debido a que el oxígeno es extraído del óxido, generándose vacancias, y el sistema se enriquece con los electrones que dejan los oxígenos que salen de la película; la temperatura ayuda a la desorción del oxígeno. En el ensayo realizado a una temperatura de 250°C, figura 6.55 (a), se tiene una resistencia inicial de 44 K Ω que sufre un cambio brusco entre los 114 y 115 s, pasando a una

resistencia de $52,7 \text{ K}\Omega$ en solo un segundo; el sistema alcanzó una resistencia de saturación de 105Ω a los 219 s; de acuerdo a este resultado la película cambia su resistencia en un orden de magnitud en 105 s. En cambio para el ensayo realizado a 350°C , figura 6.55 (b), se pasa de tener una resistencia de $11 \text{ K}\Omega$ a una resistencia de $14,5 \text{ K}\Omega$, en 54 s. Esto indica que el sistema a una temperatura de 350°C responde más rápidamente a la presencia de oxígeno, en la atmósfera circundante, que a la temperatura de 250°C , pero la variación de la resistencia es mayor para esta última condición (aproximadamente un orden de magnitud).

El “ruido” presente en las curvas es debido a la baja adherencia de la película al sustrato y por lo tanto a un mal contacto con los electrodos.



(a)



(b)

Figura 6.57.- Curvas de resistencia eléctrica en función del tiempo para una película, tratada a 500°C por 1 hora, conformada con polvo cerámico sintetizado por el método de precursor polimérico con concentración de Sn-Ti: 50-50 calcinado a 550°C, al exponerla a una atmósfera de CO a: (a) 250°C y (b) 350°C.

En la figura 6.57 se muestran las curvas de respuesta eléctrica en función del tiempo de una película conformada con polvo cerámico sintetizado por el método de precursor polimérico (Pechini), con una composición de Sn-Ti: 50-50, expuesta a una atmósfera de CO (reductora). En ellas se observa una disminución rápida del valor de la resistencia, debido a que este gas reacciona con los oxígenos adsorbidos en la película formando CO_2 que se volatiliza, este proceso ocasiona un incremento en la concentración de electrones en el semiconductor por los electrones que dejan los iones oxígeno al pasar del "Bulk" de la película a la superficie, ocasionando un

aumento en la conductividad de la misma; las reacciones de reducción generan en la película vacancias de oxígeno. En la figura 6.58 se ilustra esquemáticamente el proceso.

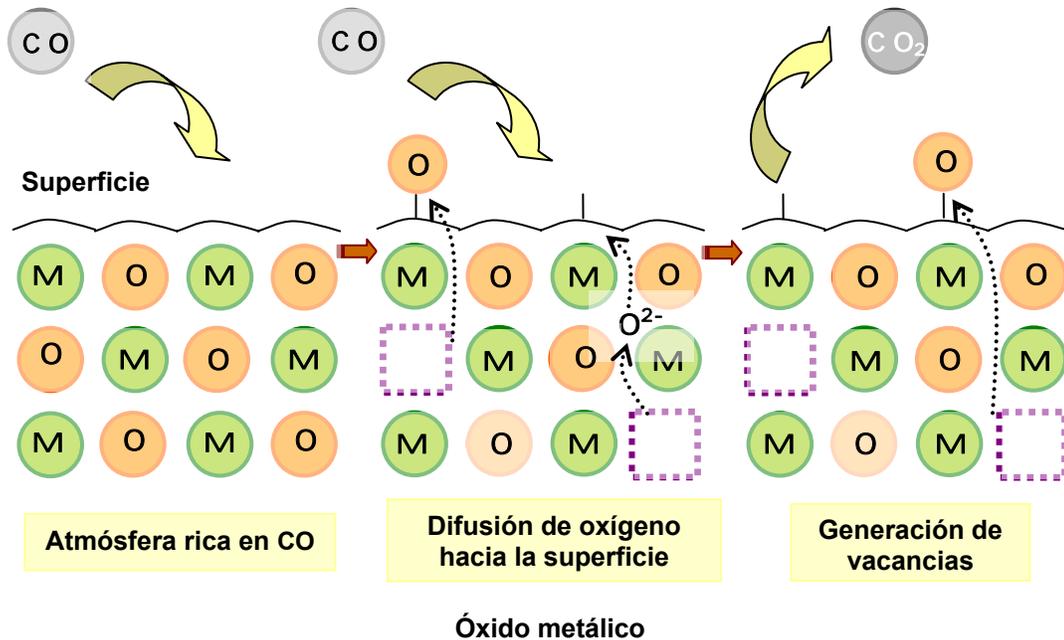


Figura 6.58.- Procesos que ocurren cuando la película de $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ es expuesta a una atmósfera de CO.

En el ensayo realizado a una temperatura de 250°C , figura 6.57 (a), la película presenta una resistencia inicial de $48,2\text{ K}\Omega$ la cual sufre un cambio brusco entre los 68 y 70 s, pasando de 48 a $38\text{ K}\Omega$ y alcanzando, luego, una resistencia de saturación de $26\ \Omega$ a los 98 s. En cambio, para el ensayo realizado a 350°C (figura 6.57 (b)), se partió de un valor de resistencia de $14\text{ K}\Omega$ que varió bruscamente en un segundo pasando de una resistencia de 14 a $7,8\text{ K}\Omega$ y alcanzando, luego, una resistencia de saturación de $7\text{ K}\Omega$ a los 140 s. Los resultados anteriores indican que el sistema a una temperatura de

350°C responde más rápidamente a la presencia de monóxido de carbono en la atmósfera circundante pero se tiene la mayor variación de la resistencia en el sistema calentado a 250°C.

Comparando los datos de las figuras 6.55 y 6.57 se puede concluir que el sistema SnO₂-TiO₂, obtenido por Pechini, es más sensible al oxígeno que al CO, presentando además una característica de selectividad para estos dos gases, aumento o disminución de la resistencia de la película dependiendo de si la atmósfera circundante es oxidante o altamente reductora.

Con los datos anteriores se construyó una tabla donde se indican los parámetros del sensor. La sensibilidad esta dada por el cociente entre la resistencia estable en presencia de la atmósfera, y la resistencia inicial que corresponde a la resistencia estable en vacío.

Tabla 6.4.- Valores de sensibilidad y tiempo de respuesta para la película conformada con polvos del sistema SnO₂- TiO₂, obtenidos por el método pechini, y glicerina.

Ensayo	Resistencia inicial (KΩ)	Resistencia final (KΩ)	Tiempo de respuesta (Seg)	Sensibilidad
O ₂ - 250°C	43,6	106,0	219	2,4
O ₂ - 350°C	11,0	19,4	82	1,8
CO - 250°C	48,2	26,0	98	1,9
CO - 350°C	14,0	7,0	140	2,0

Aunque la película conformada de la solución sólida Sn-Ti no es la más adecuada, los resultados obtenidos indican un cambio rápido y representativo en la conductividad de la misma, así como una característica muy particular, aumento o disminución de su resistencia dependiendo de la naturaleza de la atmósfera, oxidante o reductora, en la que está inmerso el dispositivo.

6.3 BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Ararat, J.A. Varela, J. E. Rodríguez. "Uso de métodos químicos para la obtención de polvos cerámicos del sistema $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ ". Bol. Soc. Esp. ceram, Vol. 44, pp. 215-222, Apr. 2005.
- [2] F. Buriel, F. Conde, S. Arribas, J. Hernández, "Química Analítica Cualitativa", Editorial Paraninfo S. A., 1994.
- [3] Montenegro Hernández, Alejandra. "Obtención de sensores de gas a partir de los sistemas Sn-Bi y Sn-Sb". Popayán, 2006. Trabajo de grado Departamento de Física. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación. Universidad del Cauca.
- [4] C. Ararat, "Síntesis de SnO_2 por (mpc) y su uso como catalizador o soporte catalítico de Sn, Ni o Sn-Ni en reacciones de transesterificación e hidrogenación del aceite de palma", trabajo de grado Departamento de química Universidad del Cauca (2005).
- [5] Alejandra Montenegro, **Nathalie Cerón**, Miguel Ponce, Miriam Castro, José Arana Varela, Jorge Enrique Rodríguez. "Respuesta eléctrica de

películas gruesas del sistema SnO₂-TiO₂, conformadas con polvos cerámicos obtenidos a través del método Pechini”, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. (Aceptado para publicación) 2007.

- [6] A Montenegro, **N. M. Cerón**, J. E. Rodríguez, “Uso de métodos químicos para sintetizar nano-partículas de SnO₂-TiO₂”, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, aceptado para publicación, (2007).
- [7] P. J. Smith (Ed.), “Chemistry of Tin”, second edition.
- [8] HART, Harold, HART, David, y CRAINE, Leslie. “Química Orgánica”, McGRAW-HILL. Novena edición. México, 1995.
- [9] NAKAMOTO K., “Infrared Spectra of Inorganic and Coordination compounds”, John Wiley & Sons, Inc. 1962.
- [10] FARNER V: C., “The Infrared Spectra of Minerals”, Mineralogical Society 41 Queens Gate London SW7 5HR, 1974.
- [11] C. Ararat, J.A. Varela, J. E. Rodríguez. "Uso de métodos químicos para la obtención de polvos cerámicos del sistema (Sn,Ti)O₂". Bol. Soc. Esp. ceram, Vol. 44, pp. 215-222, Apr. 2005.
- [12] Wanwilai Chaisan, Rattikorn Yimnirun, Supon Amanta, David P. Cann. “The effects of the spinodal microstructure on the electrical properties of TiO₂-SnO₂ ceramics”. Journal of Solid State Chemistry, Volume 178, Issue 3, March 2005, Pages 613-620.
- [13] S. Arakawa, K. Mogi, K. Kikuta, T. Yogo. "Gas-sensing Propierties of spinodally Decomposed (Ti, Sn)O₂ Thin films" J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82 (1), pp. 225-228, Apr. 1999.

- [14] M. A. Ponce, "Preparación y evaluación de sensores de gases de SnO₂", Tesis de Doctorado en Ciencia de Materiales, Universidad Nacional de Mar del plata, (2005).
- [15] Marta Radecka, Katarzyna Zakrzewska, Mieczyslaw Rekas. "SnO₂-TiO₂ solid solutions for gas sensors". Sensors and Actuators B 47 (1998) 194-204.



CONCLUSIONES GENERALES

El desarrollo de este trabajo de grado permitió obtener, mediante los métodos de síntesis utilizados, polvos cerámicos del sistema $\text{SnO}_{2-x}\text{-TiO}_2$ con morfología arbitraria y un tamaño de partícula menor a 100nm, características que se verificaron con Microscopía Electrónica de Transmisión y de Barrido. Por otro lado, el polvo cerámico sintetizado por el método de precursor polimérico presentó un grado de aglomeración alto frente al polvo obtenido por coprecipitación, condición que pone en evidencia el menor tamaño de partícula en la materia prima obtenida por Pechini y por lo tanto una mayor reactividad.

Analizando los resultados obtenidos, se puede concluir que es muy eficiente el proceso de los 5 lavados con la solución acuosa de dietilamina, realizado al sólido obtenido por el método de precipitación controlada, puesto que se observó en los difractogramas respectivos como al avanzar en el proceso se va favoreciendo la obtención del óxido de interés, óxido de estaño, concretamente la fase cristalina tipo Romarchita (SnO).

En el caso de las muestras que fueron dopadas con Sb se observó que la presencia de este catión favorece la estabilización de un Oxo-hidróxido de estaño, $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$.

Los resultados de DRX, junto con los de ATD/TG, indican que el método de precipitación controlada favorece la presencia de la fase Romarchita (SnO), hasta $\sim 400^\circ\text{C}$. Esto no ocurre en el proceso Pechini debido a que el tratamiento térmico para eliminar la fase orgánica se realiza a alta temperatura, por encima de los 550°C , llevando a la obtención de la Casiterita SnO_2 , como fase estable. De acuerdo a este resultado, se contaría con un proceso de síntesis que permitiría obtener la Romarchita como principal fase cristalina, precipitación controlada, para bajas concentraciones de titanio.

Con relación a la separación de las fases de SnO_{2-x} y TiO_2 , se observó que esto ocurría en los polvos cerámicos obtenidos por el método de coprecipitación, sin y con tratamiento térmico. Esto no ocurrió con los polvos obtenidos con el método de precursor polimérico, aún realizándoles tratamiento térmico a 1000°C , por 5 horas; los polvos cerámicos sintetizados por este método siempre condujeron, bajo las condiciones experimentales de este trabajo, a una solución sólida de SnO_2 y TiO_2 , presentándose variaciones apreciables en los picos de difracción con el incremento de TiO_2 ;

siempre para las composiciones estudiadas en este proyecto, el difractograma base fue el de la Casiterita

Las características de adherencia y homogeneidad de la pasta conformada con el polvo cerámico sintetizado, se modifica dependiendo de la composición de la misma: naturaleza de los solventes y de los aglomerantes así como la cantidad de polvo cerámico utilizado. La composición que dio mejores resultados fue aquella en la que el polvo cerámico se mezcló con glicerol, polietilenglicol P.M 400, ácido acético y agua. La película se trató posteriormente a 550°C durante 2 horas para eliminar los solventes orgánicos, alcanzándose una adecuada densificación de la misma.

A pesar de que las películas presentaron aglomerados, gran desventaja para los sensores de gases porque aumenta el tiempo de respuesta del material, aún así se pueden utilizar como sensores de gas ya que presentan alta porosidad y tamaño de partícula primaria controlado, nanométrico, como se pudo observar con MFA.

Las películas conformadas con el polvo cerámico del sistema Sn-Ti, sintetizado en este trabajo, fueron sensibles a la presencia de O₂ y CO, tal como lo indican los resultados de variación de la resistencia eléctrica de la película con el tiempo, al estar en presencia de estos gases. Además, la

respuesta es diferente dependiendo de si es O_2 o CO . Lo anterior indica que el sistema SnO_2-TiO_2 es sensible a los gases mencionados y además es selectivo. Con lo anterior se justifica que este sistema se puede utilizar como sensor de gases.

Como conclusión general, en este trabajo de grado se desarrolló una metodología para fabricar el elemento activo de los sensores de gases con base en el sistema SnO_2-TiO_2 .



TRABAJOS FUTUROS

- ❖ Realizar un seguimiento del proceso del lavado con la finalidad de observar al efecto de este sobre la morfología y el tamaño de las partículas.
- ❖ Estudiar el cambio en el tamaño de partícula, obtenido por el método de precursor polimérico, si se varía el pH al cual se lleva la solución final.
- ❖ Estudiar la transformación de fases con la temperatura, en las muestras obtenidas por el método de precursor polimérico.
- ❖ Analizar el efecto de otros dopantes, por ejemplo Bi o Pd, en la selectividad y estabilidad de las películas sensoras de gases con base en $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$. Realizar un estudio más cuidadoso de la sensibilidad de estas películas para diferentes temperaturas.

- ❖ Estudiar otros métodos de conformación de películas, por ejemplo sol-gel y sputtering, para determinar el efecto que estos tienen sobre la sensibilidad de las mismas.



PARTICIPACIÓN EN PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

Este trabajo de grado fue financiado por el proyecto ID 1617 “Nanocerámicos funcionales: uso de nanopartículas de SnO₂ para conformar dispositivos de nivel tecnológico” **Colciencias código 1103 -14 -17900 bajo contrato RC n° 275-2005**. Los resultados de este trabajo de grado son muy importantes para el proyecto en mención.

El proyecto lo desarrolla el **Grupo de Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos (CYTEMAC)** adscrito al Departamento de Física de la Universidad del Cauca, Popayán, Colombia



PARTICIPACIÓN EN EVENTOS

51o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Associação Brasileira de Cerâmica. I Seminário de Cerâmica Vermelha

Lugar: Salvador – Bahia – Brasil.

Fecha: - 3 a 6 de junho de 2007.

Presentación Poster: "EFEITO DO MÉTODO QUÍMICO PECHINI NA OBTENÇÃO DE NANO-PARTÍCULAS DO SISTEMA $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ COM APLICAÇÕES EM SENSORES DE GAS"

IV Congreso Internacional de Materiales

Lugar: Pereira, Colombia.

Fecha: 10 al 14 de septiembre de 2007

Presentación Oral: "USO DE MÉTODOS QUÍMICOS PARA SINTETIZAR NANO-PARTICULAS DE $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ "

VI Encontro da SBPmat (Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais) – 6th Brazilian MRS Meeting

Lugar: Natal – Rio Grande do Norte – Brasil.

Fecha: 28 de octubre – 1 de noviembre de 2007.

Presentación Oral: "SYNTHESIS OF $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ NANOPARTICLES BY CHEMICALS METHODS FOR THE CONFORMATION OF GAS SENSORS FILMS"

Encuentro Científico Internacional ECI-PERÚ 2008

Lugar: Lima - Perú.

Fecha: 2 de Enero – 5 de Enero de 2008.

Presentación Oral: "USO DE NANOPARTICULAS DEL SISTEMA $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ EN EL CONFORMADO DE PELICULAS GRUESAS"



PUBLICACIONES

Alejandra Montenegro, **Nathalie Cerón**, Miguel Ponce, Miriam Castro, José Arana Varela, Jorge Enrique Rodríguez. “*RESPUESTA ELÉCTRICA DE PELÍCULAS GRUESAS DEL SISTEMA $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, CONFORMADAS CON POLVOS CERÁMICOS OBTENIDOS A TRAVÉS DEL MÉTODO PECHINI*”, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. (Aceptado para publicación) 2007.

Alejandra Montenegro, **Nathalie Cerón**, Jorge Enrique Rodríguez. “*USO DE MÉTODOS QUÍMICOS PARA SINTETIZAR NANO-PARTICULAS DE SnO_2 – TiO_2* ”, Revista facultad de Ingeniería (aceptado para publicación) 2007.

Nathalie Marcela Cerón, Paulo Roberto Bueno, José Arana Varela, Jorge Enrique Rodríguez. “*SYNTHESIS OF $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ NANOPARTICLES BY CHEMICALS METHODS FOR THE CONFORMATION OF GAS SENSORS FILMS*”, Journal of Materials Science (enviado para publicación) 2007.

Nathalie Marcela Cerón, Jorge Enrique Rodríguez. “USO DE NANOPARTICULAS DEL SISTEMA $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ EN EL CONFORMADO DE PELÍCULAS GRUESAS”, Revista ECIPERU 2008.



ESTADIAS DE INVESTIGACIÓN

LIEC - Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – UNESP –
Araraquara - Brasil (Mayo 20-Julio 20 de 2007).

Caracterización de polvos cerámicos y películas gruesas sensoras de gases
del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$.

Orientador: Dr. Jose Arana Varela

LIEC - Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – UFSCAR -
São Carlos - Brasil (Mayo 31-Junio 1 de 2007).

Preparación de películas, para Microscopía Electrónica de Transmisión por
medio de adelgazamiento iónico.

Orientador: Yves Maniette

Próximamente Escuela IB CAB

Instituto Balseiro-Centro Atómico Bariloche- San Carlos de Bariloche –
Argentina

4 – 29 de Febrero de 2008

Beca otorgada por dicha institución



APÉNDICES

APÉNDICE A

Por qué aumenta la temperatura del planeta

EFECTO INVERNADERO

- 1 Los rayos del sol atraviesan la atmósfera.
- 2 Parte de la radiación es retenida por los gases de efecto invernadero.
- 3 ...y el resto vuelve al espacio.



CALENTAMIENTO GLOBAL

- 1 La quema de combustibles, la deforestación, la ganadería, etc., incrementan la cantidad de gases de efecto invernadero.
- 2 La atmósfera, entonces, retiene más calor y el planeta se recalienta.

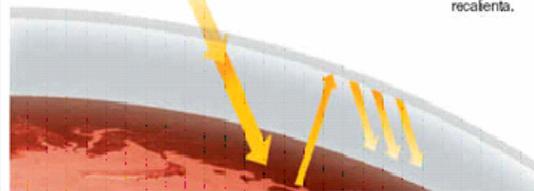


Figura A.1: Comparación entre efecto invernadero y calentamiento global.

APÉNDICE B

SÍNTESIS DE MATERIA PRIMA

- ❖ *Resultados de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)*

Precipitación Controlada

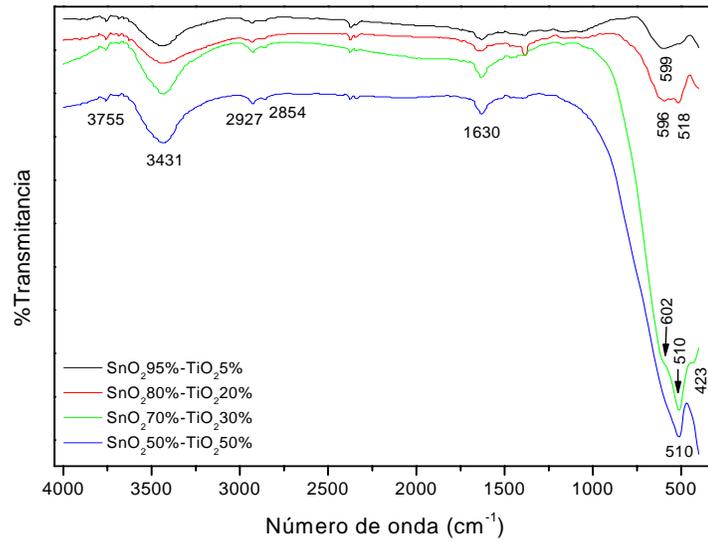


Figura B.1.- Espectros IR correspondientes a muestras que contenían diferentes concentraciones de TiO₂, obtenida por el método de precipitación controlada.

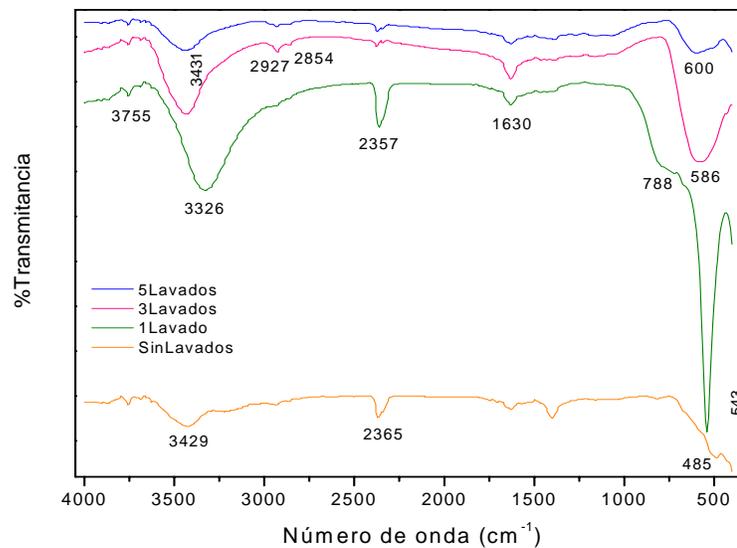


Figura B.2.- Espectros FTIR correspondientes a la muestra que contenía 5% en moles de TiO₂, con diferente número de lavados, obtenida por el método de precipitación controlada.

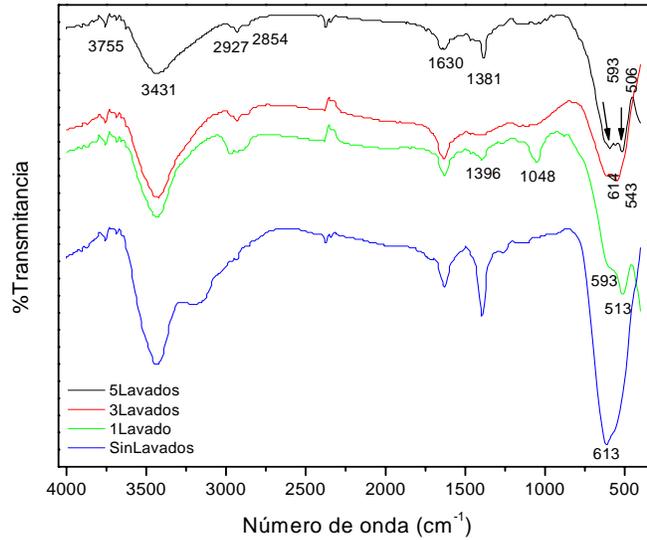


Figura B.3.- Espectros FTIR correspondientes a la muestra que contenía 20% en moles de TiO₂, con diferente número de lavados, obtenida por el método de precipitación controlada.

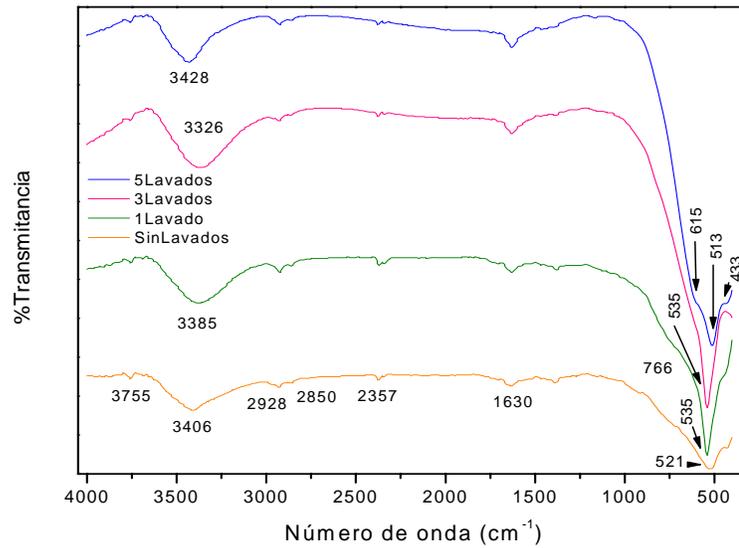


Figura B.4.- Espectros FTIR correspondientes a la muestra que contenía 30% en moles de TiO₂, con diferente número de lavados, obtenida por el método de precipitación controlada.

Precursor Polimérico

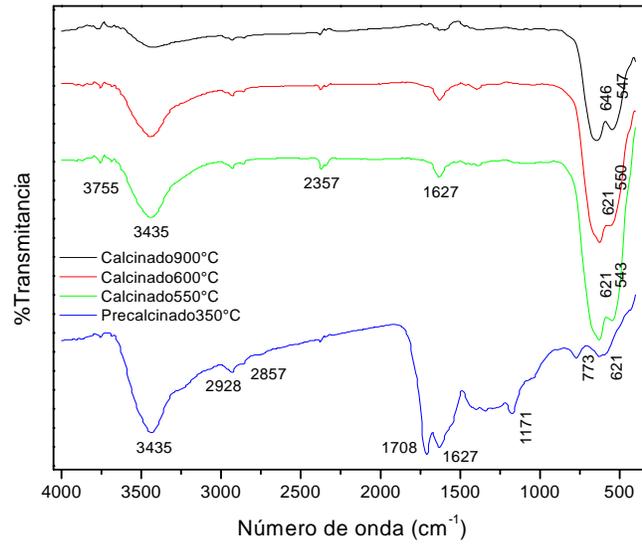


Figura B.5.- Espectros IR correspondientes a la muestra que contenía 5% en moles de TiO₂, tratada a diferentes temperaturas, obtenida por el método de precursor polimérico.

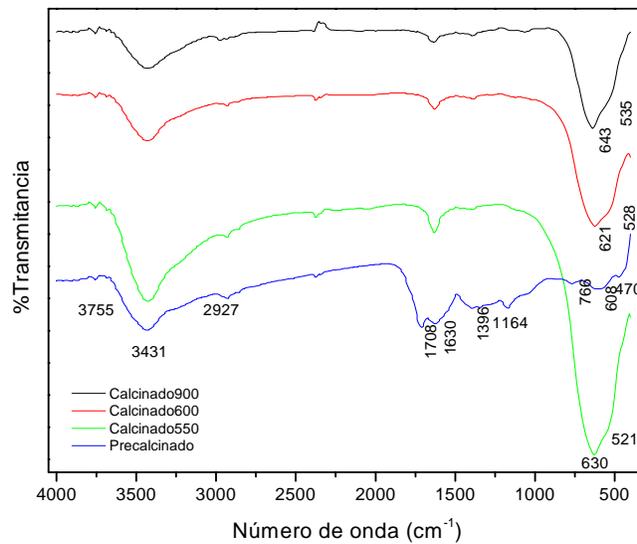


Figura B.6.- Espectros IR correspondientes a la muestra que contenía 20% en moles de TiO₂, tratada a diferentes temperaturas, obtenida por el método de precursor polimérico.

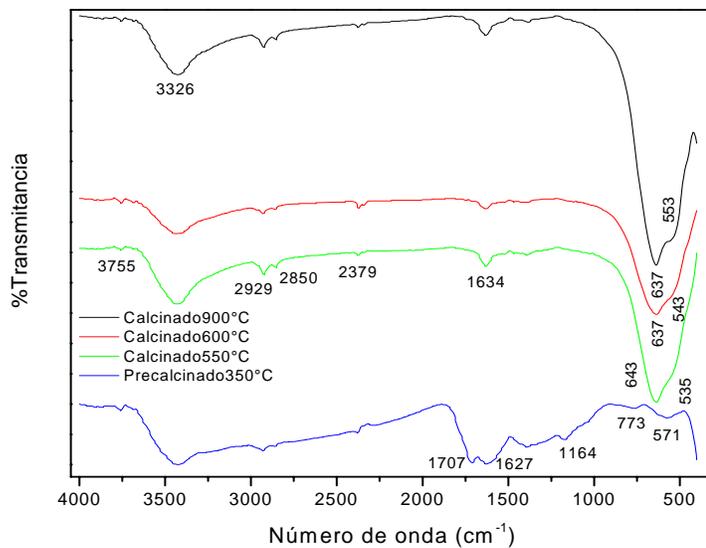


Figura B.7.- Espectros IR correspondientes a la muestra que contenía 30% en moles de TiO_2 , tratada a diferentes temperaturas, obtenida por el método de precursor polimérico.

❖ **Resultados de Difracción de Rayos X (DRX)**

Precipitación Controlada

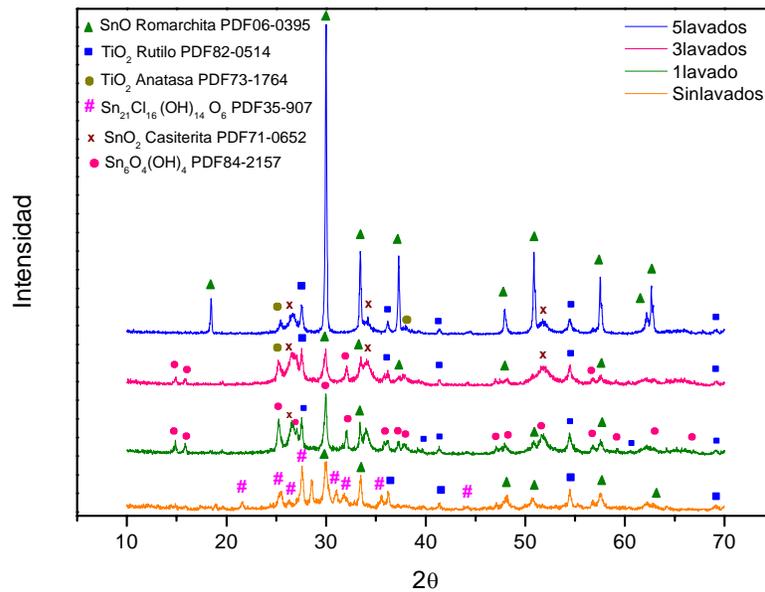


Figura B.8.- Superposición de los difractogramas correspondientes a la muestra que contenía 30% en moles de TiO₂, obtenida por el método de precipitación controlada, con diferente número de lavados.

Precursor Polimérico

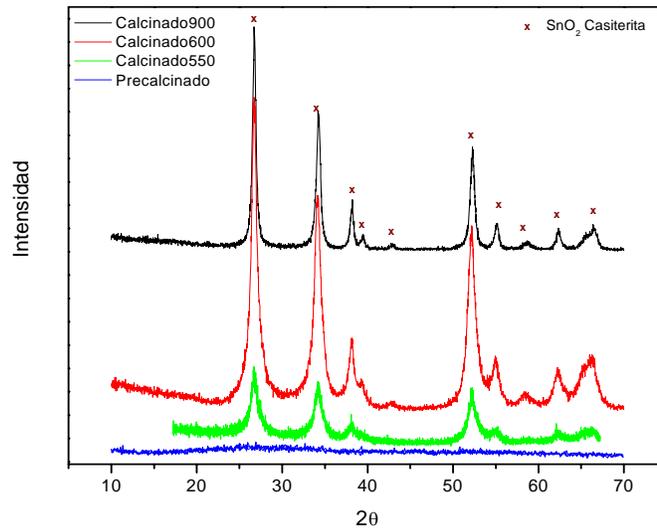


Figura B.9.- Superposición de los difractogramas correspondientes a la muestra que contenía 20% en moles de TiO₂, obtenida por el método de precursor polimérico y calcinada a diferentes temperaturas.

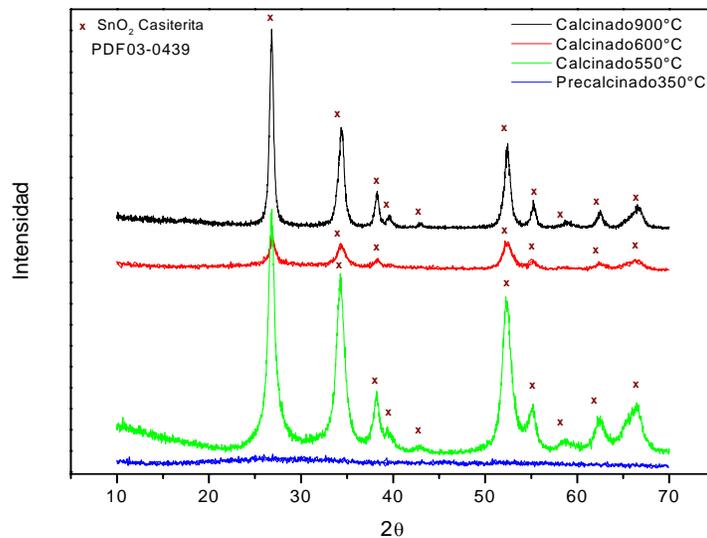


Figura B.10.- Superposición de los difractogramas correspondientes a la muestra que contenía 30% en moles de TiO₂, obtenida por el método de precursor polimérico y calcinada a diferentes temperaturas.



AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por ser mi fuente de conocimiento

A mis padres, Carlos y Mónica, porque sin ellos habría sido imposible continuar, a mi hermanita linda María Alejandra, por ser mi confidente y amiga en todo momento, a mis abuelitos por darme un espacio en sus vidas, a mi tía Adriana por enseñarme a ser fuerte en la vida, a Miguelito “mi primo” por ayudarme a recordar las lecciones y a todos mis familiares que hicieron parte de este sueño.

Gracias a mi amorcito Isaias Trujillo por ser el apoyo constante, por estar a mi lado cuando más lo necesité, por alegrarme la vida e invitarme a soñar.

Al Dr. Jorge Enrique Rodríguez Director de mi investigación por darme la oportunidad de trabajar con él en su grupo de investigación CYTEMAC, por su asesoría, paciencia y dedicación constante, por ser un amigo en el momento preciso y por transmitirme sus conocimientos.

A los jurados el Dr. Rubén Vargas y el Mg. Luis Fernando Echeverry por invertir parte de su tiempo en la lectura cuidadosa de este documento.

A mis buenos amigos y compañeros... Paola Córdoba, por su incondicionalidad, Leonardo Salazar, Sandra Briceño "la mona", Carlos Andrade, Camilo Sánchez, Carlos Méndez "El flaco", Claudia Fernández, y Edison Rivera, por todos los momentos compartidos, especialmente por las "trasmochadas" estudiando.

A los profesores del Departamento de Física, por saber transmitir todos sus valiosos conocimientos, por despertar la necesidad de perseverar y luchar por lo que se quiere, gracias a muchos de ellos porque siempre tuvieron un sabio consejo, más que profesores resultaron siendo amigos.

A mis compañeros del grupo de investigación, Alejandra Montenegro, Adolfo Mosquera, Humar Ávila, por escucharme siempre y ayudarme en las largas horas de caracterización por Infrarrojo de las muestras, Ángela Moreno, Iles, Javier Muñoz, Jose Luis Narváez, por ser un super amigo, y el mejor conversador que nunca dejó que me aburriera los fines de semana en el Lab, Rodrigo Muñoz, Alejandra y Ana María Guzmán por hacerme reír con sus historias, Piedad Córdoba, Janeth Cobo, Carol Aguilar, Sandra Briceño, Claudia Fernández, Edison Rivera y a los de la nueva generación.

A Patricia de la unidad de Microscopía de la Universidad de Cauca, por su dedicación y amabilidad.

A las personas del LIEC Araraquara-UNESP-Brasil, Especialmente al Dr. José Arana Varela, por permitirme realizar la pasantía de Investigación en esta institución y por mostrar un interés constante en mi trabajo, al Dr. Paulo Roberto Bueno, al Dr. Mário Cilense por su infinita disposición, al actual Dr. Miguel Ángel Ramírez por su amistad, su ayuda continua y por abrirme las puertas de su casa, que bien que no la pasamos en Salvador y en Rio!, nos tocaba pasear algo después de tanto trabajo!, a Yves Maniette por el

tiempo que dedicó en enseñarme la versatilidad del MET, a Rose porque fué una persona super especial, que me dió su ayuda en toda mi estadía, a Ederson, Camila, Graça, Gracieli, Neidy y muchos otros que siempre estuvieron para colaborarme.

A las personas del LIEC São Carlos-Brasil

A las personas del INTEMA-Mar del Plata-Argentina, Dra. Mirian Castro, Dr. Miguel Ponce "Polli", por hacerme reír hasta el cansancio, Dr. Rodrigo Parra, por su asesoría tanto acá en Colombia como en Brasil, para mi fue realmente valiosa.

Al Ingeniero Juan Manuel Quiñónez Vicerrector Administrativo de la Universidad del Cauca, porque gracias a su colaboración constante logré divulgar mi trabajo de investigación en congresos internacionales en Brasil y Perú.

