

**“CONFORMACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS USANDO POLVOS DE  
ESTANATO DE CINC ( $ZnSnO_3$ ) SINTETIZADOS POR EL MÉTODO PECHINI:  
DETERMINACIÓN DE SU CAPACIDAD SENSORA DE GASES”**



Universidad  
del Cauca

**JOHN EDINSON MONTENEGRO BAMBAGUE.**

**Monografía para optar al título de  
Ingeniero Físico**

**Director:**

**Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez**

**Universidad Del Cauca**

**Facultad De Ciencias Naturales Exactas Y De La Educación**

**Departamento De Física**

**Grupo Ciencia Y Tecnología De Materiales Cerámicos (CYTEMAC)**

**Popayán, octubre de 2017**

**“CONFORMACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS USANDO POLVOS DE  
ESTANATO DE CINC ( $ZnSnO_3$ ) SINTETIZADOS POR EL MÉTODO PECHINI:  
DETERMINACIÓN DE SU CAPACIDAD SENSORA DE GASES”**



Universidad  
del Cauca

**JOHN EDINSON MONTENEGRO BAMBAGUE.**

**Monografía para optar al título de  
Ingeniero Físico**

**Universidad Del Cauca**

**Facultad De Ciencias Naturales Exactas Y De La Educación**

**Departamento De Física**

**Grupo Ciencia Y Tecnología De Materiales Cerámicos (CYTEMAC)**

**Popayán, octubre de 2017**

**NOTA DE ACEPTACION**

---

---

---

---

**Presidente del Jurado**

---

**Jurado**

---

**Jurado**

## Tabla de contenido.

1. CAPÍTULO 1.....	1
1.1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
1.3 OBJETIVOS.....	3
1.3.1 OBJETIVO GENERAL.....	3
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
1.4. REFERENCIAS.....	4
2. CAPITULO 2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ZnSnO <sub>3</sub> .....	6
2.1. EL CINC.....	6
2.1.1 Características fisicoquímicas.....	6
2.1.2 Estructura cristalina.....	6
2.1.3 Aplicaciones.....	7
2.1.4 Efectos en la salud.....	7
2.2. EL ESTAÑO.....	7
2.2.1. Características fisicoquímicas.....	7
2.2.2. Estructura cristalina.....	7
2.2.3. Formas de obtención.....	8
2.2.4. Aplicaciones.....	8
2.2.5. Efectos en la salud.....	9
2.3. COMPUESTOS DE CINC Y/O ESTAÑO.....	9
2.3.1. Óxido de cinc.....	9
2.3.1.1. Métodos de obtención.....	10
2.3.1.2. Aplicaciones.....	10
2.3.2. Oxido de estaño.....	10
2.3.2.2. Aplicaciones.....	11
2.3.3. Estanatos de cinc (ZTO).....	11
2.3.3.1. Estructura cristalina.....	12
2.3.3.2. Formas de obtención.....	13
2.3.3.3. Características fisicoquímicas del ZnSnO <sub>3</sub> .....	13
2.3.3.4. Aplicaciones.....	13
2.4. OBTENCION DE LOS POLVOS CERÁMICOS ESTANATO DE CINC (ZTO).....	14

2.4.1.	Método Pechini.....	14
2.4.2.	Síntesis de los polvos de estanato de cinc por el método Pechini.....	15
2.4.3.	Conformación de la resina. ....	16
2.4.4.	Tratamientos térmicos para obtener el estanato deseado.....	17
2.5.	<b>CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE ESTAÑO - CINCO SINTETIZADO.</b> .....	19
2.5.1.	Aspectos generales del análisis térmico (ATD-TG).....	19
2.5.2.	Espectroscopia de IR.....	22
2.5.2.1.	Preparación de muestras.....	22
2.5.2.2.	Asignación de frecuencias a grupos funcionales.....	23
2.5.2.3.	Espectros IR obtenidos de las muestras del sistema estaño-cinc sintetizadas y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.....	23
2.5.2.4.	Deconvolución de espectros. ....	24
2.5.3.	Difracción de rayos X.....	28
2.5.3.1.	Cristales.....	28
2.5.4.	Efecto de la temperatura sobre las fases cristalinas presentes. ....	29
2.5.4.1.	Calculo tamaño de cristalito. ....	33
2.5.5.	Espectroscopia UV-Vis.....	35
2.5.6.	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	37
2.5.6.1.	Tamaño y morfología de las partículas.....	38
2.5.7.	Espectroscopia Ramman.....	39
2.5.7.1.	Espectros Ramman de los estanatos de cinc sintetizados.....	40
2.5.8.	Fotoluminiscencia. ....	41
2.6.	<b>CONCLUSIONES.</b> .....	45
2.7.	<b>REFERENCIAS.</b> .....	46
3.	<b>CAPÍTULO 3: CONFORMACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS DEL COMPUESTO ZTO SINTETIZADO Y SU USO EN EL SENSADO DE GASES (AIRE, OXIGENO, ACETONA)</b>	
3.1.	Aspectos generales de la conformación de piezas cerámicas. ....	55
3.1.1.	Prensado uniaxial. ....	55
3.1.2.	Prensado isostático en frío (cip).....	56
3.1.3.	Prensado por extrusión.....	57
3.1.4.	El procesamiento coloidal.....	58
3.1.4.1.	Obtención de la suspensión coloidal.....	58

3.1.4.2.	<b>Método de filtración.....</b>	59
3.1.4.3.	<b>Métodos de floculación/coagulación.....</b>	59
3.1.4.3.1.	<b>Tipos de espesante.....</b>	60
3.1.4.3.2.	<b>Los defloculantes.....</b>	61
3.1.4.3.3.	<b>Tipos de ligantes.....</b>	61
3.1.4.3.4.	<b>Alcohol Polivinílico (PVA).....</b>	63
3.2.	<b>CONFORMACIÓN DE LA BARBOTINA USANDO POLVOS DEL MATERIAL ZTO SINTETIZADO.....</b>	64
3.2.1.	<b>Obtención de la pieza en verde.....</b>	65
3.2.2.	<b>Sinterización de la pieza.....</b>	66
3.2.2.1.	<b>Programa de sinterización.....</b>	67
3.2.3.	<b>Caracterización estructural de las piezas sinterizadas.....</b>	68
3.2.4.	<b>Caracterización microestructural de las piezas sinterizadas.....</b>	70
3.3.	<b>SENSADO DE GASES EMPLEANDO PIEZAS CERMICAS SINTERIZADAS DEL MATERIAL ZTO.....</b>	74
3.3.1.	<b>Aspectos generales de los sensores de gases.....</b>	74
3.3.2.	<b>Parámetros importantes de los sensores de gases.....</b>	75
3.3.3.	<b>Tipos de sensores.....</b>	76
3.3.3.1.	<b>Sensores cerámicos.....</b>	77
3.3.3.2.	<b>Sensores de SnO<sub>2</sub>.....</b>	77
3.3.3.3.	<b>Sensores con materiales activos del tipo MSnO<sub>3</sub>(M: Ba, Zn Ca).....</b>	79
3.3.3.4.	<b>Sensores con base en ZTO.....</b>	79
3.3.4.	<b>Descripción del equipo utilizado para determinar la capacidad sensora de gases de los materiales.....</b>	80
3.3.4.1.	<b>Pruebas para determinar el sensado de gases por piezas sintetizadas de ZTO.....</b>	81
3.3.4.2.	<b>Pruebas de la capacidad sensora de piezas de ZTO en diferentes atmósferas: aire-vacío-aire.....</b>	84
3.3.4.3.	<b>Pruebas de la capacidad sensora de piezas de ZTO en diferentes atmósferas: aire-oxígeno.....</b>	86
3.3.4.4.	<b>Pruebas de la capacidad sensora de piezas de ZTO en diferentes atmósferas: vacío-oxígeno.....</b>	88
3.3.4.5.	<b>Pruebas de la capacidad sensora de piezas de ZTO en diferentes atmósferas: vacío-acetona.....</b>	89

<b>3.4. CONCLUSIONES.</b> .....	94
<b>TRABAJOS FUTUROS.</b> .....	98

### Índice de figuras.

Figura 2. 1. Estructura cristalina hexagonal del cinc.....	6
Figura 2. 2. Estructura tetragonal del Sn cristalino. ....	8
Figura 2. 3. Estructura cristalina del ZnSnO <sub>3</sub> .....	12
Figura 2. 4. Curva de valoración del proceso de síntesis utilizado para obtener el precipitado sólido de complejos de estaño – cinc requerido en este trabajo para obtener el óxido de interés.....	17
Figura 2. 5. Programa de calentamiento utilizado para realizar los tratamientos térmicos a que fue sometido el pre-calcinado.....	19
Figura 2. 6. Curvas de ATD-TG obtenidos del pre-calcinado sintetizado del sistema estaño - cinc.....	20
Figura 2. 7. Espectros IR de polvos sintetizados en este trabajo y tratados a: (A) 500°C (a), 600°C (b), 700°C (c) y 900°C (d). (B) 1100 °C (a), 1250 °C (b) y 1350 °C (c).....	24
Figura 2. 8. Deconvolución de los espectros IR, en el rango 400 – 900 cm <sup>-1</sup> , correspondientes a las muestras sintetizadas tratadas térmicamente a: (a) 600, (b) 700, (c) 900, (d) 1100, (e) 1250 y (f) 1350 °C. ....	25
Figura 2. 9. Estructura regular y periódica de un cristal.....	28
Figura 2. 10. Difractogramas de rayos x correspondientes a muestras del sistema estaño – cinc tratadas térmicamente a 700, 900, 1100, 1250, 1350 °C y patrón PDF 28-1486 correspondiente al ZnSnO <sub>3</sub> que es de interés para este trabajo. ....	30
Figura 2. 11. Difractogramas de DRX correspondientes a las referencias patrón de los óxidos ZnSnO <sub>3</sub> (PDF 24-1486) y Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> (PDF 24-1470) utilizados en este trabajo para identificar estas fases. ....	32
Figura 2. 12. Evolución del tamaño de cristalito en función de la temperatura de los estannatos de cinc sintetizados. ....	34
Figura 2. 13. Espectros de absorción de UV-Vis correspondientes a muestras de estannatos de cinc sintetizados a las temperaturas de 900°C, (a) normal y (b) deconvolución; 1100°C, (c) normal y (d) deconvolución; y 1250 °C, (e) normal y (f) deconvolución. ....	36
Figura 2. 14. Micrografías de muestras de estannatos de cinc sintetizados a: (a) 900°C (resolución 100K) y (b). 1100°C (resolución 120 K).....	39
Figura 2. 15. Espectros Ramman correspondientes a las muestras de estannato de cinc sintetizadas: (a) 900, (b) 1100 y (c) 1350 °C. ....	40
Figura 2. 16. Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a muestras de estannato de cinc sintetizadas a 900, 1100 y 1250 °C. ....	42

Figura 2. 17. Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia correspondiente al estanato de cinc sintetizado a 900 °C.....	43
Figura 2. 18. Estructura modular que aparece en el espectro de emisión a bajas longitudes de onda (altas energías) de los estanatos de cinc sintetizados en este trabajo.....	44
Figura 3. 1. Diferentes etapas del prensado uniaxial.....	56
Figura 3. 2. Esquema de un equipo utilizado en prensado isostático.....	57
Figura 3. 3. Esquema del método de conformado por extrusión.....	58
Figura 3. 4. Estructura molecular del Poliacrilato de Sodio.....	60
Figura 3. 5. Estructura molecular básica de un polímero vinílico.....	62
Figura 3. 6. Esquema de un polivinil alcohol.....	63
Figura 3. 7. Esquema que ilustra la conformación de piezas cerámicas por el método coloidal.....	64
Figura 3. 8. Fotografías de diferentes etapas del proceso coloidal utilizado en este trabajo para obtener las piezas de ZTO: (a) obtención de la barbotina, (b) piezas en el molde y (c) piezas desmoldadas sobre el bloque de yeso.....	66
Figura 3. 9. Piezas cerámicas sinterizadas que contienen los polvos de ZTO.....	68
Figura 3. 10. Fotografías tomadas con SEM de la superficie de una pieza cerámica sinterizada a 1200°C de polvos de ZTO, (a) X10000, (b) X15000.....	71
Figura 3. 11. Fotografías tomadas con SEM de la sección transversal de una pieza cerámica sinterizada a 1200°C, conformada con polvos de ZTO, después de realizarle "fractura en fresco": (a) x 2.500, (b) X 5000, (c) x 10.000 y (d) x 15.000.....	72
Figura 3. 12 (a) Zonas de la superficie donde se realizó el análisis químico elemental y (b) el espectro de EDS obtenido para la pieza sinterizada a 1200 °C conformada con polvos de ZTO.....	73
Figura 3. 13. Diagrama de bloques de un sistema sensor.....	75
Figura 3. 14. Diagrama de flujo de que describe el funcionamiento de un sensor: (a) activo y (b) pasivo.....	76
Figura 3. 15. Esquema de un sensor de gas tipo semiconductor.....	78
Figura 3. 16. Esquema del funcionamiento del equipo empleado para determinar la capacidad sensora de gases de un material.....	80
Figura 3. 17. Fotografías que muestran: (a) la cámara de ensayo, (b) el porta muestra y (c) el montaje del equipo empleado para estudiar el sensado de gases por parte de un material.....	81
Figura 3. 18. Curvas que muestran la variación de la resistencia de piezas de ZTO, en función de la temperatura, para muestras sinterizadas a: (a) 1200°C y (b) 1400°C. El ensayo se realizó en aire.....	83
Figura 3. 19. Curvas de variación de la resistencia de materiales de ZTO, en función de la temperatura, para piezas sinterizadas a: (a) 1200°C y (b) 1400°C.....	83



Figura 3. 20. Curvas que muestran los cambios de resistencia de una pieza de ZTO y de la presión de la cámara, en función del tiempo, al alternar condiciones de vacío y presencia de aire en la misma. El ensayo se realizó a 300 °C. ....	85
Figura 3. 21. Curvas que muestran los cambios de resistencia eléctrica de una pieza de ZTO y de la presión de la cámara, en función del tiempo, al alternar condiciones de presencia de aire y de oxígeno en la misma. El ensayo se realizó a 300 °C. ....	86
Figura 3. 22. Curvas que muestran los cambios de resistencia eléctrica de una pieza de ZTO y de la presión de la cámara, en función del tiempo, al alternar condiciones de vacío y presencia de oxígeno en la misma. El ensayo se realizó a 300 °C. ....	88
Figura 3. 23. Sistema adicionado al equipo, para la evaporación y control de entrada de la acetona. ....	90
Figura 3. 24. Curvas que muestran los cambios de resistencia eléctrica de una pieza de ZTO y de la presión de la cámara, en función del tiempo, cuando se alternan condiciones de vacío y presencia de acetona en la misma. El ensayo se realizó a 300 °C. ....	91
Figura 3. 25. Variación de la resistencia eléctrica del material de ZTO y de la presión de la cámara al realizar una secuencia de suministro de pulsos de acetona, intercalados con condición de vacío entre ellos, a la cámara. ....	92

### Índice de tablas.

Tabla 2. 1. Asignación de grupos funcionales a las principales bandas que aparecen en los espectros de deconvolución de la Fig. 2.8. ....	26
Tabla 2. 2. Valor del tamaño de cristalito en las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas usando el ancho medio del pico (0 3 1) ....	34
Tabla 2. 3. Valores obtenidos para el gap de energía de los estannatos de cinc sintetizados, con base en datos de espectroscopia UV- Vis.....	37
Tabla 3. 1. Ejemplos de tipos de aditivo. ....	62
Tabla 3. 2. Sustitutos del grupo R en polímeros vinílicos ....	63
Tabla 3. 3. Dimensiones de las piezas cerámicas sinterizadas a 1200°C. ....	69
Tabla 3. 4. Dimensiones de las piezas cerámicas sinterizadas a 1400°C ....	69
Tabla 3. 5. Parámetros de interés, piezas cerámicas sinterizadas a 1200°C ....	69
Tabla 3. 6. Parámetros de interés, piezas cerámicas sinterizadas a 1400°C. ....	69
Tabla 3. 7. Comparación de las características de las piezas sinterizadas a 1200 y 1400 °C. ....	70
Tabla 3. 8. Composición porcentual de los elementos presentes en la sección superficial de una pieza cerámica sinterizada a 1200 °C, conformada con polvos de ZTO.....	74

## RESUMEN

En el trabajo de grado realizado se sintetizaron polvos cerámicos de estanato de cinc (ZTO) por el método Pechini, tomando como precursores, 2-ethylhexanoato de estaño y acetato de cinc, con un tratamiento térmico a una temperatura de 900 °C. Los polvos cerámicos fueron caracterizados mediante ATD-TG, FITR y DRX para la identificación de las fases presentes en el material, dando como resultado presencia mayoritaria de la perovskita  $ZnSnO_3$  y la presencia minoritaria de la espinela cubica  $Zn_2SnO_4$ . Además se utilizó MET, UV-Vis, espectroscopia Raman y fotoluminiscencia, para la determinación del tamaño promedio de las partículas y las propiedades ópticas del material, como el ancho del gap de energía y posibles vacancias en la estructura. Con los polvos cerámicos obtenidos se conformaron piezas cerámicas por el método de colado en molde (“slip casting”), las cuales fueron tratadas posteriormente a unas temperaturas de sinterización de 1200 °C y 1400 °C. A estas piezas se le efectuaron pruebas de absorción de agua, densidad del cuerpo y porosidad aparente. Se realizó también su caracterización microestructural por medio de MEB y EDS, para determinar el tamaño promedio de las partículas y la composición porcentual de los elementos presentes, información con la cual se corroboró la presencia fases secundarias. Finalmente con las piezas cerámicas se realizaron pruebas de sensado de gases (aire, oxígeno y acetona) registrando una variación importante en la resistencia de las mismas, al cambiar la atmosfera del gas en contacto con la superficie de la pieza.

### **PALABRAS CLAVE:**

Estanato de cinc (ZTO), precursor polimérico (Pechini), método de colado en molde “slip casting”, sensor de gas.

# 1. CAPÍTULO 1

## 1.1 INTRODUCCIÓN

El deterioro medio ambiental es una de las problemáticas más grandes en la actualidad, la acumulación de gases nocivos en el aire y su efecto en la salud son motivo de gran preocupación a nivel mundial. Desde la ciencia se está trabajando para la mitigación y remediación de los daños causados por este tipo de contaminantes. Las diferentes organizaciones mundiales, con la ayuda de los gobiernos han creado leyes para controlar y disminuir la concentración de gases en la atmosfera, fijando unos estándares máximos de concentración para estas sustancias [1]. Para ello se han desarrollado e implementado dispositivos sensores de gases, con los cuales se hace mucho más fácil el control de las emisiones.

Actualmente existen gran variedad de dispositivos que sirven para determinar las concentraciones de gases y dar una alerta oportuna cuando estos se encuentren fuera de los parámetros legales establecidos presentando un riesgo a la ciudadanía. Los lugares en los cuales es más común el uso de sensores de gases son: fábricas, industrias, minas y vehículos de combustión interna [2,3]. Otro uso potencial de los sensores de gases se encuentra en la medicina, ya que se vienen realizando pruebas a los gases exhalados por los seres humanos (acetona, ácido nítrico y amonio) cuando se presenta algún tipo de patología en los pacientes (diabetes, algunos tipos de cáncer y problemas gastrointestinales) [4,5]. A nivel de seguridad residencial se han podido incluir en sistemas de alarma, identificando atmosferas peligrosas para las personas en caso de fuga de gas o dando aviso de algún tipo de combustión en la vivienda [6].

Los sensores de gases cuentan con un material activo que interactúa con la atmosfera identificando el gas de interés, dependiendo de este material el sensor tendrá una variación en alguno de sus parámetros eléctricos, por ejemplo, su resistencia o su conductividad. En el mercado se encuentran comúnmente dispositivos que utilizan como material activo óxidos binarios tales como: SnO<sub>2</sub>, ZnO

y el  $\text{TiO}_2$ . [7-9]. Estudios recientes han demostrado que óxidos mixtos poseen muy buenas características de sensado de gases, como sensibilidad y estabilidad en ambientes hostiles de trabajo, en algunas ocasiones por encima de los sensores más comunes. Los estannatos tipo perovskita de tipo  $(\text{Ba}, \text{Sr}) \text{SnO}_3$  se han convertido en una muy buena opción como material activo, en especial el  $\text{ZnSnO}_3$  es motivo de estudios detallados para su aplicación en este campo [10-13]. Por tal motivo se escogió este material para el desarrollo del presente trabajo de grado.

## **1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Con el fin de obtener un material activo, reproducible y adecuado, para disponerlo en un sistema sensor de gas, es necesario considerar diferentes aspectos relacionadas con: la síntesis de la materia prima y la conformación-sinterización de la pieza cerámica, que en últimas determinarán su capacidad sensora. En este Trabajo de Grado se propone la síntesis del  $\text{ZnSnO}_3$  utilizando el método de precursor polimérico o Pechini y para ello será necesario determinar las condiciones más adecuadas para el proceso, específicamente: las cantidades a usar de los reactivos, el valor del pH del sistema, los valores de temperatura requeridos tanto para la formación de la resina y la obtención del pre-calcinado, así como para obtener el óxido mixto de interés,  $\text{ZnSnO}_3$ , como única fase cristalina. Con relación a la conformación de la pieza cerámica, material activo, se utilizará el método coloidal, “slip casting”, por lo cual se debe determinar las condiciones para obtener la barbotina estable agua-estannato de cinc: concentración de sólidos y cantidad de defloculante a utilizar, para garantizar una viscosidad adecuada de la suspensión coloidal y se facilite el vaciado de la misma en el molde. Para lograr la densificación de la pieza en verde, se determinará el valor de temperatura de sinterización requerida para obtener la microestructura deseada en la pieza cerámica: tamaño de grano y porosidad. Finalmente, se le realizará a la pieza sinterizada pruebas que permitirán determinar su capacidad sensora de gases y con base en estos resultados se establecerá una relación entre la estructura y las propiedades del material activo.

## **1.3 OBJETIVOS**

### **1.3.1 OBJETIVO GENERAL**

Obtener piezas densificadas de estanato de cinc ( $\text{ZnSnO}_3$ ) empleando el método de conformación coloidal, usando polvos cerámicos sintetizados por el método de precursor polimérico (Pechini), y determinar su capacidad sensora de gases.

### **1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

- Estructurar un proceso de síntesis, con base en el método Pechini, que permita obtener polvos cerámicos de estanato de cinc de la fase  $\text{ZnSnO}_3$  con tamaño de partícula sub-micrónica, reproducible y confiable.
- Determinar la concentración de sólidos y la cantidad de defloculante que permita obtener una barbotina estable agua-estanato de cinc con viscosidad adecuada para conformar piezas cerámicas en verde de este óxido mixto, empleando para ello el método coloidal (“slip casting”).
- Definir la temperatura de sinterización para densificar las piezas cerámicas de estanato de cinc conformadas, en verde, que permita obtener la estructura favorable (tamaño de grano y porosidad) considerando el potencial uso de estas piezas sinterizadas como material activo en un sistema sensor de gas.
- Determinar la capacidad sensora de gases de las piezas cerámicas sinterizadas de  $\text{ZnSnO}_3$ .

#### 1.4. REFERENCIAS.

- [1]. República De Colombia Ministerio De Ambiente, Vivienda Y Desarrollo Territorial Resoluciones 2734 y 910 (2010) <http://www.minambiente.gov.co/>
- [2]. O. Chamarravi, G. Saavedra (2013). Evaluación del impacto ambiental generado por la emisión de gases en motores que utilizan complementos lubricantes, en la ciudad de Bogotá D.C. (Tesis de Maestría). Bogotá D.C.
- [3]. C. Carvajal, J. Mora (2011). Sensor de gas metano para minas de carbon. (Tecnología) Corporacion Universitaria Minuto De Dios, Girardot, Colombia.
- [4]. J. Zhen, C.K. Yao, A. Rotbart, Jane G. Muir, Peter R. Gibson, and K. Kalantar. , (2015) Human intestinal gas measurement systems: in vitro fermentation and gas capsules. Trends in Biotechnology, Vol. 33, No. 4. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.02.002>
- [5]. F. Scaldaferri, O. Nardone, L.R. Lopetuso, V. Petito, S. Bibbò, L. Laterza, V. Gerardi, G. Bruno, I. Scoleri, A. Diroma, A. Sgambato, E. Gaetani, G. Cammarota, A. Gasbarrini. (2013) Intestinal gas production and gastrointestinal symptoms: from pathogenesis to clinical implication European Review for Medical and Pharmacological Sciences. 17(Suppl 2): 2-10
- [6]. <http://www.draeger.com/sites/assets/PublishingImages/Generic/sidebar-easer/ES/seguridad-industrial-catalog-es.pdf>.
- [7]. G. Vardan, C. Elisabetta, B. Camilla, F. Guido, S. Giorgio. (2015) Nanostructured ZnO chemical gas sensors. Ceramics International 41 14239–14244. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.052>
- [8]. Delgado R. 2000 “Sensores de gases basados en óxidos de estaño: una aproximación electroquímica”. Tesis doctoral. Barcelona (España): Universidad de Barcelona. Recuperado de: [http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/2743/Tol1226 .pdf?sequence=6](http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/2743/Tol1226.pdf?sequence=6).

- [9]. D. Mardarea, N. Cornei, C. Mita, D. Florea, A. Stancua, V. Tirona, A. Manolea, C. Adomnitei (2016) Low temperature TiO<sub>2</sub> based gas sensors for CO<sub>2</sub> Ceramics International 42 7353–7359. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.137>
- [10]. C. Javier (Febrero 2011). Propiedades estructurales y espectroscopía de impedancia del estanato tipo perovskita (Ba, Sr) SnO<sub>3</sub>. (Tesis de Maestría) Universidad Nacional de Colombia, Bogota D.C.
- [11]. Y. Ochoa, M. Ponce, J. Rodríguez, (July 2015). Comparative study of two wet chemical methods of BaSnO<sub>3</sub> synthesis: Mechanism of formation of mixed oxide, Volume 279, Pages 86–95 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.049>
- [12]. Q. Chena, S. Y. Mab, H. Y. Jiaoa, G. Zhanga, H. Chenb, X. Xub, H. Yangb, Z. Qiangb Synthesis (2017) Sintesis of novel ZnSnO<sub>3</sub> hollow polyhedrons with open nanoholes: Enhanced acetone-sensing performance. Ceramics International 43 1617–1621. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.094>
- [13]. P. Wadkar, D. Bauskar, P. Patil. (2013) “High performance H<sub>2</sub> sensor based on ZnSnO<sub>3</sub> cubic crystallites synthesized by a hydrothermal method.” Talanta 105 327–332. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.10.051>

## 2. CAPITULO 2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ZnSnO<sub>3</sub> (ZTO)

Considerando los elementos que conforman los compuestos de interés para este trabajo de grado, el cinc y el estaño, inicialmente se indicarán algunos aspectos generales de los mismos.

### 2.1. EL CINCO

#### 2.1.1 Características fisicoquímicas.

El cinc es un elemento químico (símbolo Zn) con número atómico 30, peso atómico 65.37 (g/mol), configuración electrónica [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> y estado de oxidación (II), presenta una densidad de 7.14 (g/ml), un punto de ebullición de 906 °C y de fusión de 419.5 °C. Es un metal maleable, dúctil y de color gris. Se conocen 15 isótopos del elemento, cinco de los cuales son estables y tienen masas atómicas de 64.66, 67, 68 y 70. Cerca de la mitad del cinc común se encuentra como isótopo de masa atómica 64 [1].

#### 2.1.2 Estructura cristalina.

El cinc presenta estructura una hexagonal compacta con parámetros de red:  $a=266.47$  pm y  $c= 494.69$  pm.

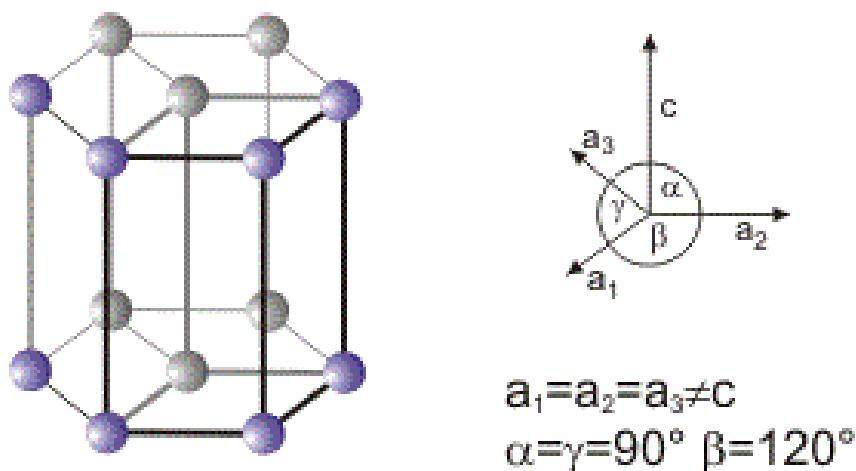


Figura 2. 1. Estructura cristalina hexagonal del cinc. [2].



### **2.1.3 Aplicaciones**

Los usos más importantes del cinc están relacionados con las aleaciones y como recubrimiento protector de otros metales. Al hierro o el acero recubiertos con cinc se les denomina galvanizados, para ello el cinc es depositado electrolíticamente y se utiliza como protector industrial ante la corrosión [3].

### **2.1.4 Efectos en la salud**

El cinc está presente en la mayor parte de los alimentos, especialmente en los ricos en proteínas. Cuando se encuentra en cantidades muy altas en el cuerpo humano, éste puede ocasionar problemas de salud, tales como: úlcera de estómago, irritación de la piel, vómitos, náuseas y anemia. Cuando se encuentra en el ambiente de trabajo, el contacto con cinc, puede causar una gripe conocida como “fiebre del metal” que puede afectar, en las mujeres en embarazo, el feto en desarrollo y a los recién nacidos [4].

## **2.2. EL ESTAÑO**

### **2.2.1. Características fisicoquímicas**

El estaño (símbolo Sn) es un elemento que puede presentar dos estados de oxidación: estaño (II) o estañoso ( $\text{Sn}^{2+}$ ) y estaño (IV) o estánico ( $\text{Sn}^{4+}$ ) lo que permite la formación de sales complejas del tipo estanito ( $\text{M}_2\text{SnX}_4$ ) y estanato ( $\text{M}_2\text{SnX}_6$ ). El estaño tiene una masa atómica de 118.69 (g/mol), un número atómico de 50, presenta una configuración electrónica  $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^2$  y una densidad de 7,30 g/ml. Es un metal que fluye fácilmente cuando se funde a  $\sim 231.9$  °C, posee un punto de ebullición alto 2270 °C, es suave, flexible y resistente a la corrosión, en muchos medios [1].

### **2.2.2. Estructura cristalina.**

El estaño posee una estructura tetragonal centrada en el cuerpo, con parámetros de red  $a=583.16$  pm,  $c=318.13$  pm , tal como se ilustra en la figura 2.2.

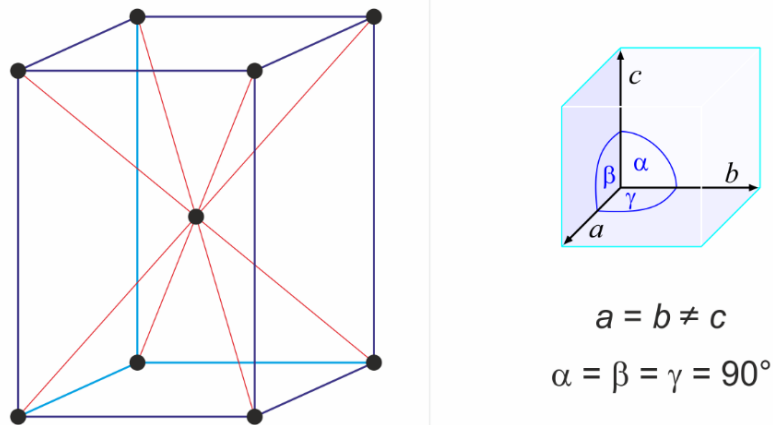


Figura 2. 2. Estructura tetragonal del Sn cristalino [2].

### 2.2.3. Formas de obtención

Actualmente, el estaño se obtiene de la casiterita (estaño vidrioso) que abunda en Inglaterra, Alemania, la península de Malaca, Bolivia, Brasil y Australia. En la extracción del estaño, y para su producción industrial, primero se muele y se lava el mineral, para quitarle las impurezas y luego se reduce el mineral con carbono en un horno de reverbero; el estaño fundido se recoge en la parte inferior y se moldea en bloques para obtener los lingotes de estaño. Para la purificación de estos, los lingotes se vuelven a tratar térmicamente, fundir a bajas temperaturas, para que las impurezas formen una masa infusible que se pueda retirar; el estaño también puede purificarse por electrolisis [5].

### 2.2.4. Aplicaciones.

Una de las aplicaciones importantes del estaño es como recubrimiento de envases de acero y vidrio [6] para conservar alimentos y bebidas, además es empleado en aleaciones para soldar bronce, peltres y aleaciones industriales diversas. En general, los productos químicos de estaño, tanto inorgánicos como orgánicos, se utilizan, principalmente, en las industrias de galvanoplastia, cerámica y plásticos, y en la agricultura.

### **2.2.5. Efectos en la salud**

El estaño se emplea en varias sustancias orgánicas aunque los enlaces orgánicos de estaño son considerados las formas más peligrosas de este elemento para los humanos. A pesar de esta condición, el estaño se usa en un gran número de industrias, entre ellas las de la pintura y el plástico, y en la agricultura, específicamente en los pesticidas. El número de aplicaciones de estas sustancias orgánicas del estaño sigue creciendo a pesar de la posibilidad de envenenamiento con estaño [4].

### **2.3. COMPUESTOS DE CINC Y/O ESTAÑO**

El cinc y el estaño, junto con las aleaciones Zn-Sn, comúnmente se emplean en la industria como recubrimiento del acero ante la corrosión, además el galvanizado de exteriores permitiría evitar la corrosión propiciada por la lluvia ácida [3].

Otra forma de presentación de estos elementos es como óxidos, los cuales son ampliamente utilizados en la tecnología actual como material activo en diversos dispositivos, por ejemplo como sensor de gases, en sistemas para inactivar hongos y bacterias, en baterías de litio, entre otros.

#### **2.3.1. Óxido de cinc.**

El óxido de cinc o cincita ( $ZnO$ ) es un compuesto inorgánico formado por cinc y oxígeno, cuyo comportamiento eléctrico es como un semiconductor de banda prohibida ancha ("gap" ancho). El  $ZnO$  puro es un polvo de color blanco pero, por ser un óxido no estequiométrico por la presencia de defectos o impurezas, puede presentar diferentes tonalidades: crema, gris, amarillo, rosado pálido, verde claro, entre otras. Es un material poco soluble en agua pero solubiliza bien en la mayoría de los ácidos, es estable a temperatura ambiente y si se calienta cambia su color de blanco a amarillo y al enfriarse recupera su color original: es un material termocrómico. Además, el  $ZnO$  posee propiedades mecánicas y eléctricas que le permiten tener un amplio rango de aplicaciones. La cincita puede producir efectos graves para la salud en casos de exposición prolongada por inhalación e ingestión,

es muy tóxico para los organismos acuáticos y puede provocar, a largo plazo, efectos negativos en el ambiente acuático [7]

#### **2.3.1.1. Métodos de obtención**

El óxido de cinc se ha utilizado usando diferentes métodos, entre ellos se destacan: precipitación controlada [8], síntesis de plasma [9], precursor polimérico (pechini) [10], métodos de transporte en fase gaseosa [11], entre otras.

#### **2.3.1.2. Aplicaciones**

El ZnO se emplea en una gran variedad de aplicaciones, en diferentes áreas científicas e industriales, como dispositivos acusto-ópticos, varistores, sensores de gas [12], electrodos transparentes, conductores [13], ventana óptica para células solares [14], degradante [15], etc. Además, existe un interés especial en emplear el ZnO, dadas sus propiedades físicas, como potencial candidato para fabricar dispositivos optoelectrónicos en el rango del ultravioleta [16].

#### **2.3.2. Óxido de estaño**

El SnO<sub>2</sub> es un material semiconductor transparente con gran estabilidad química y mecánica. El SnO<sub>2</sub> presenta una fase estable, conocida como casiterita, con una estructura cristalina tetragonal, tipo rutilo, con valores parámetros de red  $a = 474$  pm y  $c = 319$  pm [17]. Es un semiconductor con una banda prohibida, “gap” de energía, de aproximadamente 3.7 eV a 0 K, por lo que el SnO<sub>2</sub> estequiométrico, a temperatura ambiente, sería un buen aislador (con una resistividad de  $10^6 \Omega \cdot m$ ), comportamiento que no es observado debido a que la presencia de defectos y su no-estequiometría, lo convierten en un semiconductor de “gap ancho”. El calor de formación de su estructura es de  $1,9 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ , su capacidad calorífica de  $52,59 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  y su densidad de  $6.95 \text{ g/cm}^3$ . El óxido de estaño presenta otra fase cristalina denominada romarchita, cuyas características fisico-químicas difieren a las de la casiterita, y que se encuentra en estudio para determinar sus potenciales aplicaciones, dada su carácter de fase transitoria (inestable) [17].

### **2.3.2.1. Formas de obtención**

Dependiendo de la aplicación que se le quiera dar al óxido de estaño, se utilizan distintos precursores y métodos. Entre los métodos de síntesis más destacados se tienen: sol-gel [18], precipitación homogénea [19], precipitación controlada [20], precursor polimérico [21, 22] hidrotermal [23], entre otros.

### **2.3.2.2. Aplicaciones**

El óxido de estaño es utilizado en los capacitores electroquímicos, [24] dispositivos optoelectrónicos, [25] ánodos en baterías de litio, [26] entre otros dispositivos. Específicamente, en la industria se utiliza como esmalte cerámico, [27] así como para fabricar sales estanosas en la galvanoplastia y en la manufactura de vidrio. El óxido estánico es un excelente opacador de brillo y componente de los colorantes cerámicos con tonalidad rosa, amarillo y marrón, también es óxido constituyente de cuerpos refractarios y dieléctricos; es un importante agente pulidor del mármol y de piedras decorativas.

### **2.3.3. Estanatos de cinc (ZTO).**

El estanato de cinc (ZTO) es un óxido ternario formado por la combinación de óxido de cinc (ZnO) y dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ). Es un semiconductor tipo n de banda ancha (3.35-3.89 eV) [28].

Actualmente existe inmenso interés en los semiconductores ternarios de óxido, especialmente en el estanato de cadmio (CTO) y el estanato de cinc, también llamado óxido de cinc y estaño (ZTO), esto debido a la necesidad de nuevos materiales funcionales para satisfacer los requerimientos de las tecnologías emergentes. Para ello no solo hay que establecer rutas de síntesis controladas y reproducibles, para obtener estos materiales, sino que, además, se requiere conocer más sobre sus propiedades físico-químicas.

### 2.3.3.1. Estructura cristalina.

El estannato de cinc muestra una mejor estabilidad en condiciones de pH adversas en las que los óxidos binarios no son muy estables. El ZTO es bien conocido por tener alta movilidad de electrones, alta conductividad eléctrica y propiedades ópticas atractivas que lo hacen atractivo para una amplia gama de aplicaciones. [28]

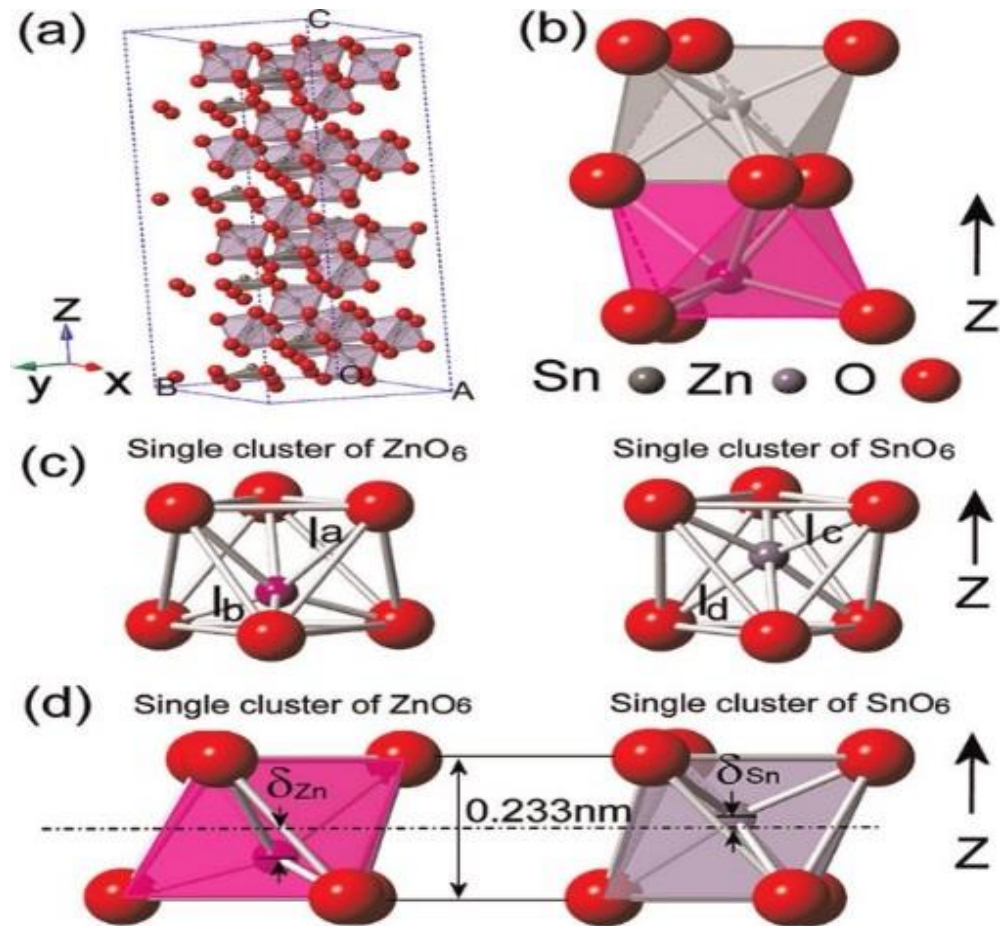


Figura 2.3. Estructura cristalina del ZnSnO<sub>3</sub> [29].

En la Fig. 2.3 (a) se muestra la estructura cristalina del ZnSnO<sub>3</sub> desde la perspectiva del llenado del espacio con octaédros, condición que se resalta en la Fig. 2.3 (b) donde se presentan dos octaedros, el [ZnO<sub>6</sub>] (lado inferior) y el [SnO<sub>6</sub>] (lado superior). Como se muestra en la Fig. 2.3 (c), el único grupo individual de [ZnO<sub>6</sub>] muestra tres enlaces largos (lado superior) y enlaces cortos (lado inferior) de  $l_a$  y  $l_b$ , respectivamente. Por el contrario, el [SnO<sub>6</sub>] muestra tres enlaces cortos (lado

superior) y largos (lado inferior) de  $l_c$  y  $l_d$ , respectivamente. En la Fig. 2.3 (d) se muestra la desviación de los iones Zn ( $\delta_{zn}$ ) y Sn ( $\delta_{sn}$ ) a lo largo de la unión de O-Zn-O y O-Sn-O a lo largo del eje z, respectivamente [29].

#### **2.3.3.2. Formas de obtención**

El método de obtención del óxido de estaño – cinc influye fuertemente sobre las características que este presente, tales como morfología y tamaño de partícula, principalmente. El  $ZnSnO_3$  ha sido sintetizado empleando métodos como: reacción en estado sólido [30], síntesis hidrotérmal [31-32], precipitación controlada [33] y como película producida por RF magnetron sputtering [34]. entre otros.

El obtener una fase pura del material ha sido tarea difícil ya que pueden coexistir segundas fases como:  $Zn_2SnO_4$ ,  $SnO_2$ ,  $SnO$  y  $ZnO$ , las cuales son más estables químicamente.

#### **2.3.3.3. Características fisicoquímicas del $ZnSnO_3$**

El  $ZnSnO_3$  posee una densidad relativa de  $3.9 \text{ g/cm}^3$ , su peso molecular es de  $232.07 \text{ g}$  [35], ha sido obtenido a temperaturas de hasta  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  [36], por lo cual su punto de fundición debe encontrarse por encima de dicha temperatura, presenta un gap de energía de  $3.34 \text{ eV}$  [37], el  $ZnSnO_3$  presenta una resistividad de  $4-5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  y un promedio de transmitancia por encima del 80% en el rango visible para películas depositadas en sustratos partiendo de la temperatura ambiente hasta una temperatura a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  [38].

#### **2.3.3.4. Aplicaciones**

Por las características físico-químicas y cristalográficas mencionadas anteriormente, el estannato de cinc ( $ZnSnO_3$ ) es utilizado en dispositivos sensores de gas para:  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ , etanol, entre otros [39-40]. Posee características físico-químicas importantes que lo hacen útil en reacciones de fotocatalisis [41], y como sensor de humedad [42], además es utilizado como fotoconductor [43], degradante de tintas [44], material en baterías de iones de litio

y en células solares sensibilizadas, así como retardante de fuego. Específicamente, el de cinc y el estanato de hidroxí-cinc ( $ZnSnO_3$  y  $ZnSnO_3 \cdot 3H_2O$ ) ayudan a reducir la formación de humo en presencia de sistemas ignífugos halogenados [45]

#### **2.4. OBTENCIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS ESTANATO DE CINCO (ZTO)**

Considerando los métodos de síntesis más utilizados en el grupo CYTEMAC de la Universidad del Cauca y los resultados obtenidos de los diferentes trabajos realizados con respecto a la obtención de óxidos binarios, con y sin dopantes ( $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CeO_2$ ,  $TiO_2$  [21, 46, 47], así como la obtención de óxidos mixtos como el estanato de bario ( $BaSnO_3$ ) [48]. El método Pechini se convierte en una excelente opción para la obtención del estanato de cinc ( $ZnSnO_3$ ), ya que se pueden obtener partículas de tamaño nanométrico, altamente reactivas, característica muy importante para la aplicación requerida como sensor de gas. Por lo mencionado, para la obtención de los óxidos de estaño – cinc de interés para este trabajo de grado se optó por la síntesis empleando el método de complejo polimérico (Pechini).

##### **2.4.1. Método Pechini**

Este método, también denominado mezcla de líquidos, resina intermedia o complejo polimérico, permite, de manera general, obtener un polímero homogéneo organometálico en el cual el metal se ubica en la cadena principal del mismo. El proceso utiliza la capacidad de ciertos ácidos débiles (ácido piroxicarboxílicos por ejemplo) para formar quelatos del tipo ácido polibásicos que contengan cationes de elementos como Ti, Zr, Cr, Mn, Ba, La, Sn, etc. Los quelatos que se forman pueden experimentar polimerización, al calentarlos en presencia de un alcohol polihidroxílico, generando un polímero translúcido, resina, en la que los cationes se encuentran distribuidos uniformemente. La resina retiene la homogeneidad a escala atómica de los iones del sistema debido a su alta viscosidad. La calcinación a una temperatura relativamente baja, entre 500 y 650°C, se obtienen los óxidos [21, 46, 47]; para el caso concreto de los estanatos, estos se forman a una temperatura

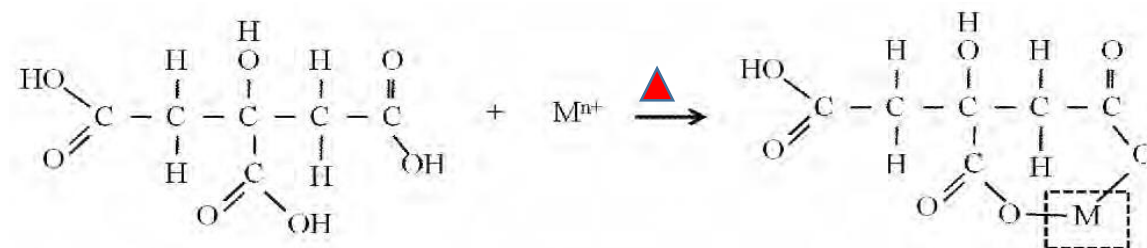


mayor a los 700°C [48] obteniendo partículas finas y con una composición química precisa, controlada durante el proceso.

Por lo general, en el proceso Pechini que se realiza al interior del Laboratorio del grupo CYTEMAC se utiliza una solución de ácido cítrico y etilenglicol de tal manera que la quelación del metal se puede esquematizar tal como se indica en la Ec. 2.1.

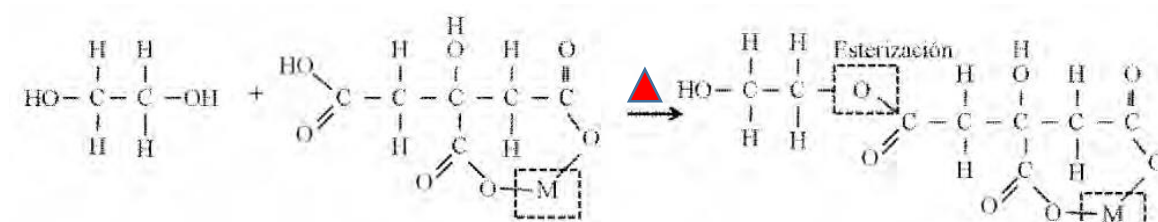
Método

Pechini.



(Ec. 2.1)

Por otro lado, la poliesterificación del citrato metálico con el etilenglicol, que también ocurre por la influencia de la temperatura, se puede representar como en la Ec. 2.2.



(Ec. 2.2)

En la práctica, no se ha determinado si la reacción de la Ec. 2.1, formación del citrato metálico, y la reacción de la Ec. 2.2, polimerización, ocurren simultáneamente o de manera secuencial. El calentamiento de la solución se debe realizar continuamente hasta que el agua y el ácido acético se destilen por completo dando como resultado el polímero [49-51].

#### 2.4.2. Síntesis de los polvos de estannato de cinc por el método Pechini

Para la síntesis del  $ZnSnO_3$ , se calentó 31.02 g de etilenglicol (Merck) a 70 °C y luego se adicionó, lentamente, 26.26 g de ácido cítrico (Merck), teniendo en cuenta

la proporción 4:1 entre estos dos compuestos. La mezcla se mantuvo en movimiento constante usando un agitador magnético, durante 10 minutos, hasta obtener una mezcla homogénea.

Luego de esto se agregó gota a gota, de manera directa a la mezcla con una pipeta 5.8 mL (6.98 g), de 2-ethylhexanoato de estaño  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}]_2\text{Sn}$  al 95% (Sigma), agitando el sistema durante 30 minutos. Cuando la mezcla se homogenizó, se adicionó lentamente 3.78 g de Acetato de cinc (Merck). Las cantidades utilizadas se determinaron previamente, según la estequiometría de los reactivos, para garantizar la formación del óxido mixto de interés. Pasados 40 minutos, la mezcla se tornó homogénea favoreciéndose, como principal reacción de acuerdo a la literatura [52] la formación del citrato. El sistema se retiró de la plancha de calentamiento y se llevó a temperatura ambiente, agitando constantemente para evitar la formación de algún precipitado; la mezcla, durante esta etapa del proceso se tornó altamente viscosa.

### **2.4.3. Conformación de la resina**

Para la siguiente etapa del proceso de síntesis, se adicionó en cantidades pequeñas (0.4 mL/min) una solución de hidróxido de amonio  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Merck) al 25% empleando para ello un dosificador (Metrohm Dosimat 685), esto con el fin de aumentar lentamente el pH de la solución y favorecer las reacciones de hidrólisis y condensación dentro del sistema. El sistema se llevó desde un pH inicial, de aproximadamente 1.30 hasta un pH básico de 9.2. Cambios se registraron usando un pHmetro (Metrohm 744), con electrodo de vidrio.

En la curva de valoración (pH en función del volumen de  $\text{NH}_4\text{OH}$  adicionado) se muestran los cambios más significativos en sistema, resaltando las zonas de interés, (Fig. 2.4) con el fin de conocer cómo se desarrolla el proceso y poder tener un control sobre el mismo; esto garantizaría su reproducibilidad y por lo tanto la de las características del producto sólido final obtenida a través de él.

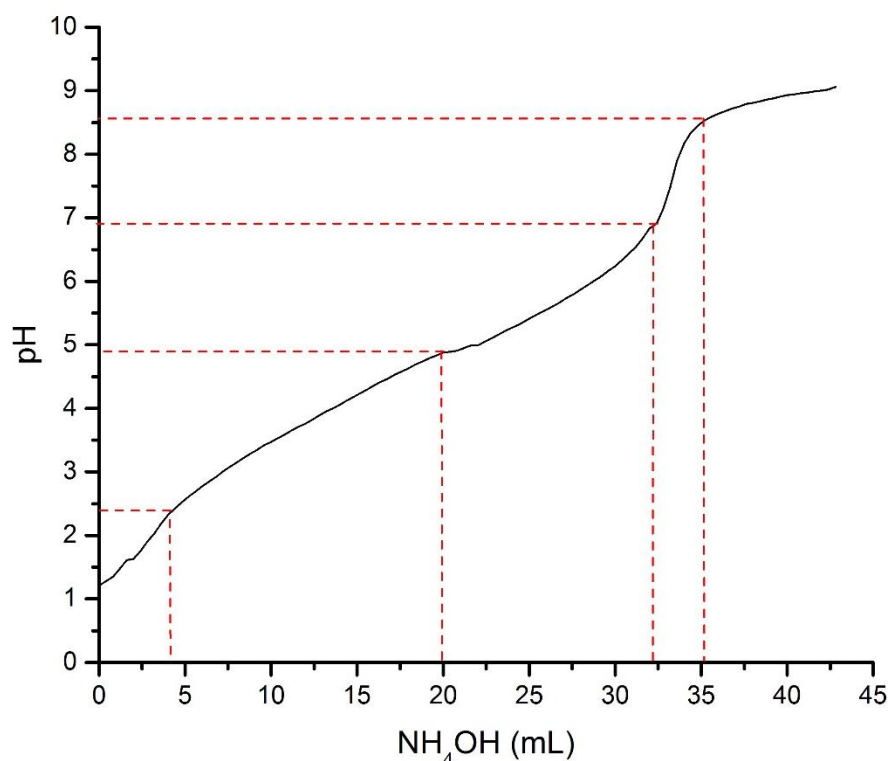


Figura 2. 4. Curva de valoración del proceso de síntesis utilizado para obtener el precipitado sólido de complejos de estaño – cinc requerido en este trabajo para obtener el óxido de interés.

La disolución obtenida se dejó durante 20 h en reposo y luego se procedió a calentar el sistema en una plancha, entre 120 °C y 140 °C en agitación continua y constante, para facilitar las reacciones de poli-esterificación y la formación de la resina, proceso que duró aproximadamente 1h. Cuando la resina adoptó un color café oscuro y una consistencia altamente viscosa, se retiró de la plancha y se colocó en un horno Haceb Assento a una temperatura de ~300°C, durante 1 h, para pre-calcinarla. Luego se maceró el pre-calcinado (polvo muy fino de color negro), usando un mortero de ágata, obteniéndose 23 g del material, el cual fue posteriormente sometido a los tratamientos térmicos respectivos.

#### **2.4.4. Tratamientos térmicos para obtener el estanato deseado**

Con base en los resultados obtenidos de los ensayos de análisis térmico (ATG-ATD), se determinaron las temperaturas en las que se presentaban los eventos

físico-químicos más importantes (más evidentes) considerando las mayores variaciones en pérdida de masa y en absorción o emisión de energía térmica por parte de la muestra en estudio, que estarían relacionadas con cambios de fase o variación de estructura cristalina en el material.

Para realizar los tratamientos térmicos a que se sometió el pre-calcinado, se estableció una rampa de calentamiento de 3°C/min (Fig. 2.5), partiendo desde la temperatura ambiente hasta llegar a los 400°C, donde se dejó 2 h, buscando eliminar la mayor cantidad de fase orgánica presente en el sólido. Luego, a la misma velocidad de calentamiento, elevó la temperatura del horno a las temperaturas de 600, 700, 900, 1100, 1250 y 1350°C, respectivamente en cada tratamiento térmico, para favorecer los cambios de fase necesarios que permitieran obtener, finalmente, el óxido de estaño–cinc de interés (principalmente el  $\text{ZnSnO}_3$ ). Adicionalmente, se realizaron tratamientos térmicos a 250, 300, 350, 400, 460 y 500°C para estudiar la evolución de los grupos funcionales presentes en el sólido y la conformación de posibles fases ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) en el material. Los tratamientos térmicos a temperaturas bajas (entre 250°C y 700°C) se realizaron en el horno Maxthermo MC-2838P y los de temperaturas mayores en el horno marca Carbolite modelo RHF 1600, equipos pertenecientes al grupo CYTEMAC de la Universidad del Cauca.

Con los tratamientos térmicos a 400, 460 y 500°C, se obtuvieron polvos de color amarillo crema con secciones grises que evidencia la presencia de fases orgánicas. Con el tratamiento térmico a 600°C se obtuvieron polvos muy finos, de tonalidad amarillo crema, mientras que en las temperaturas mayores (700, 900, 1100, 1250 y 1350°C) los polvos poseían color blanco.

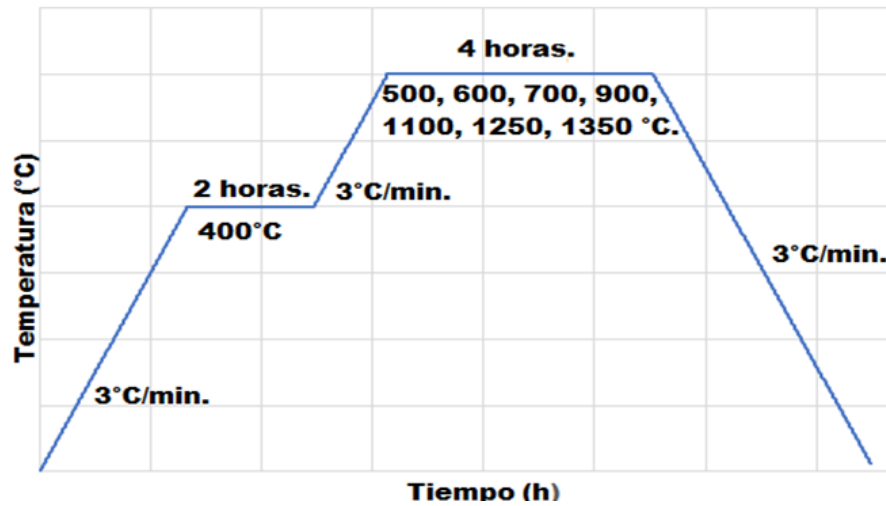


Figura 2. 5. Programa de calentamiento utilizado para realizar los tratamientos térmicos a que fue sometido el pre-calcinado.

## 2.5. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE ESTAÑO - CINC SINTETIZADO

Para determinar las fases cristalinas presentes y su evolución en los polvos obtenidos, su morfología, tamaños de partícula y cristalito, la evolución de sus grupos funcionales e información de los defectos presentes, se realizaron las diferentes caracterizaciones de los polvos sintetizados empleando Análisis Térmico Diferencial y Termo-gravitacional (ATD-TG), espectroscopias IR y UV - Vis, Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de transmisión (TEM), fotoluminiscencia y Espectroscopia Raman.

### 2.5.1. Aspectos generales del análisis térmico (ATD-TG)

El análisis térmico permite determinar y registrar los principales eventos físico-químicos que ocurren en una muestra ocasionados por cambios en la temperatura. La muestra a analizar está usualmente en estado sólido y los cambios que en ella pueden ocurrir, durante el calentamiento, incluyen fundición del sólido, transiciones de fase, sublimación y descomposición del material [53].

Un análisis de interés es el cambio en el valor de la masa que experimenta la muestra durante su calentamiento, conocido como análisis termogravimétrico (TG); el TG mide los cambios de masa en un material en función de la temperatura (o

tiempo) bajo una atmósfera controlada. Por su parte, en el Análisis Térmico Diferencial (ATD) la temperatura de la muestra se compara con la de un material de referencia (inerte térmica, normalmente alúmina o u refractario), durante un cambio de temperatura programado. La temperatura debe ser la misma hasta que se produzca un evento térmico, tal como la fundición, descomposición o cambio en la estructura cristalina [54]

El análisis térmico (ATD-TG) de las muestras obtenidas en este trabajo de grado se realizó en la Universidad de Mar del Plata en Argentina empleando los equipos TGA-50H y DTA-50, con una celda de alúmina y en atmosfera de aire. En la Fig. 2.6 se muestran los resultados obtenidos.

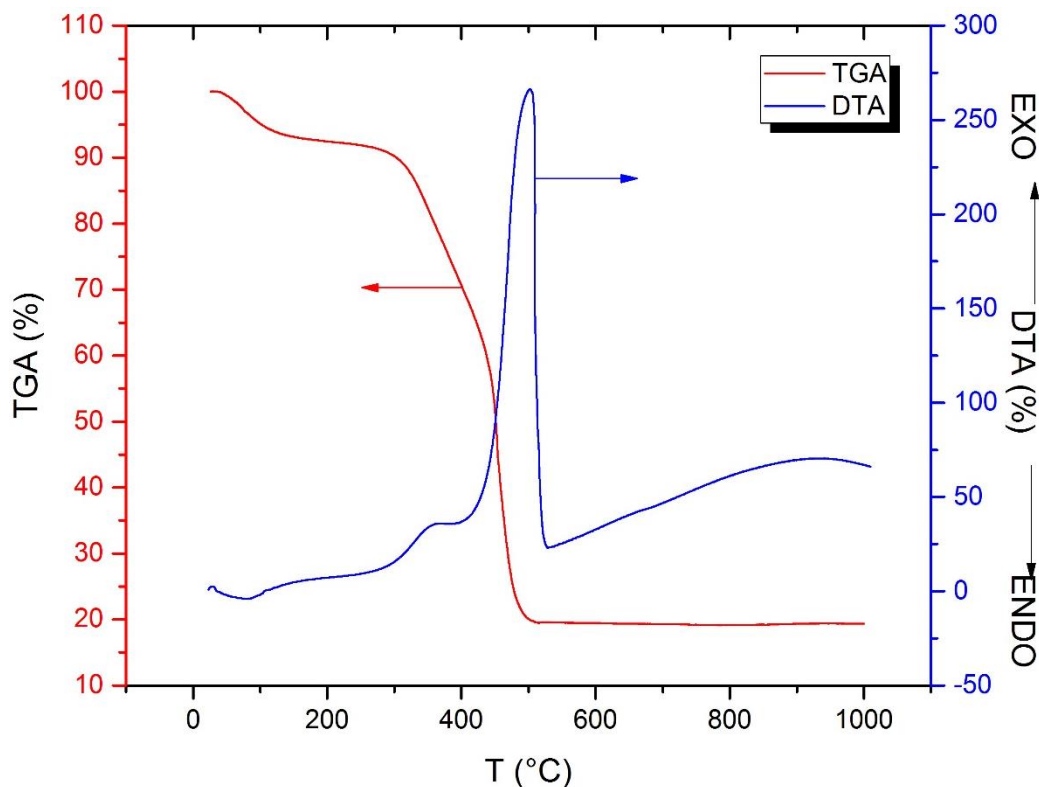


Figura 2. 6. Curvas de ATD-TG obtenidos del pre-calcinado sintetizado del sistema estaño - cinc.

La curva correspondiente al análisis TG del pre-calcinado se puede dividir en cuatro zonas (ver Fig. 2.6). La primera de ellas iría entre temperatura ambiente y ~ 300 °C,

donde se presenta una pequeña pérdida de masa, del orden del 10 %, producida, principalmente, por deshidratación del material (volatilización del agua fisisorbida y quimisorbida) así como por la volatilización del  $\text{NH}_3$  y el comienzo de deshidroxilación del material. La segunda zona iría entre 300 y 450 °C, donde comenzaría la descomposición de los compuestos carbonosos, favoreciéndose la formación de compuestos oxo – carbonosos, y la completa descomposición de estos compuestos orgánicos ocurriría en la tercera zona, entre 450 y 500 °C. La última zona de la curva TG se encontraría por encima de los 500 °C, donde no se observan pérdidas significativas de masa. Se considera que es en esta zona donde se comenzarían a formar los óxidos de estaño – cinc de interés aunque no se ve reflejado la evolución de estas transformaciones de fase con las modificaciones estructurales correspondientes.

En la curva de ATD se observan diferentes eventos físico-químicos durante el tratamiento térmico a que se sometió el sólido. Inicialmente se observa un pico endotérmico cerca a los 100 °C que se puede asociar a la volatilización del agua fisisorbida. La subida de la línea de base entre 300 y 400 °C estaría relacionada con el inicio de la descomposición de los compuestos orgánicos de estaño – cinc, y formación de compuestos oxo-carbonosos, proceso de descomposición que se completó entre los 400 y 500 °C tal como lo indica el gran pico exotérmico que se observa en este rango de temperatura en la curva de la Fig. 2.6. Allí se podrían formar los óxidos de cinc ( $\text{ZnO}$ ), estaño (son y/o  $\text{SnO}_2$ ), comenzar la formación de los estanatos de cinc ( $\text{ZnSnO}_3$  y/o  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ). A partir de 530 °C cambia el comportamiento de la línea de base, tendiendo a subir, lo que indicaría un cambio en la capacidad térmica del sistema que podría estar asociado a la desaparición, aparición y /o transformación de la fase en la muestra sólida; la curva, en esta zona, alcanza un máximo a ~900 °C.

Tomando como base los resultados de ATD-TG (Fig. 2.6) se seleccionaron temperaturas por encima de los 600°C para realizar los tratamientos térmicos respectivos, a las muestras sintetizadas, con el fin de obtener los óxidos de estaño

– cinc de interés. Un tratamiento térmico de interés fue el realizado a 900°C ya que, según la curva de ATD (Fig. 2.6), a esta temperatura se presentaría el último evento físico-químico de interés, en el rango de temperatura analizado, lo que hace presagiar una mayor estabilidad del sólido a partir de la misma y una mayor probabilidad de formación del  $\text{ZnSnO}_3$ .

### **2.5.2. Espectroscopia de IR**

Contando con las muestras sintetizadas y tratadas a diferentes temperaturas, se procedió a su caracterización. Inicialmente se utilizó espectroscopia IR para determinar los grupos funcionales presentes en las muestras. La espectroscopia IR es un método de caracterización con el que se estudia la absorción o transmisión de energía radiante propiciada por la interacción entre la radiación electromagnética incidente y el material en estudio. La espectroscopia IR se basa en la posibilidad que tienen las moléculas de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibracionales), en este rango del espectro electromagnético, y de que se presente resonancia entre ellas y la radiación incidente .

En un espectro infrarrojo se pueden evidenciar las bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares. Cada una de estas bandas se podría asociar a un modo vibracional relacionado con uno de los enlaces que existe dentro de la molécula. Es por esto que, este conjunto de modos vibracionales, se constituye en la huella dactilar del compuesto; cada compuesto tendrá, entonces, un comportamiento particular frente a un haz infrarrojo y es allí donde está la eficacia y ventaja de la espectroscopia IR en la identificación de grupos funcionales. [55]

#### **2.5.2.1. Preparación de muestras**

La espectroscopia IR es una técnica versátil que permite obtener espectros de sólidos, líquidos y gases utilizando, en cada caso, celdas o soportes adecuados. El material que se utilice como soporte, de la muestra a analizar, debe ser transparente a la radiación incidente y es por esto que los haluros alcalinos son los más



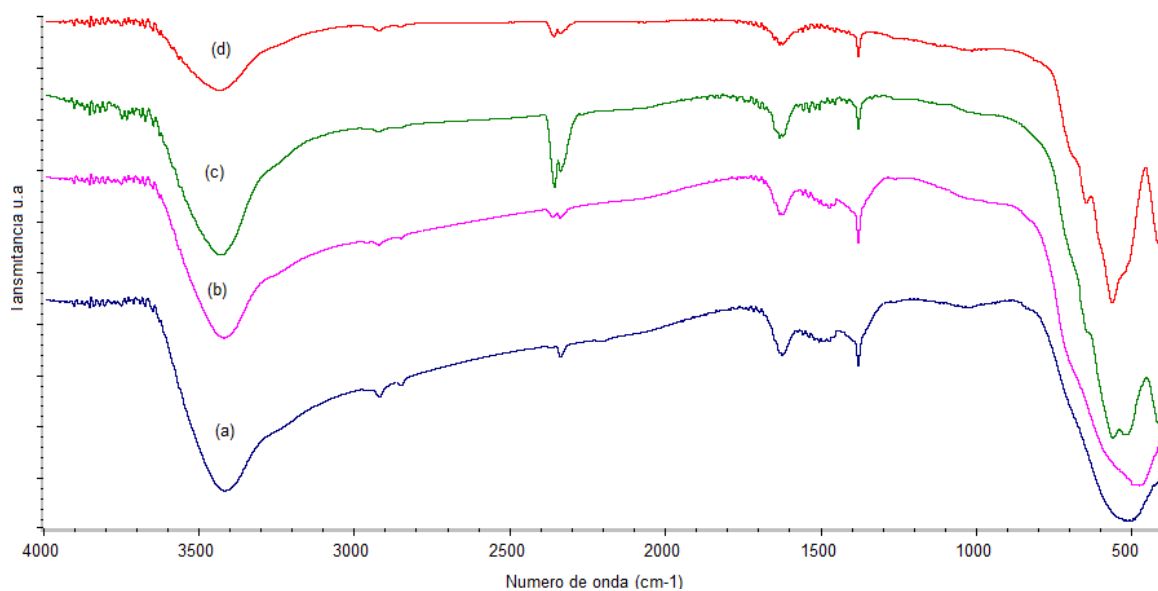
empleados en el modo transmisión (NaCl, KBr, KCl etc.) Para el presente trabajo de grado se utilizó el KBr (Merck).

### 2.5.2.2. Asignación de frecuencias a grupos funcionales

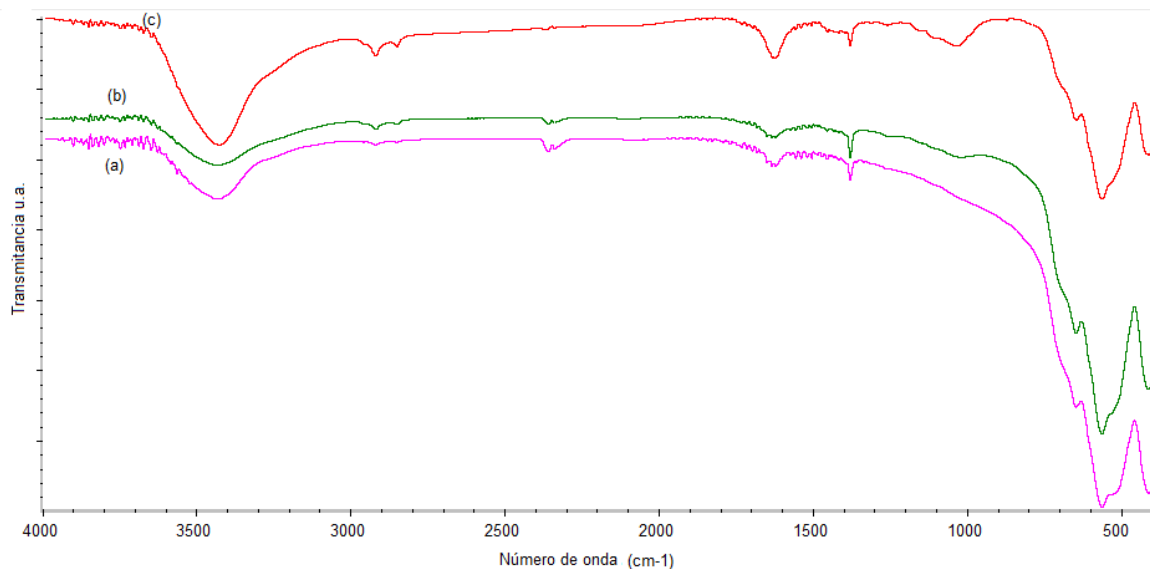
Independientemente de a quién esté unido, un grupo funcional absorberá radiación, generando una banda de absorción IR, en un intervalo concreto de frecuencias. Así, la identificación de las frecuencias (normalmente el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )) donde se ubican las bandas en el espectro IR permiten identificar los grupos funcionales presentes en la muestra en estudio. Con el tiempo, se ha ido recolectando una apreciable información sobre el rango de frecuencias en el que se espera absorban distintos grupos funcionales, información registrada en libros, revistas y/o base de datos y librerías [56].

### 2.5.2.3. Espectros IR obtenidos de las muestras del sistema estaño-cinc sintetizadas y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas

Los espectros infrarrojo del presente trabajo, fueron tomados usando el espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR, de la Universidad del Cauca.



(A)



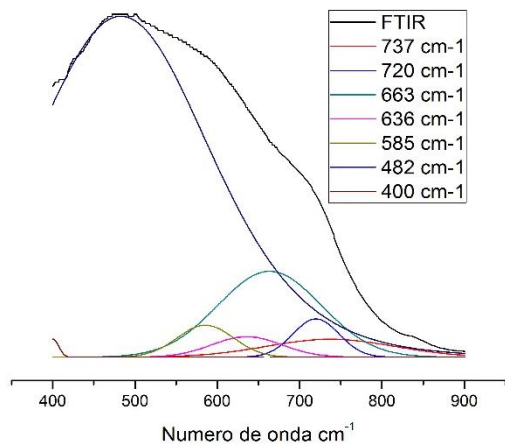
**(B)**

Figura 2. 7. Espectros IR de polvos sintetizados en este trabajo y tratados a: (A) 500 °C, 600 °C, 700 °C y 900 °C. (B) 1100 °C, 1250 °C y 1350 °C.

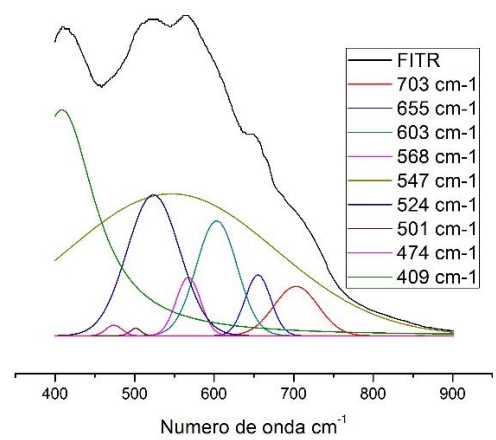
En los espectros IR de la Fig. 2.7 se observan bandas correspondientes a los grupos hidroxilos, principalmente alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , el  $\text{CO}_2$  adsorbido del medio ambiente, a  $\sim 2390\text{ cm}^{-1}$ , a un modo vibracional del agua (a  $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ ) y a los enlaces catión-O y/o catión-OH (catión de cinc o estaño) entre  $400$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Hay una banda característica, aguda, ubicada a  $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$  que no ha sido identificada y que podría corresponder a un grupo funcional dado o a un cierto tipo de defecto que presente la estructura del material.

#### 2.5.2.4. Deconvolución de espectros

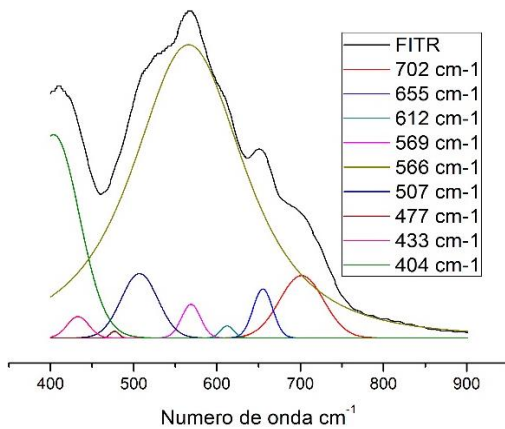
Dado que la mayor información de los enlaces de los óxidos se encuentra en la región entre  $400$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ , se realizó la deconvolución de los espectros IR en este rango, utilizando el programa Fityk-0.9.8 obteniendo como resultado lo que se indica en la Fig. 2.8.



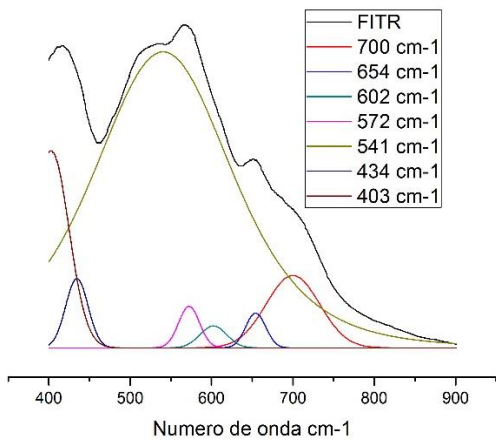
(a)



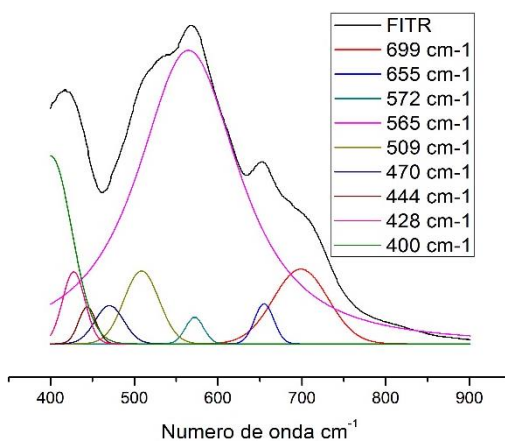
(b)



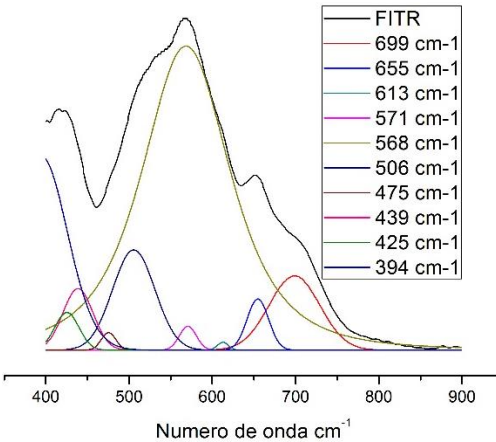
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 2. 8. Deconvolución de los espectros IR, en el rango 400 – 900 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a las muestras sintetizadas tratadas térmicamente a: (a) 600, (b) 700, (c) 900, (d) 1100, (e) 1250 y (f) 1350 °C.

Observando las deconvoluciones de la Fig. 2.8, el espectro IR de la muestra tratada a 600 °C (Fig. 2.8(a)) es diferente a los demás y desde el correspondiente al sólido tratado a 700 °C, los espectros son muy similares, variando poco la forma de la envolvente o sea la intensidad y la ubicación de las bandas constitutivas. En la tabla 2.1 se indica la asignación de grupos funcionales a las principales bandas de absorción IR, en la región 400 – 900 cm<sup>-1</sup>, que se observan en la Fig. 2.8.

Tabla 2. 1. Asignación de grupos funcionales a las principales bandas que aparecen en los espectros de deconvolución de la Fig. 2.8.

	Temperaturas de los tratamientos térmicos (°C)						Grupo funcional
	600	700	900	1100	1250	1350	
Bandas asignadas en los espectros de deconvolución (cm <sup>-1</sup> )	400	408	404	403	400	401	Zn-O [57]
			433	434	428	425	Sn- OH [58]
					444	439	¿?
	482	474	477		470	475	¿?
		501	504,507		509	506	MO <sub>6</sub> [59]
		524		541			¿?
		568	567,569		565	568	¿?
				572	572	571	Sn-O-Zn [60][61]
		603	612	602		613	MO <sub>6</sub> [59]
	663	655	655	654	655	655	[21] Sn-O
		703	702	700	698	699	Sn-O [62].
						394	¿?
		550					MO <sub>6</sub> [59], [60] Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
	585						¿?
				682			¿?
	636						¿?
	737						¿?

Algunas de las bandas de absorción ubicadas por debajo de los  $900\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2.8) se podrían asociar a grupos funcionales que contienen estaño: Sn-O, O-Sn-O y Sn-OH (ver tabla 2.1), principalmente, y que pueden existir en las sales hidratadas que se forman en el sistema estaño – cinc. Otras bandas que existen en este rango de número de onda corresponderían a enlaces Zn-O, O-Zn-O, Zn-OH y Zn-O-Sn, como se indica en la tabla 2.1.

Finalmente, unas pocas no se pudieron asignar debido a que no existen referentes sobre las mismas, por ejemplo: las ubicadas a  $\sim 440\text{ cm}^{-1}$  (en muestras tratadas a  $T > 1100\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\sim 475\text{ cm}^{-1}$  (para todas las muestras tratadas),  $\sim 520\text{ cm}^{-1}$  (en muestras tratadas entre  $700$  y  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) y  $\sim 568\text{ cm}^{-1}$  (en muestras tratadas a  $T > 700\text{ }^\circ\text{C}$ , siendo la más intensa a partir de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ); mientras la banda ubicada a  $\sim 475\text{ cm}^{-1}$  podría asociarse a enlaces Zn-O o Sn-O, las localizadas a  $\sim 440$  y  $\sim 568\text{ cm}^{-1}$  se podrían considerar como representativas del enlace Sn-O-Zn.

Específicamente, como en la muestra tratada a  $700^\circ\text{C}$  se presentó una mezcla de fases, ya que se pueden identificar bandas asociadas al óxido de estaño [21] [57], al óxido de cinc [57-53], al  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  [54] y al  $\text{ZnSnO}_3$  (bandas a  $501$ ,  $603$  y  $703\text{ cm}^{-1}$ ) [57, 59]. A la temperatura de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  fueron más evidentes las bandas características de los enlaces Zn-O-Sn del  $\text{ZnSnO}_3$  [59] [57] Zn-O [57-53] y Sn-O [19-57]. Por encima de la temperatura de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  aparecieron las bandas a  $572\text{ cm}^{-1}$ , que según Das et al. [62] se podría asociar a la espinela  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , y la ubicada a  $\sim 440\text{ cm}^{-1}$  que, también, se podría considerar como representativa del enlace Sn-O-Zn.

Adicionalmente, como se observa en los espectros IR de la Fig. 2.8 y en la asignación de grupos funcionales de la tabla 2.1, hay unas bandas que son características de los polvos tratados a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  ( $585$ ,  $636$  y  $737\text{ cm}^{-1}$ ), otra para la tratada a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (a  $550\text{ cm}^{-1}$ ) y una a  $1100^\circ\text{C}$  (a  $682\text{ cm}^{-1}$ ) las cuales no se encuentran reportadas en la literatura.

### 2.5.3. Difracción de rayos X

Los rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Wilhelm Röntgen recibiendo su nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento. En 1912 se estableció, de manera precisa, la naturaleza de los rayos X. En ese año se descubrió la difracción de rayos X en cristales y este descubrimiento permitió determinar la naturaleza de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia. Los rayos X son una radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero con una longitud de onda mucho más corta, entre los 10 nm ( $10 \times 10^{-9}$  m) y 10 pm ( $10 \times 10^{-12}$  m).

#### 2.5.3.1. Cristales

Un cristal es un sólido constituido por átomos, iones o moléculas dispuestos de manera regular y periódica en el espacio. De igual forma, un cristal es una sustancia homogénea, anisotrópica, que ordinariamente se manifiesta con formas externas poliédricas. Sin embargo, no todos los sólidos son cristalinos, algunos son amorfos, porque no presentan un arreglo regular de largo alcance de los átomos.

Para obtener una disposición ordenada de átomos, iones o moléculas se debe tener, inicialmente, una base atómica, constituida por un átomo o un conjunto de átomos con cierta disposición interna entre ellos, y un lugar en el espacio donde ubicarla, punto reticular (Fig. 2.9). Al conjunto infinito de puntos reticulares idénticos, homogéneamente ordenados en el espacio, se le denomina red espacial o simplemente red [63].

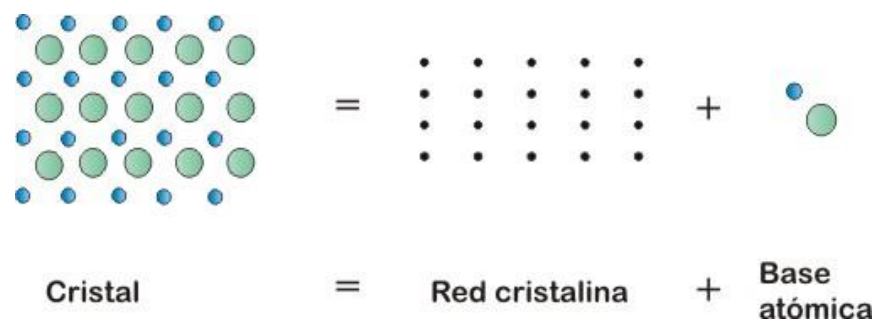


Figura 2. 9. Estructura regular y periódica de un cristal. [63]

Considerando que esta disposición regular y periódica se extiende sobre todo el material, se puede considerar que la misma estaría constituida por una unidad de construcción, denominada celda unitaria y que contiene información sobre los principales elementos de simetría del compuesto, tal que su repetición tridimensional facilitaría la obtención del mismo. Por lo tanto, existen diversas celdas unitarias (cúbica, tetragonal, ortorrómbica, hexagonal, romboédrica, monoclinica y triclinica), con algunas variantes (centradas en el cuerpo, cara o lado), que permiten conformar los diferentes compuestos conocidos.

Cuando se hace incidir sobre la estructura reticular de un cristal (Fig. 2.9) radiación electromagnética, concretamente rayos x, esta estructura se comporta como una red de difracción ya que la distancia entre los átomos o base atómica es del mismo orden de magnitud de los rayos x,  $1.54 \text{ \AA}$  para la fuente de cobre. El patrón de difracción que se obtiene es característico de cada material y se utiliza como medio de identificación para determinar la presencia de este cristal o un compuesto en una muestra dada.

#### **2.5.4. Efecto de la temperatura sobre las fases cristalinas presentes**

El tratamiento térmico a que se somete una muestra puede afectar su estructura cristalina debido a que el nivel de organización de los átomos puede variar ya que la energía térmica suministrada al sólido propiciaría procesos difusionales de sus átomos y por lo tanto su re-acomodamiento. Una característica del cristal que es altamente afectada por los tratamiento térmicos aplicados al material es el tamaño de cristalito (región o unidad de menor dimensión que propicia el fenómeno de difracción en un cristal), el cual será más grande a mayores temperaturas (se incrementa su tamaño debido a que la difusión de los átomos puede favorecer la conformación de una región más amplia de ordenamiento de los átomos o sea mayor cristalización en la muestra). Por otro lado se conoce que, si el sistema tiene una alta cristalinidad, la reactividad química del material se reduce; es por esto que se busca que, para la obtención del óxido de interés, la síntesis se realice a baja temperatura para favorecer una alta reactividad del sólido. [64-65].

En el presente trabajo, los difractogramas de rayos x se obtuvieron usando el difractometro X'pert PRO marca PANalytical de la Universidad del Valle y los datos conseguidos fueron procesados y analizados usando el programa Crystallographica Search-Match 3.1.0.2. En la Fig. 2.10 se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras tratadas a 700, 900, 1100, 1250 y 1350 °C, así como el patrón del estannato de cinc -  $\text{ZnSnO}_3$  (PDF 28-1486) que se utilizó para su identificación en las muestras.

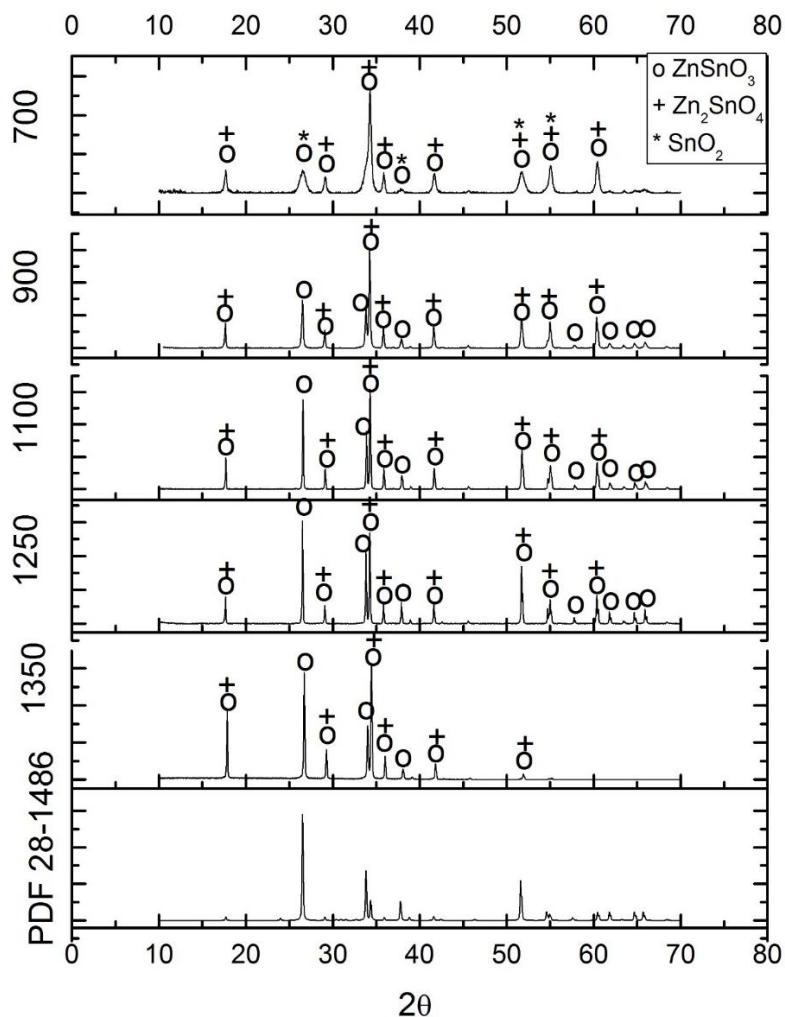


Figura 2. 10. Difractogramas de rayos x correspondientes a muestras del sistema estaño – cinc tratadas térmicamente a 700, 900, 1100, 1250 y 1350 °C. Adicionalmente se muestra el patrón PDF 28-1486 correspondiente al  $\text{ZnSnO}_3$  que es de interés para este trabajo.



En la muestra tratada térmicamente a 700°C, el difractograma presenta picos del  $\text{ZnSnO}_3$  (PDF- 24-1486),  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  (PDF-24-1470) y  $\text{SnO}_2$  (PDF-1-657), poniendo en evidencia que este sólido presenta una mezcla de fases y que el estaño no ha reaccionado completamente para formar alguno de los estannatos estaño – cinc indicados.

En el difractograma de la muestra tratada a 900 °C (Fig 2.10) se observa que la mayoría de los picos coinciden con los del PDF-24 1486, carta patrón del  $\text{ZnSnO}_3$ , lo que indica que ésta fase cristalina predomina en el sólido. Sin embargo, en el difractograma de la muestra analizada, se presentó una inversión en la altura de los picos ubicados a 34° y 34.3°, comportamiento que puede indicar un crecimiento preferencial de los cristales a lo largo de ciertas direcciones. A esta temperatura, los picos característicos correspondientes a los óxidos de cinc y de estaño ya no aparecen.

Para la muestra tratada a 1100 °C, la ubicación de los picos de difracción no sufrieron variaciones apreciables con respecto a los del sólido tratado a 900°C (Fig. 2.10), lo que se observa es una diferencia apreciable en la altura y su ancho. En esta muestra, se fortalece el pico ubicado en 26,5°, característico del  $\text{ZnSnO}_3$  y se reduce la diferencia de alturas entre los picos del doblete central ubicado alrededor de los 34°

En el difractograma de la muestra tratada a 1250°C, la ubicación de los picos se mantuvo, se incrementó la intensidad del ubicado a 26,5° y disminuyó, aún más, la diferencia del doblete; también se puede observar que el ancho de los picos, a la altura media, es mucho menor indicando una buena cristalización de la muestra. Finalmente, para la muestra tratada a 1350°C, los picos ubicados en 60,54°, en 63,5° y 68,6°, que se encontraban en los difractogramas de las muestras anteriores, ya no están presentes (Fig. 2.10).

Es de anotar que, al realizar la comparación entre los difractogramas correspondientes a las referencias patrón (reportadas por la JCPDS), utilizadas para determinar la presencia del  $\text{ZnSnO}_3$  (PDF 24-1486) y del  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  (PDF 24-1470), varios de los picos se encuentran en posiciones similares, variando solo su

intensidad, y sus diferencias son muy sutiles: los picos a  $29.2^\circ$ ,  $64.6^\circ$  y  $65.8^\circ$ , y los dobletes a  $\sim 34^\circ$  y  $\sim 57^\circ$  para la fase  $\text{ZnSnO}_3$  (PDF 24-1486), por lo que, observando los difractogramas de la Fig. 2.10, ya desde la muestra tratada a  $900^\circ\text{C}$  esta fase sería la predominante porque sus picos característicos ya son evidentes en sus correspondientes difractogramas (Fig. 2.10); la estructura cristalina presentaría crecimiento preferencial, en ciertas direcciones, considerando la diferencia de intensidades de los picos (Fig. 2.10) que se presentan con los patrones (Fig. 2.11). Por otro lado, no se puede excluir la presencia de  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  en los sólidos dada la similitud que existe con algunos de sus picos de la fase  $\text{ZnSnO}_3$  (Fig. 2.11).

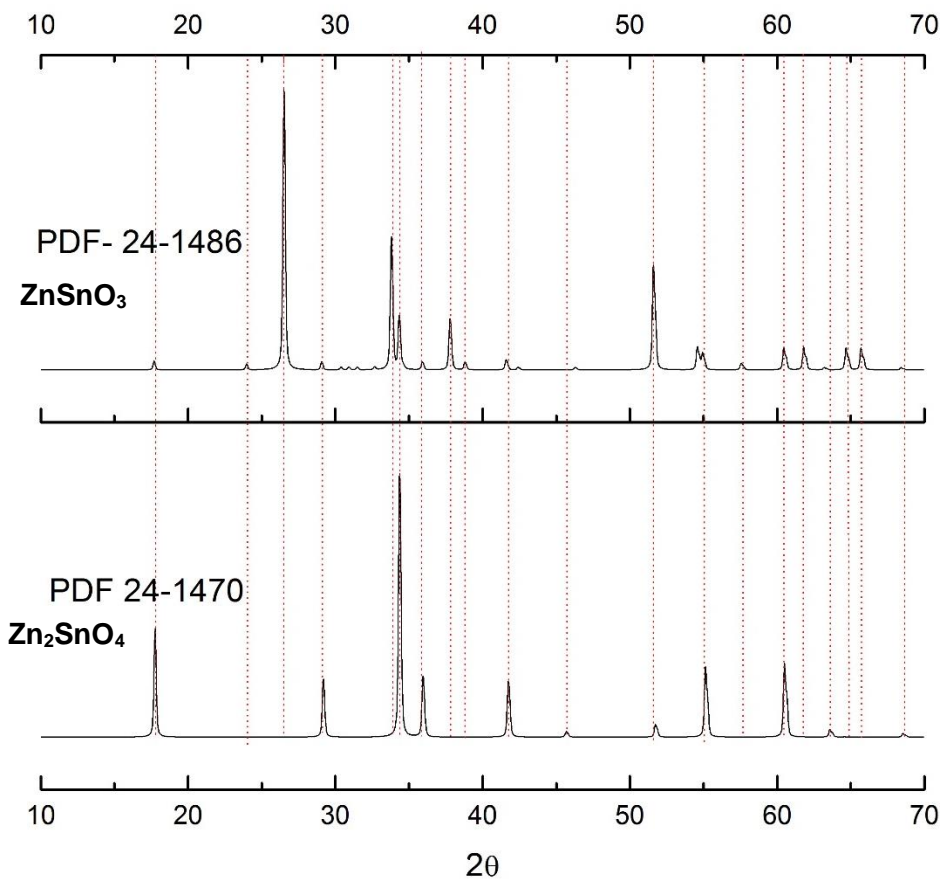


Figura 2. 11. Difractogramas de DRX correspondientes a las referencias patrón de los óxidos  $\text{ZnSnO}_3$  (PDF 24-1486) y  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  (PDF 24-1470) utilizados en este trabajo para identificar estas fases.

A pesar del gran número de estudios realizados a los compuestos ZTO, aún no existe consenso con relación a cuales picos, mostrados en los difractogramas, son efectivamente característicos del  $ZnSnO_3$  y del  $Zn_2SnO_4$ . Es por esto que algunos autores consideran que en la síntesis de estos estannatos de cinc lo que realmente se obtiene es una mezcla de estas fases debido a la dificultad en obtener los óxidos puros. [67]

#### 2.5.4.1. Cálculo tamaño de cristalito

Para conocer más de la estructura cristalina de los estannatos sintetizados se utilizó la Ecuación de Scherrer (Ec 2.3) para estimar el tamaño de cristalito, dimensión que es inversamente proporcional al ancho a la altura media del pico, tal como lo indica la siguiente ecuación:

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Donde:

$D_{hkl}$  = es el tamaño promedio de cristal

$\lambda$  = es la Longitud de onda de la radiación utilizada  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$

$\theta$  = es la posición del pico de difracción.

$\beta$  = es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra [68]

En la tabla 2.2 se indican los resultados de los cálculos del tamaño de cristalito y en la Fig. 2.11 el comportamiento de este parámetro con la temperatura.

Tabla 2. 2. Valor del tamaño de cristalito en las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas usando el ancho medio del pico (0 3 1)

Temperatura tratamiento térmico (°C)	Tamaño (Å)
700	3,9
900	5,43
1100	15,26
1250	10,55
1350	10,41

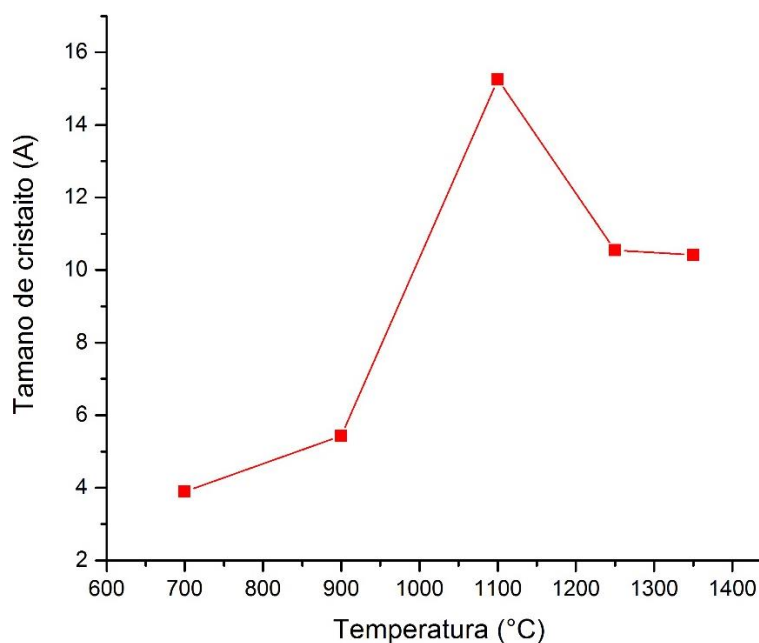


Figura 2. 12. Evolución del tamaño de cristalito en función de la temperatura de los estannatos de cinc sintetizados.

De los datos de la tabla 2.2 y del comportamiento de la curva en la Fig. 2.12 se evidencia un tamaño de cristalito mayor en el estannato tratado a 1100°C (15,26 Å) mientras que el valor para las muestras tratadas a 1250 y 1350°C fueron muy similares (~ 10.5 Å). Este resultado indicaría que en la temperatura de 1100 °C se presentó un re-acomodamiento de los iones, favorecido por la temperatura, que modificó el tamaño de la zona mínima que propicia la difracción de la red (cristalito).

### 2.5.5. Espectroscopia UV-Vis

Las técnicas espectroscópicas, en general, describen la interacción entre la radiación, principalmente la electromagnética y la materia. La radiación electromagnética está caracterizada por su longitud de onda ( $\lambda$ ), su frecuencia ( $\nu$ ) y por lo tanto por su energía ( $E$ ) [69], parámetros que se relacionan como se indica en la siguiente expresión:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (\text{Ec 3.3})$$

Donde  $h$  es la constante de Planck ( $6,6256 \times 10^{-34}$  J s fotón<sup>-1</sup>) y  $c$  representa la velocidad de la luz ( $2,9979 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>)

Específicamente, la espectroscopia de absorción UV-Vis da información sobre las transiciones electrónicas que ocurren en un material, transiciones que se pueden dar entre bandas (banda de valencia y banda de conducción), entre orbitales localizados sobre los iones que conforman el sólido (intercambio de carga), entre estos orbitales y la banda de conducción y transiciones mediadas por los defectos que existen en el material.

En este trabajo los espectros de absorción UV-Vis fueron tomadas a muestras de los estannatos de cinc sintetizados, que fueron dispersadas en agua en concentraciones del orden de los milimol (mmol) (2 mg en 20 mL). Para reducir al máximo el fenómeno de dispersión de la luz que incide y favorecer su absorción, por el sólido en suspensión, la mezcla se sometió, previamente antes de colocarla en el porta muestra del equipo, a la acción del ultrasonido para favorecer la dispersión de las nanopartículas (< 100 nm). El equipo que se empleó para tomar los espectros de las muestras de nanopartículas suspendidas fue el UV-Vis Thermo Scientific Genesys de la Universidad del Cauca. En la Fig. 2.13 se muestran los espectros de absorción UV-Vis tomados a las muestras de nanopartículas de estannatos de cinc sintetizados a diferentes temperaturas y sus deconvoluciones respectivas.

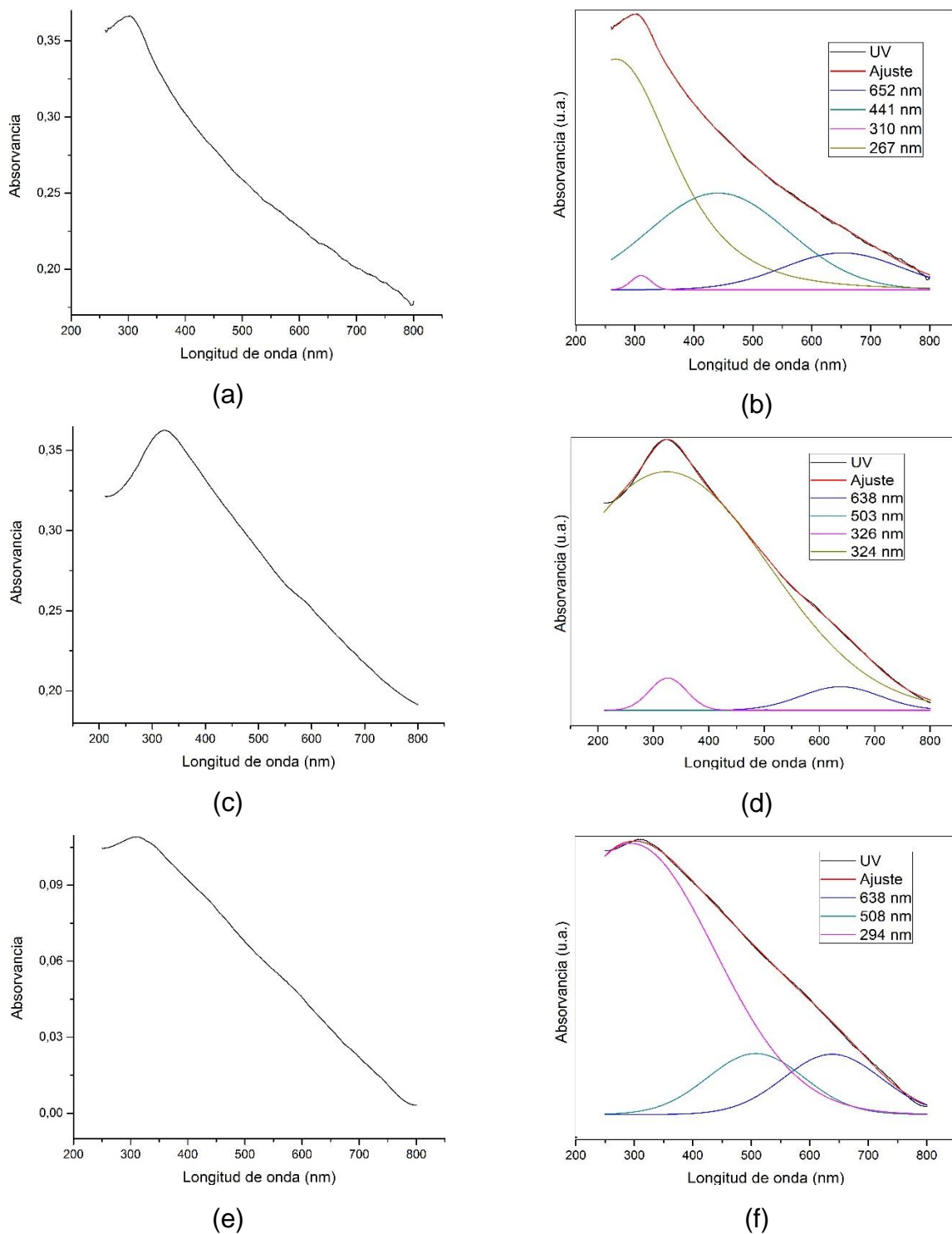


Figura 2. 13. Espectros de absorción de UV-Vis correspondientes a muestras de estannatos de cinc sintetizados a las temperaturas de 900 °C, (a) normal y (b) deconvolución; 1100 °C, (c) normal y (d) deconvolución; y 1250 °C, (e) normal y (f) deconvolución.

Como se observa en la Fig. 2.13, se presenta un máximo de absorción alrededor de los 317 nm, transición que estaría relacionada con el paso de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción o sea con el valor del gap de energía (ancho de la banda prohibida) del sólido. Con este valor se calculó el gap de energía, con ayuda de la ecuación 3.3, obteniéndose los valores que se indican en la tabla 2.3, siendo mayor para la muestra tratada a 900 °C (4.10 eV); para las muestras tratadas a 1100 y 1250 °C el valor fue de ~3.9 eV.

Tabla 2. 3. Valores obtenidos para el gap de energía de los estannatos de cinc sintetizados, con base en datos de espectroscopia UV- Vis

<b>Temperatura de tratamiento térmico (°C)</b>	<b>Longitud de onda (nm)</b>	<b>Energía del gap (eV)</b>
900	303	4.10
1100	318	3.90
1250	315	3,94

Adicional a esta banda ubicada a ~317 nm, aparecen bandas en la zona del visible (650, 441, 310 y 267 nm, para 900°C; 638, 503 y 326 nm, para 1100°C; y 638, 508 y 294 nm, para 1250 °C) presentando valores de energía entre 1.96 y 2.10 eV, y 2.70 y 2.90eV, respectivamente, las cuales estarían asociadas a bandas de absorción que involucrarían a los defectos que existen en la estructura.

### **2.5.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)**

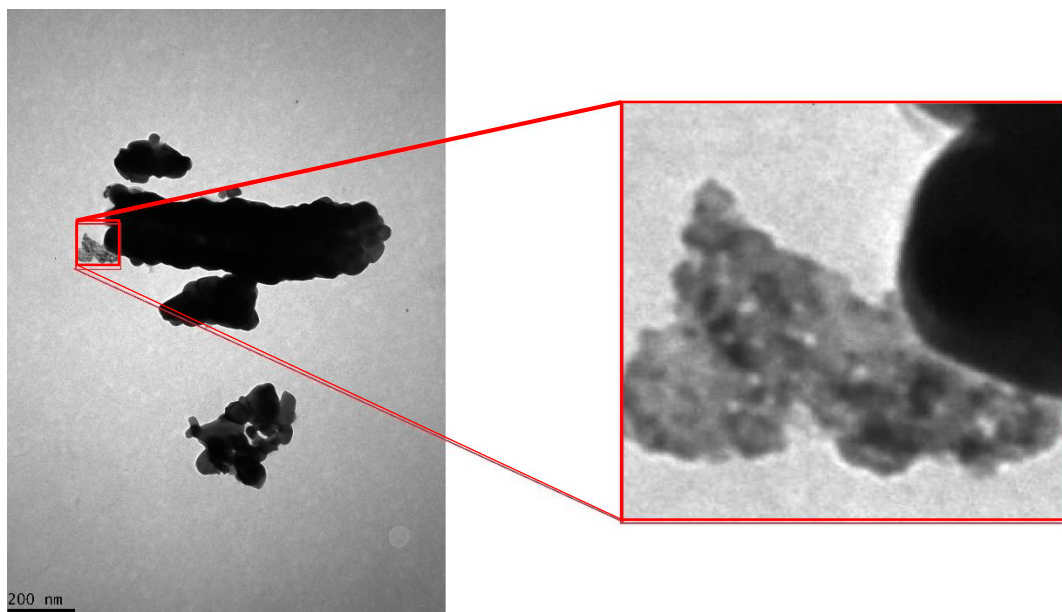
El microscopio electrónico de transmisión utiliza un haz de electrones que es conducido a través de una columna a vacío, gracias a lentes electromagnéticas, para atravesar la muestra de interés. En este proceso, el haz es desviado en función de la densidad electrónica de las distintas estructuras de la muestra, dando origen a una imagen sobre una pantalla fluorescente. La microscopía electrónica de transmisión tiene un gran número de aplicaciones, entre ellas se puede destacar la

observación de : ultraestructura de células, bacterias, localización y diagnóstico de virus, estudio de patología, localización de actividad enzimática, control del deterioro de materiales, tratamientos experimentales, grado de cristalinidad y morfología, defectos en semiconductores, estudio de nanopartículas compuestas y cristales líquidos (inorgánicos y orgánicos), Biomateriales, Microemulsiones, entre otros usos [70].

#### 2.5.6.1. Tamaño y morfología de las partículas

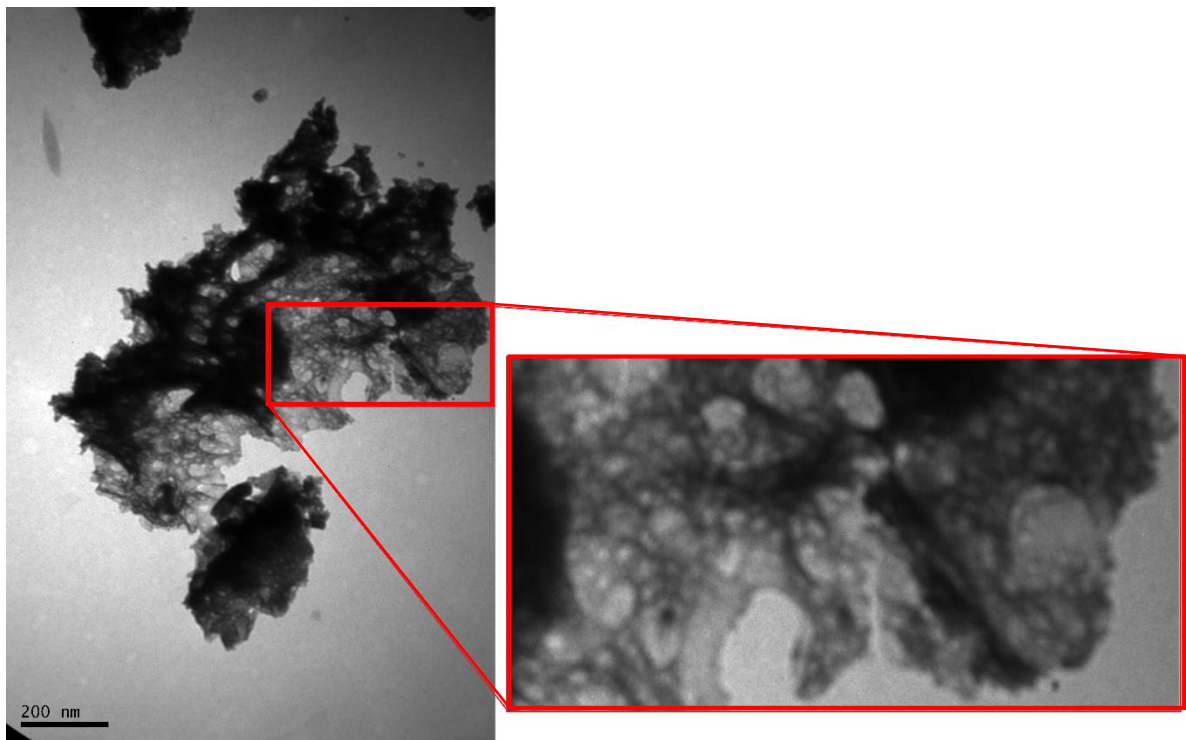
Para el análisis con MET de los sólidos de estannato de cinc sintetizado en este trabajo, las muestras se prepararon dispersando los polvos cerámicos en etanol, utilizando para ello ultrasonido, y luego se depositaron parte de estas partículas sobre una rejilla de cobre que contenía una película delgada de polivinil formol (formval). Esta rejilla se colocó en el porta muestra del microscopio electrónico de transmisión marca JEOL-JEM 1200 EX de la Universidad del Cauca, que fue empleado para la observación de la misma.

En la Fig. 2.14 se muestran las fotografías obtenidas con MET de sólidos de estannato de cinc sintetizados a 900 y 1100 °C.



(a)





(b)

Figura 2. 14. Micrografías de muestras de estannatos de cinc sintetizados a: (a) 900°C (resolución 100K) y (b). 1100°C (resolución 120 K)

En la Fig. 2.14 se observa que las partículas del estannato de cinc sintetizado presentaron gran aglomeración y que el tamaño de las partículas primarias fue menor a 50 nm; además la morfología de las mismas es irregular.

### 2.5.7. Espectroscopia Raman

La Espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona, en pocos segundos, información química y estructural de materiales o compuestos orgánicos y/o inorgánicos permitiendo que permitan su identificación. La caracterización del material, mediante espectroscopia Raman, se basa en el análisis de la luz que él dispersa cuando se somete a la irradiación con un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz incidente es dispersada inelásticamente presentando ligeros cambios en frecuencia, característicos del material analizado, e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Es una

técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar, sin que éste requiera de un tipo de preparación especial, y no propicia ninguna alteración de la superficie de la muestra sobre la que se realiza el análisis, es decir, es una técnica no-destructiva.

### 2.5.7.1. Espectros Raman de los estannatos de cinc sintetizados

Los espectros Raman de las muestras tratadas a 900, 1100 y 1350 °C se obtuvieron usando un espectrómetro Jobin triple-Yvon modelo T6400 con cuadrículas de 1800 líneas / mm y un CCD de 2048X512 píxeles que se enfría con nitrógeno líquido y usando como fuente de excitación un láser de argón. Los resultados se indican en la Fig. 2.15

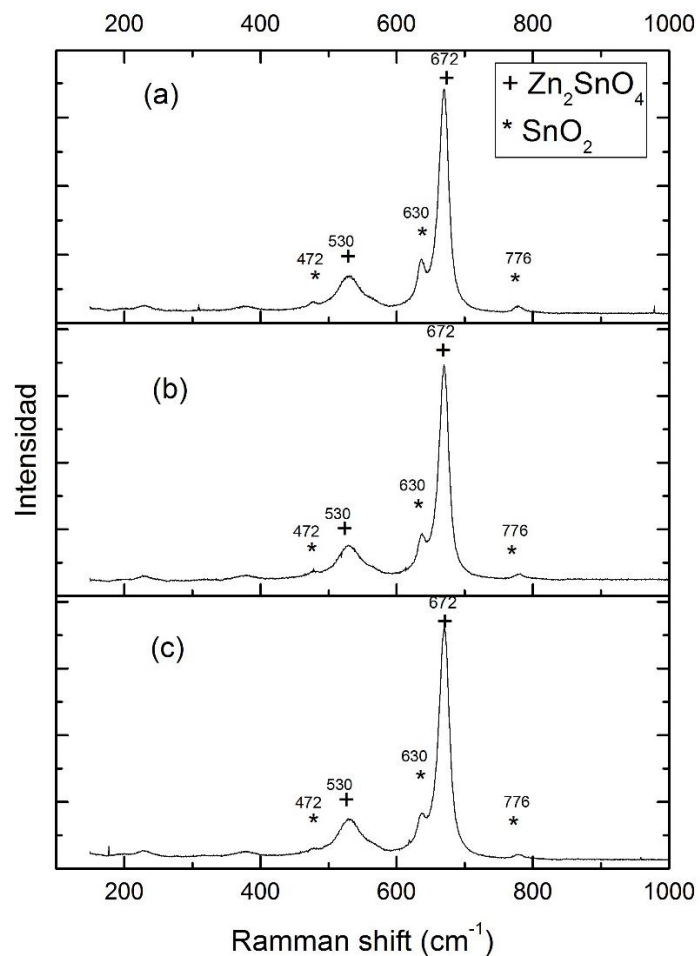


Figura 2. 15. Espectros Raman correspondientes a las muestras de estannato de cinc sintetizadas: (a) 900, (b) 1100 y (c) 1350 °C.

Observando los espectros de la Fig. 2.15 se destacan las bandas ubicadas a  $\sim 472$ ,  $\sim 630$  y  $\sim 776$   $\text{cm}^{-1}$  que se pueden atribuir a modos activos vibracionales, de primer orden, en Raman correspondientes al  $\text{SnO}_2$ : traslacionales ( $E_g$ ), simétrico de tracción del enlace Sn-O ( $A_{1g}$ ) y el asimétrico ( $B_{2g}$ ) [71].

Las bandas ubicadas a  $\sim 669$ ,  $530$  y  $435$   $\text{cm}^{-1}$  se podrían asignar al  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  [72], así como la ubicada a  $\sim 630$   $\text{cm}^{-1}$ . [73] Por su parte Hedayat et al. reiteran que la banda ubicada a  $\sim 630$   $\text{cm}^{-1}$  correspondería al modo vibracional  $A_{1g}$  del  $\text{SnO}_2$  [74]. Desafortunadamente no hay en la literatura científica información sobre el espectro Raman del  $\text{ZnSnO}_3$  para verificar la existencia, en los espectros de la Fig. 2.15, de los modos activos en Raman de este estannato de cinc.

### **2.5.8. Fotoluminiscencia.**

La espectroscopia de fotoluminiscencia es un método no destructivo que permite obtener información de la estructura electrónica de los materiales y a través de ella determinar la presencia de defectos en los mismos. En esencia, la luz se dirige sobre una muestra, radiación que puede ser absorbida propiciando un proceso de fotoexcitación. Los átomos irradiados, concretamente sus electrones, adquirirán una condición de estado excitado que al tornar a su condición de des-excitación liberará esta energía, en forma de fotones, permitiendo su relajamiento. [75] En el ensayo de fotoluminiscencia es el espectro de emisión del material, durante su relajación, el que se registra y analiza. Indudablemente, este espectro estará condicionado no solo por la naturaleza del material si no por las condiciones del ensayo tales como: longitud de onda de la radiación utilizada para su excitación así como la potencia del haz, la temperatura a la que se realice el ensayo, entre otras.

Considerando las aplicaciones de este efecto, imágenes de fluorescencia (un tipo de fotoluminiscencia) se emplean a menudo en las ciencias biológicas para revelar la presencia y distribución de especies moleculares, utilizando marcadores fluorescentes. También se puede utilizar la fotoluminiscencia para estudiar los defectos cristalinos presentes en los materiales, tales como: vacantes atómicas

(huecos en la estructura), defectos intersticiales y sustituciones, entre otros; no sólo se puede identificar el defecto sino que, además, se puede determinar si el cristal está sometido a tensiones internas.

Los espectros de fotoluminiscencia fueron tomados un equipo diseñado en la Universidad del Quindío, en el que se utilizó como laser para excitar el material, el de argón que tiene una longitud de onda de 482 nm. Los espectros obtenidos se muestran en la Fig. 2.16.

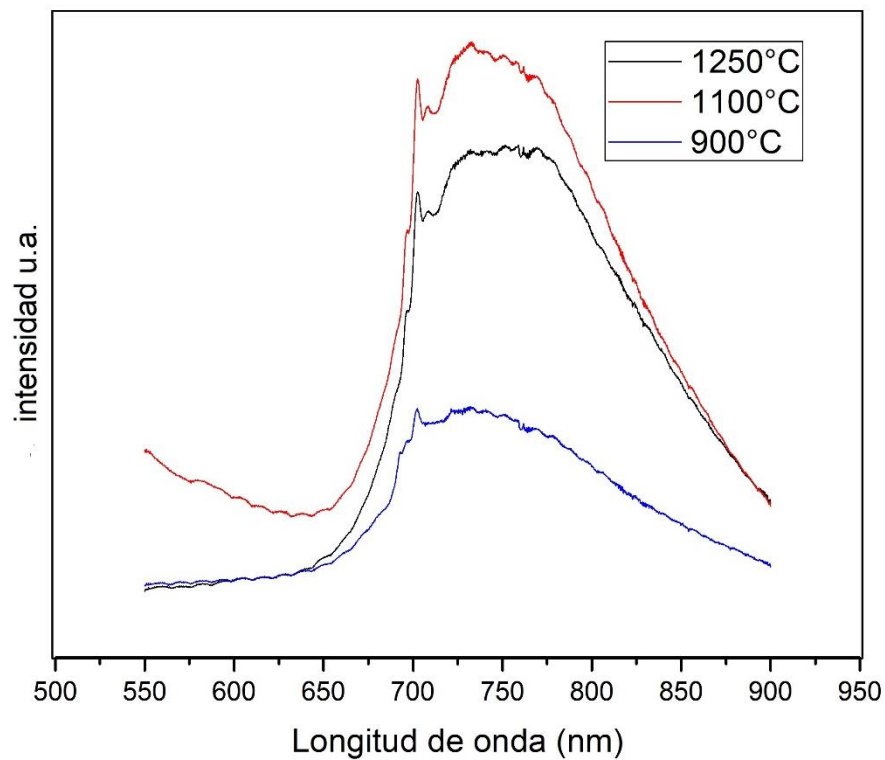


Figura 2. 16. Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a muestras de estanato de cinc sintetizadas a 900, 1100 y 1250 °C.

Observando los espectros de fotoluminiscencia de la Fig. 2.16, no se evidencian grandes diferencias entre ellos; hay una pequeña banda a ~ 700 nm ubicada sobre una banda ancha centrada en ~ 750 nm, característica que es común para todas las muestras. La diferencia está en la intensidad relativa del espectro y en el ancho de la banda. Para tener una información más precisa sobre las bandas de emisión de los estanatos sintetizados, se realizó la deconvolución del espectro general

correspondientes a la muestra tratada a 900 °C, obteniéndose el resultado que se muestra en la Fig. 2.16.

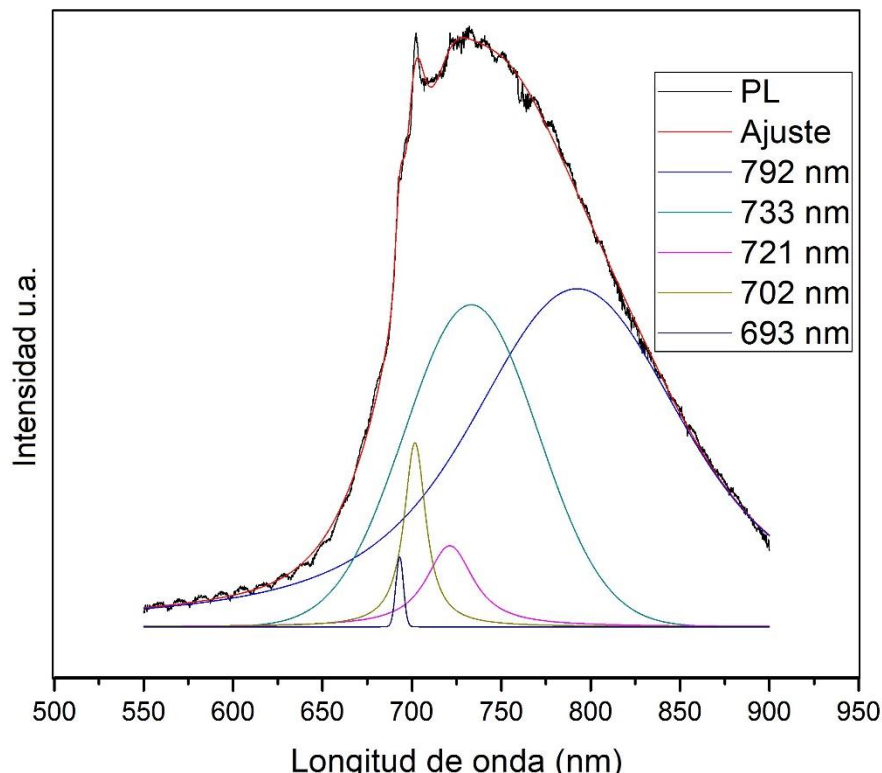


Figura 2. 17. Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia correspondiente al estannato de cinc sintetizado a 900 °C.

La Fig. 2.17 muestra que las bandas que se evidencian, por el proceso matemático de deconvolución, corresponden, principalmente, a emisiones en el naranja (650 nm), rojo (702, 721 y 733 nm) e infrarrojo (792 nm).

Observando con cuidado la región de alta energía (baja longitud de onda) de los espectros de fotoluminiscencia de la Fig. 2.16, se presenta un estructura modular (“rizado” en la curva) (Fig. 2.17) que normalmente se asocia al aporte de los fonones ópticos longitudinales (LO) al proceso de emisión de radiación (consideración del acople electrón – fonón durante la emisión) por parte del material [76]. Siendo el valor de energía entre máximos consecutivos, en la estructura modular, se encuentra un valor de  $\sim 0,0386$  eV (3,86 meV) que estaría relacionada con la energía aportada por el fonón para dar cumplimiento a la conservación de energía y cantidad

de movimiento durante el proceso de emisión de radiación por parte del material (luego de haber sido excitado por el láser de argón),

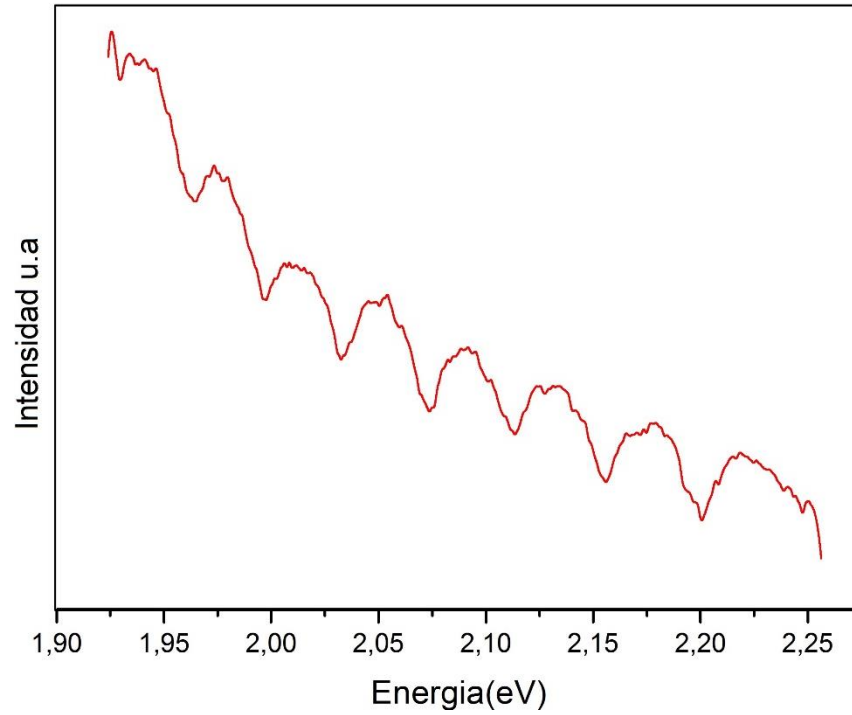


Figura 2. 18. Estructura modular del espectro de emisión a bajas longitudes de onda (altas energías), de la muestra tratada a 900°C.

## 2.6. CONCLUSIONES.

- Se estructuró un método de síntesis que permitió la obtención de polvos cerámicos de estanato de cinc (ZTO) con tamaño de partícula de orden nanométrico (<100 nm) y morfología irregular de una manera controlada y reproducible. El tamaño de cristalito presentó una variación con la temperatura del tratamiento térmico, adquiriendo un valor mínimo de 3,9 A a 700°C y presentando su valor máximo a los 1100 °C 10,500 A.
- El material ZTO sintetizado presenta una mezcla de fases entre la perovskita  $ZnSnO_3$  y la espinela Cubica  $Zn_2SnO_4$ , resultado que se evidencia en las pruebas de DRX y FITR principalmente, aunque en la literatura no se reporta claramente un método de caracterización que garantice a ciencia cierta el compuesto presente en el material, los resultados de EDS muestran mayor similitud estequiométrica con el material que se intentó obtener en el presente trabajo.
- Con relación a sus propiedades ópticas, la energía del gap del material sintetizado es dependiente del tratamiento térmico, presentando un valor del gap de 4.1 eV a 900°C y a temperaturas mayores 1100 y 1250°C de aproximadamente 3,9 eV. Es evidente en la deconvolución de los espectros de absorción en UV-Vis las transiciones electrónicas que involucran defectos, lo cual se corrobora con los resultados obtenidos a partir de las pruebas de fotoluminiscencia, donde se presentan bandas de emisión en el naranja, el rojo y el infrarrojo. Esto podría justificarse teniendo en cuenta que debido a que se utilizó para excitar el material laser de argón ( $\lambda=480$  nm) esta energía no es suficiente para propiciar transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción, favoreciendo transiciones de los estados ionizados de los defectos que se encuentran dentro del gap.

## 2.7. REFERENCIAS.

- [1]. <https://www.Uam.Es/Docencia/Elementos/Spv21/Conmarcos/Elementos.Html>, Visitada El 10 De Abril De 2017.
- [2] Pearson, Octava Edición, España, Madrid 2003. Ü Guillen, Gimeno, Química (Pág. 290), Ed. Laberinto, España 1999.
- [3], V. Scheiber, C. Méndez, A. Ares. Análisis De La Resistencia A La Corrosión En Lluvia Ácida Simulada De Las Aleaciones Zn-Sn. (2015), ISSN 1517-7076 Artículo 11628, Pp.597-611, Doi: 10.1590/S1517-707620150003.0061.
- [4]. G. Nordberg Enciclopedia De Salud Y Seguridad En El Trabajo. Metales: Propiedades Químicas Y Toxicidad Productos Químicos. 2010, Capítulo N°2.
- [5] L. Vélez. Materiales Industriales Teoría Y Aplicaciones, Editorial: ITM, ISBN: 9789588351605, Año De Edición: 2008, Página 185.
- [6] F. Menendez, J. Gutiérrez. Compañón Protección De Envases De Vidrio Por Medios Físicos, (1985) Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Vol. 24-Num.5.
- [7]. [http://Www.Industriasemu.Com/PDFS/Hojaseguridad\\_Oxido\\_Zinc.Pdf](http://Www.Industriasemu.Com/PDFS/Hojaseguridad_Oxido_Zinc.Pdf), Visitado 25 De Abril De 2017
- [8]. J. Rodríguez, C. Moure, P. Durán, J. F. Fernández. Producción De Partículas De ZnO Utilizando Un Proceso De Precipitación Controlada. Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio, (1997) ISSN 0366-3175, Vol. 36, N°. 2-3, 1997, Págs. 136-140.
- [9]. G. Xiong, U. Pal, J. G. Serrano, K. B. Ucer, R. T. Williams. Current Topics In Solid State Physics, (2006), DOI: 10.1002/Pssc.200672164.
- [10]. Salas Gabriel, Rosas Nelly, Galeas Salomé, Guerrero Víctor, Debut Alexis. Síntesis De Nanopartículas De ZnO Por El Método De Pechini. (2016), Revista Politécnica Vol. 38, No. 1.



- [11]. T. Zaera, R. Tesis Doctoral. El Óxido De Zinc: Crecimiento Cristalino Mediante Transporte En Fase Gaseosa Y Caracterización De Propiedades Físicas. (2004). Universitat De València - Física Aplicada,
- [12]. L. Wang, Y. Kang, X. Liu, S. Zhang, W. Huang, S. Wang. Zinc Oxide Nanostructures For NO<sub>2</sub> Gas–Sensor Applications: ZnO Nanorod Gas Sensor For Ethanol Detection. (2012), Sensors And Actuators B: Chemical. Volume 162, Issue 1, 20 Pages 237–243.
- [13]. X. Betriu. Tesis, Electrodo Transparentes Para Dispositivos Optoelectrónicos Basados En ZnO Y Óxido De Grafeno. (2014) Universidad Autónoma De Madrid (España)
- [14]. W. Vallejo. Desarrollo De Materiales Fotovoltaicos Usados Como Ventana Optica En Celdas Solares, (2011), Universidad Nacional De Colombia. Bogotá, Colombia.
- [15]. J. Macías, Tesis De Maestria. Degradación Fotocatalítica Con Luz Visible De Los Herbicidas 2,4-D Y Picloram Usando Como Catalizador ZnO Modificado Con Nitrógeno Y Seguimiento Del Proceso A Través Del Sistema Msfia. (2014) Universidad Autónoma De Nuevo León, Facultad De Ciencias Químicas.
- [16]. R Tena, Tesis Doctoral. El Óxido De Zinc: Crecimiento Cristalino Mediante Transporte En Fase Gaseosa Y Caracterización De Propiedades Físicas. (2004).Universitat De València - Física Aplicada.
- [17]. Pm J. M. Jorzebsk, J. P. Marton. “Physical Properties Of SnO<sub>2</sub> Materials. II Electrical Properties”. (1976) J. Electrochem. Soc. Vol. 129.. Pp. 299C-310C.
- [18]. J. Zhang, L. Gao Synthesis And Characterization Of Nanocrystalline Tin Oxide By Sol–Gel Method, (2004) Journal Of Solid State Chemistry 177(4-5):1425-1430 DOI: 10.1016/J.Jssc.2003.11.024.
- [19]. K. Chang, S. Yong. Preparation Of High Surface Area Tin Oxide Powders By A Homogeneous Precipitation Method. (2000) Mater Lett, 42: 283–289.

- [20]. A. Montenegro, M. Castro, J. Rodríguez. Nanopartículas De SnO<sub>2</sub> Obtenidas Por El Método De Precipitación Controlada (2006), ISSN 0255-6952 Rev. Latinam. Met. Mat. V.26 N.1-2 Caracas.
- [21]. A. Montenegro, J. Rodríguez. Synthesising Highly Reactive Tin Oxide Using Tin (II) 2- Ethylhexanoate Polynucleation As Precursor. (2009). Ing.Inv., Volume 29, Issue 1, P. 47-52, Eissn 2248-8723.
- [22]. I. Treviño, Tesis, Síntesis De Óxidos De Estaño Con Adiciones De Óxidos De Cu, Co Y Mn Mediante El Método Pechini Para Uso Potencial En Capacitores Electroquímicos, (2013). Universidad Autónoma De Nuevo León. Salvador.
- [23]. X. CAO, Y. SHU, Y. HU, G. LI, C. Liu. Integrated Process Of Large-Scale And Size-Controlled SnO<sub>2</sub> Nanoparticles By Hydrothermal Method Trans. Nonferrous (2013) Met. Soc. China 23 725–730.
- [24]. Ibarra Treviño, Tesis Doctoral, Síntesis De Óxidos De Estaño Con Adiciones De Óxidos De Cu, Co Y Mn Mediante El Método Pechini Para Uso Potencial En Capacitores Electroquímicos, (2013) Universidad Autónoma De Nuevo León. Salvador
- [25]. A. Bedoya, Tesis Doctoral: Fabricación Y Caracterización De Películas Delgadas De Óxidos Transparentes Con Aplicaciones Ópticas, (2015) Universidad Autónoma De Nuevo León, Facultad De Ingeniería Mecánica Y Eléctrica.
- [26]. S. Smrekar; J.E. Thomas; D. Barraco, A. Visintin. Materiales Carbonosos De Estaño Aplicaciones En Ánodos De Baterías De Ion Litio. (2016) Investigación Joven, Facultad De Ciencias Agrarias Y Forestales Vol 3 (1). Issn: 2314-3991.
- [27]. N. Apaza, L.B. Garrido, E.F. Aglietti. Preparación Y Caracterización De Esmaltes Cerámicos A Base De Óxido De Estaño. (2008).Santiago- Chile. Conamet/Sam

- [28]. Divya N.K., Jaya T.P. And Pradyumnan P.P. Variation In Morphology And Crystallinity Of ZTO Ceramics. (2014). Research Journal Of Recent Sciences, ISSN 2277-2502 Vol. 3(ISC-2013), 71-74.
- [29]. J. Ming, C. Xu, Y. Zhang, Z. Lin, Lead-Free Nanogenerator Made From Single ZnSnO<sub>3</sub> Microbelt, (2012), ACS Nano, 6 (5), Pp 4335–4340, DOI: 10.1021/Nn300951d.
- [30]. W. W. Coffeen, Ceramic And Dielectric Properties Of The Stannates, (1953), Journal Of The American Ceramic Society, Volume 36, Issue 7, July Pages 207–214, DOI: 10.1111/J.1151-2916.1953.Tb12869.X.
- [31]. Q. Chena, S. Yi, H. Yan, G. Heng, H. Chenb, X. Li, H. Ming, Z. Qiangb. Synthesis Of Novel ZnSnO<sub>3</sub> Hollow Polyhedrons With Open Nanoholes: Enhanced Acetone-Sensing Performance (2017), Volume 43, Issue 1, Part B, Pages 1617–162. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.094>.
- [32]. D. Bauskara, B.B. Kaleb, P. Patil, Synthesis And Humidity Sensing Properties Of ZnSnO<sub>3</sub> (2012) Sensors And Actuators B 161 396– 400.
- [33]. A. Al-Hinaia, M. Al-Hinaia, J. Duttab, Application Of Eh-Ph Diagram For Room Temperature Precipitation Of Zinc Stannate Microcubes In An Aqueous Media. (2014), Materials Research Bulletin, Volume 49, Pages 645–650, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.011>.
- [34]. K. M. Niang, J. Cho, S. Heffernan, W. I. Milne, And A. J. Flewitt. Optimisation Of Amorphous Zinc Tin Oxide Thin Film Transistors By Remote-Plasma Reactive Sputtering. (2016), Journal Of Applied Physics 120, 085312. Doi: 10.1063/1.4961608.
- [35]. <https://spanish.alibaba.com/product-detail/Cas-No-12036-37-1-ZnSnO3-Zinc-Hydroxy-Stannate-Zs-1020817259.html>, CAS NO.12036-37-1 ZnSnO<sub>3</sub> Zinc Hidroxi Stannate ZS, Visitado el 06 de Octubre de 2017.

- [36]. T.R- Giraldi, J:A Varela, R.S. Biscaro, S.M. Tebcharani, E. Longo, L Perazolli, Estudo Da Formação De Precipitados Nos Contornos De Grãos No Sistema ZnO<sub>2</sub>-ZnO (1999), Anais Do 43 Congresso Brasileiro De Caramica,
- [37]. A. Borhade, Y. Baste. Study Of Photocatalytic Asset Of The ZnSnO<sub>3</sub> Synthesized By Green Chemistry. (2017), Arabian Journal Of Chemistry Volume 10, Supplement 1, Pages S404–S411. <https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2012.10.001>.
- [38]. T. Minami, S. Takata, H. Sato, And H. Sonohara, Properties Of Transparent Zinc-Stannate Conducting Films Prepared By Radio Frequency Magnetron Sputtering (1995), Journal Of Vacuum Science & Technology A 13, 1095; Doi: 10.1116/1.579592.
- [39]. W. Bauskar, P. Patil. "High Performance H<sub>2</sub> Sensor Based On ZnSnO<sub>3</sub> Cubic Crystallites Synthesized By A Hydrothermal Method." (2013) Talanta 105 327–332.
- [40]. Q. Chena, S. Yi. H. Yan, G. Heng, H. Chenb, X. Li, H. Ming, Z. Qiangb. Synthesis Of Novel ZnSnO<sub>3</sub> Hollow Polyhedrons With Open Nanoholes: Enhanced Acetone-Sensing Performance. (2017), Volume 43, Issue 1, Part B, Pages 1617–162. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.094>.
- [41]. A. Borhade, Y. Baste. Study Of Photocatalytic Asset Of The ZnSnO<sub>3</sub> Synthesized By Green Chemistry. (2017), Arabian Journal Of Chemistry Volume 10, Supplement 1, Pages S404–S411. <https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2012.10.001>.
- [42]. D. Bauskara, B. Kaleb, P. Patil, Synthesis And Humidity Sensing Properties Of ZnSnO<sub>3</sub>. (2012) Sensors And Actuators B 161 396– 400.
- [43]. G. Shen, D. Chen, One-Dimensional Nanostructures For Photodetectors, Recent Patents On Nanotechnology, (2010), Volume 4, Number 1, Pp. 20-31(12), Doi: <https://doi.org/10.2174/187221010790712101>
- [44]. Z. Tian, C. Liang, J. Liu, H. Zhanga, L. Zhanga. Zinc Stannate Nanocubes And Nanourchins With High Photocatalytic Activity For Methyl Orange And 2,5-DCP Degradation (2012), J. Mater. Chem. 22, 17210-17214. DOI:10.1039/C2JM32406G.

- [45]. A. Al-Hinaia, M. Al-Hinaia, J. Duttab, Application Of Eh-Ph Diagram For Room Temperature Precipitation Of Zinc Stannate Microcubes In An Aqueous Media. (2014), Materials Research Bulletin, Volume 49, Pages 645–650, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.011>.
- [46]. A. Montenegro, N. Cerón, M. Ponce, M. S. Castro, J. A. Varela, J. E. Rodríguez. Respuesta Eléctrica De Películas Gruesas Del Sistema SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, Conformadas Con Polvos Cerámicos Obtenidos A Través Del Método Pechini. (2007). Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 46, 6, 316-321
- [47]. Y. Ochoa, Y. Ortegón, M. Vargas, J. E. Rodríguez Páez. Síntesis De TiO<sub>2</sub>, Fase Anatasa, por el Método Pechini. (2009), Suplemento De La Revista Latinoamericana De Metalurgia Y Materiales, S1 (3): 931-937.
- [48]. Y. Ochoa, M. Ponce, J. Rodríguez, Comparative Study Of Two Wet Chemical Methods Of BaSnO<sub>3</sub> Synthesis: Mechanism Of Formation Of Mixed Oxide. (2015), Powder Technology Volume 279, Pages 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.049>.
- [49]. A. Montenegro, N. Cerón, J. Rodríguez. Uso De Métodos Químicos Para Sintetizar Nanopartículas De SnO<sub>2</sub> -TiO<sub>2</sub>. (2008). Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 44. Pp. 43-51.
- [50]. P. Lázaro, A. Toro. Evaluación De Electrodo Basados En SnO<sub>2</sub> Dopados Con Sb, Ru Y TiO<sub>2</sub>, Fabricados Por La Técnica Pechini. (2013). Rev. Soc. Quím. Perú Vol.79 No.2 Lima.
- [51]. C. Varela, J. Rodríguez, Efecto Del Método De Síntesis Sobre La Sinterabilidad De Los Polvos Cerámicos De (Sn, Ti)O<sub>2</sub>, (2015) Doi: 10.13140/Rg.2.1.4522.7368.
- [52]. M. Kakihana, Review “Sol-Gel” Preparation Of High Temperature Superconducting Oxides, (1996). Journal Of Sol-Gel Science And Technology 6,7-55

- [53]. M. Faraldos, C. Goberna, Técnicas De Análisis Y Caracterización De Materiales, 2.A Ed. (2011). Rev. Y Aum. Consejo Superior De Investigaciones Científicas Madrid, España.
- [54]. D.F. Shriver, P. W. Atkins. Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry, 4th Edition, (2006), Oxford University Press, Oxford Pp. 189-190.
- [55]. <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21684/capitulo2.pdf>, revisado 15 de abril de 2017.
- [56]. Rubinson K.A., Rubinson J.F., "Análisis Instrumental", Ed. Pearson Educación, (2000), Pag. 446- 479.
- [57]. S. Mihaiu, I. Atkinson, O. Mocioiu, A. Toader, E. Tenea, M. Zaharescu. Phase Formation Mechanism In The ZnO-SnO<sub>2</sub>. (2011) Binary System. Rev. Roum. Chim, , 56(5), 465-472.
- [58]. C. Aguilar, Y. Ochoa, J. Rodríguez. Obtención De Óxido De Estaño En El Sistema SnCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O: Mecanismo De Formación De Las Partículas. (2013) Rev. Latinam. Metal. Mater. Vol.33 No.1 Caracas.
- [59]. D. Kovacheva, K. Petrov Preparation Of Crystalline ZnSnO<sub>3</sub> From Li<sub>2</sub> SnO<sub>3</sub> By Low-Temperature Ion Exchange. (1998), Solid State Ionics. Volume 109, Issues 3–4, 2 June Pages 327–332. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00507-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00507-9).
- [60]. P. Pratim, A. Roy, S. Das, P. Sujatha. Enhanced Stability Of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> With N719, N3 And Eosin Dye Molecules For DSSC. (2016), Phys. Chem. Chem. Phys., 18, 1429-1438. DOI: 10.1039/C5CP04716A.
- [61]. C. Anchi, D. Salleta, E. Foletto, S. Silva, O. Chiavon, C. do Nascimento. Synthesis Of Ternary Zinc Spinel Oxides And Their Application In The Photodegradation Of Organic Pollutant (2014), Ceramic International 40 4173–4178
- [62]. S. Singha, A. Singhb, M. Wana, R.R. Yadava, P. Tandonb, S. Rasoolc, Fabrication Of Self-Assembled Hierarchical Flowerlike Zinc Stannate Thin Film And

Its Application As Liquefied Petroleum. (2014), Sensors And Actuators B: Chemical. Volume 205, 15 Pages 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.08.026>.

[63]. James F. Shackelford “Introducción A La Ciencia De Materiales Para Ingenieros”. (1998) Cuarta Edición. Ed. Prentice Hall Capitulo 3. 58-59.

[64]. Y. Ochoa, M. Ponce, J. Rodríguez. Comparative Study Of Two Wet Chemical Methods Of BaSnO<sub>3</sub> Synthesis: Mechanism Of Formation Of Mixed Oxide. (2015), Powder Technology Volume 279, Pages 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.049>.

[65]. M. Alfredo, E. Hernández, M. Zapata. Estudio De La Temperatura De Crecimiento Sobre La Cristalinidad En Películas Delgadas De BaTiO<sub>3</sub>. (2013), Ingeniería, Investigación Y Tecnología. Volume 14, Issue 3, Pages 317–323. [https://doi.org/10.1016/S1405-7743\(13\)72246-7](https://doi.org/10.1016/S1405-7743(13)72246-7).

[66]. I. G. Tuncolua, C. Aciksari, E. Suvaci, E. Ozel, S. I. Rembezab, E. S. Rembezab, E. Yu. Plotnikovab, N. N. Koshelevab, T. V. Svistovab, Synthesis Of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Powders Via Hydrothermal Method For Ceramic Targets, (2015), Journal of the European Ceramic Society, Volume 35, Issue 14, Pages 3885-3892, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.07.003>.

[67]. M. Hossein, M. Mardani. Synthesis And Characterization Of Bi-Component ZnSnO<sub>3</sub>/Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> (Perovskite/Spinel) Nano-Composites For Photocatalytic Degradation Of Intracron Blue: Structural, Opto-Electronic And Morphology Study, (2017) Journal Of Molecular Liquids 238 397–401 <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.011>.

[68]. Carl C. Koch, Ilya A. Ovid'ko, Sudipta Seal, Stan Veprek, Structural Nanocrystalline, (2007). Materials Fundamentals and application, pp. 95-96.

[69]. M. Castro, M. Litter, M. Wong, V. Mori, Métodos Espectrofotométricos Uv-Vis. Capítulo 3. Pag 43-44.

- [70]. Y. Amano, L. Díaz. Introducción A La Microscopia Electrónica. Principios – Aplicaciones Tercera Edición. (2015), Instituto Nacional De Investigación En Salud Pública. Pág. 2-15.
- [71]. Scott J. F., Raman Spectrum Of SnO<sub>2</sub>, (1970), The Journal of Chemical Physics 53, 852 doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1674079>
- [72]. S. Mali, Ch. Su, Ch. Kook. Highly Porous Zinc Stannate (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) Nanofibers Scaffold Photoelectrodes For Efficient Methyl Ammonium Halide Perovskite Solar Cells Scientific Reports, DOI: 10.1038/Srep11424.
- [73]. S. Sagadevan, J. Singh, K. Pal, Z. Zaman, E. Hoqu. Hydrothermal Synthesis Of Zinc Stannate Nanoparticles Spectroscopic Investigation, (2017), Journal of Materials Science: Materials in Electronics Volume 28, Issue 15, pp 11268–11274
- [74]. H. Hedayat, P. Siva, M.V. Manasa, S. Devi, R. Rao, Nanostructure Evolution Of Zinc Stannate: A Suitable Material For Liquefied Petroleum Gas Detection, (2017) Journal Of Alloys And Compounds 704 413e419, <http://Dx.Doi.Org/10.1016/J.Jallcom.2017.02.039>.
- [75]. SKOOG, D.A. Leary J.J. Análisis Instrumental, 4° ed. (1994), Ed. McGraw-Hill págs. 201-219.
- [76]. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Van Nostrand, R. Jones, J. Jenny, “Source Of The Yellow Luminescence Band In Gan Grown By Gas- Source Molecular Beam Epitaxy And The Green Luminescence Band In single Crystal ZnO”, (1998) Solid State Communications 106(10) 701-704.



### **3. CAPÍTULO 3: CONFORMACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS DEL COMPUESTO ZTO SINTETIZADO Y SU USO EN EL SENSADO DE GASES (AIRE, OXIGENO, ACETONA)**

Contando con los polvos del estannato de cinc (ZTO), se procedió a conformar las piezas cerámicas a las que se les determinó su capacidad sensora de gases, específicamente de aire, oxígeno y acetona.

#### **3.1. Aspectos generales de la conformación de piezas cerámicas.**

Es muy frecuente que la materia prima, en forma de polvo, se consolide y se conforme para obtener la pieza o el dispositivo que se requiere, para la funcionalidad pre-definida. Teniendo en cuenta que existen diferentes procesos de conformación de piezas cerámicas, a continuación se mencionaran, de manera general, algunos de los métodos más utilizados para realizar esta actividad, a nivel industrial.

##### **3.1.1. Prensado uniaxial.**

La compactación unidireccional es el método más común para obtener una pieza conformada, a partir de la consolidación de los polvos cerámicos y posterior densificación de la misma a elevadas temperaturas (sinterización). En esta técnica de conformado se parte de la compactación de un polvo granular mediante su compresión dentro de una matriz rígida. La práctica extensiva de la compactación unidireccional se debe a que permite producir, de forma rápida y fácilmente automatizable, compactos con tolerancias muy ajustadas y características dimensionales y de forma controladas [1]. En la figura 3.1 se indican las diferentes etapas del prensado uniaxial.

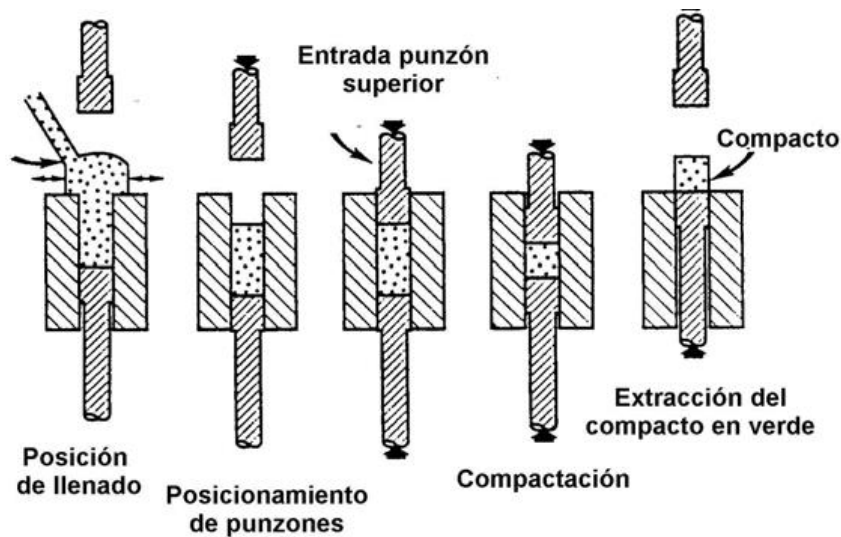


Figura 3. 1. Diferentes etapas del prensado uniaxial. [1]

### 3.1.2. Prensado isostático en frío (cip).

La compactación isostática en frío es una aplicación del teorema de Pascal según el cual cualquier presión aplicada, sobre un fluido, se transmite por igual en todas sus direcciones. Con la compactación isostática se reducen, de manera sustancial, los problemas de uniformidad que se generan comúnmente en el prensado unidireccional debidos, principalmente al rozamiento entre el polvo, las paredes de la matriz y los punzones. Superado este problema, se pueden compactar grandes volúmenes de polvo con relaciones altura/diámetro elevadas. También es posible la obtención de compactos con formas diversas, tanto como lo permita la fabricación del molde, ya que en la compactación isostática se mantiene la forma que el polvo adquiere en el llenado del molde. Al mismo tiempo, la compactación isostática es más eficiente que la unidireccional ya que propicia un mejor y mayor empaquetamiento de las partículas, obteniéndose densidades más elevadas de la pieza cerámica para una misma presión aplicada. [1]. En la figura 3.2 se muestra un esquema del equipo utilizado en el prensado isostático en frío.

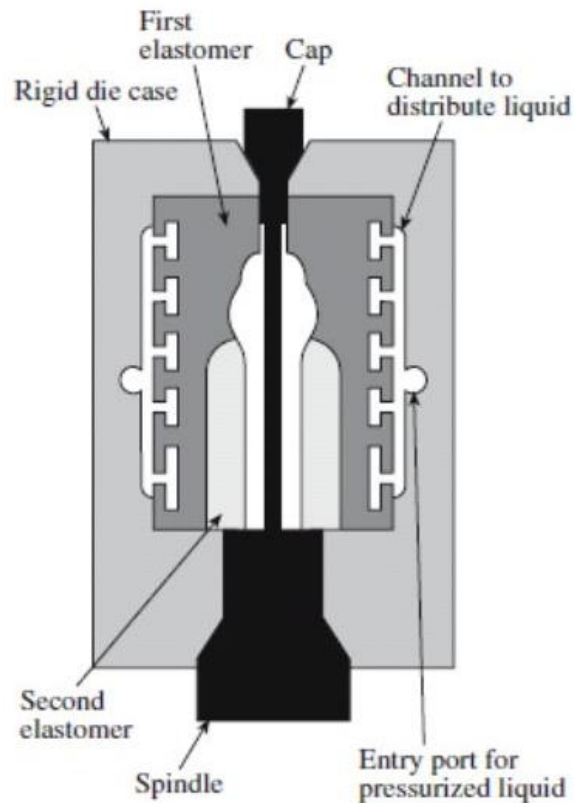


Figura 3. 2. Esquema de un equipo utilizado en prensado isostático. [1]

### 3.1.3. Prensado por extrusión.

Esta técnica de conformado se emplea en la fabricación de productos cerámicos de proceso en continuo. Básicamente, el proceso de extrusión consiste en forzar el paso, mediante la aplicación de una presión, de una pasta, conformada previamente y que contiene la materia prima del producto a obtener, con una consistencia plástica (elevada viscosidad) a través de una matriz. El producto que se obtiene presenta una sección transversal controlada que, posteriormente, se reduce a la longitud requerida para la pieza a obtener. Es un método de conformado continuo, muy efectivo y eficiente, en el que emplea un equipamiento simple. [2] En la figura 3.3 se ilustra el proceso de extrusión y se muestran, además, algunas piezas del equipo.

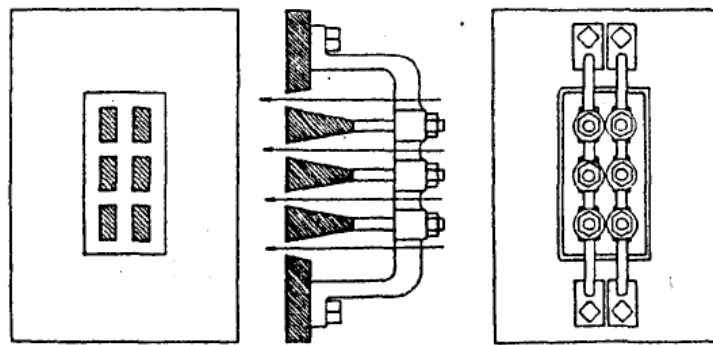
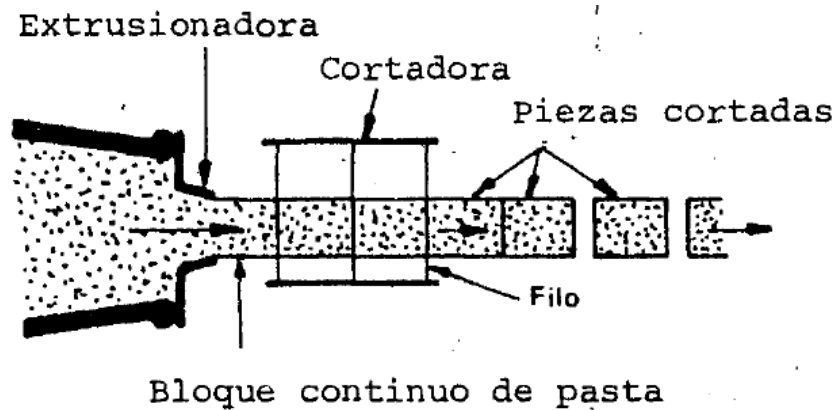


Figura 3. 3. Esquema del método de conformado por extrusión. [2]

### 3.1.4. El procesamiento coloidal.

El procesamiento coloidal de materiales cerámicos permite mejorar las propiedades finales de los productos, reduciendo el número y el tamaño de los defectos, además favorece la reproducibilidad del proceso. La técnica de colaje, otro nombre dado a este método de conformado, se ha venido utilizando en la industria dada su gran versatilidad, bajo costo y elevada reproducibilidad de las piezas obtenidas.

#### 3.1.4.1. Obtención de la suspensión coloidal.

En cualquier técnica de conformado, con base en suspensiones coloidales (barbotinas), se parte con la preparación de una suspensión estable y homogénea del polvo cerámico de interés suspendido en un solvente previamente definido, por lo que la etapa de molienda y mezclado de la materia prima es crítica para que las

partículas, resultantes de estos procesos, alcancen un equilibrio superficial. Además, se requiere alcanzar una elevada concentración en sólidos, evitando la floculación y sedimentación de los mismos, con el fin de reducir la cantidad de líquido (solvente) a eliminar durante el secado. Hay que garantizar una adecuada viscosidad de la barbotina para que ella fluya adecuadamente durante su vertimiento o inyección en moldes y/o cavidades dispuestos para el conformado de las piezas. Si la suspensión es estable, las fuerzas de repulsión impedirán la tendencia de las partículas a atraerse y flocular, y así evitar la presencia de aglomerados que finalmente terminen sedimentándose. Es precisamente esta característica la que le confiere al procesamiento coloidal la capacidad de reducir el número y tamaño de defectos y dar lugar a una microestructura más fina y uniforme.

Específicamente, en las técnicas de filtración o colaje, la consolidación se logra por filtración del líquido en un molde poroso. Tras la consolidación, la pieza en verde se somete a un ciclo térmico para favorecer su sinterización, proceso con el cual adquiere sus propiedades finales la pieza conformada [3].

#### **3.1.4.2. Método de filtración.**

De todas las técnicas de conformado, a partir de barbotinas, la más empleada y mejor conocida es la de colado en molde permeable (“slip casting”) (ver figura 3.7). Este proceso presenta ventajas comparativas con respecto a los métodos de prensado, extrusión y otros, ya que, además de propiciar una mayor homogeneidad microestructural, permite obtener piezas de simetría compleja y forma casi definitiva, reduciendo el mecanizado. Además, normalmente, se realiza en agua y no requiere grandes inversiones en equipamiento [3].

#### **3.1.4.3. Métodos de floculación/coagulación.**

En los procesos de colaje, normalmente, se parte de suspensiones de baja viscosidad en los que su fluidez podría afectar la homogeneidad de empaquetamiento de las partículas porque se pueden originar campos de flujo y de tensiones. Esto ha llevado a idear nuevos procesos en los que se produzca un

aumento de la viscosidad de la barbotina durante la consolidación, de forma que se reduzcan los posibles defectos asociados a la fluidez de la suspensión. En algunos casos, la viscosidad puede llegar a ser muy alta y dificultar el vaciado de la suspensión en los moldes, por lo que, frecuentemente, se utilizan compuestos que ayudan a mejorar la consistencia de la mezcla, favoreciendo el conformado de las piezas. Se dan casos en los cuales la fluidez de la suspensión es muy alta, debido a una concentración de sólidos muy baja, por lo cual es necesario agregar compuestos que aumenten la viscosidad de las mismas [4].

#### 3.1.4.3.1. Tipos de espesante

En algunas de las ocasiones se adicionan productos químicos como sales inorgánicas (carbonatos, fosfatos y silicatos de sodio) y/o aditivos orgánicos como sales de poliacrilatos de diferentes estructuras y peso moleculares. [5]

El poliacrilato de sodio es un polímero con múltiples aplicaciones gracias a que su característica principal es la capacidad de absorción de agua, de ahí a que pertenezca a la categoría de polímero súper absorbente, SAP (súper absorbente polymer) en inglés. El poliacrilato de sodio es una sal del ácido poliacrílico y el monómero por el que está formado responde a la fórmula  $\text{—CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Na})\text{—}$  (ver figura 3.4).

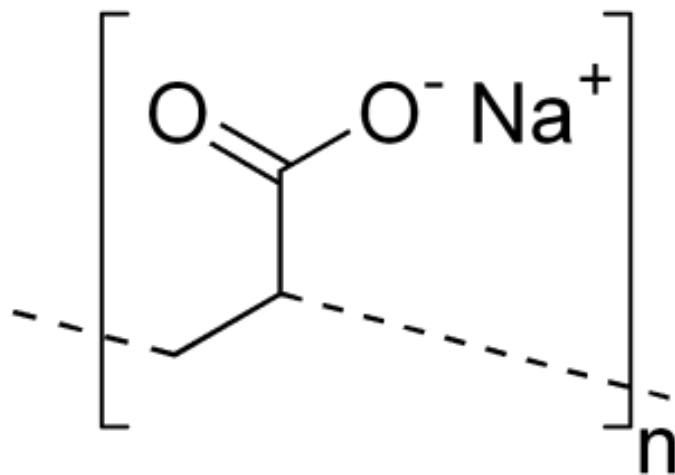


Figura 3. 4. Estructura molecular del Poliacrilato de Sodio. [5]

### **3.1.4.3.2. Los defloculantes.**

Los defloculantes son sustancias, que agregándose a la suspensión acuosa de polvos coloidales dispersos, disminuyen la viscosidad aparente y por lo tanto aumentan la fluidez de dicha suspensión. También se puede decir que estas sustancias impiden la floculación aumentando el potencial electromagnético y por consecuencia aumentando las fuerzas repulsivas entre las partículas.

Los defloculantes orgánicos más comunes son: derivados del ácido gálico (ácido trioxibenzóico) como los llamados taninos de los cuales se obtiene el tanato de sodio, derivados acrílicos como el poliacrilato de amonio (PAA), derivados del amoníaco como la etilamina y la polivinilamina, oxalato de sodio y oxalato de amonio y otros. [6]

#### **3.4.3.2.1. Poliacrilato de amonio. (PAA)**

El poliacrilato de amonio (PAA-NH<sub>4</sub>), es un polielectrólito formado a partir de la reacción de neutralización del ácido poliacrílico con hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub> OH). Por el hecho de que los grupos carboxílicos (COOH) sufren disociación en medio acuoso dando origen a los grupos carboxilato (COO<sup>-</sup>) (como se puede ver en la figura 3.5, siendo clasificado como polielectrólito aniónico. Este aditivo absorbe en la superficie de las partículas y genera interacciones repulsivas por efectos electrostáticos y estéricos. [7]

### **3.1.4.3.3. Tipos de ligantes.**

Los ligantes pueden ser de tipo coloidal; reciben este nombre pues son partículas de gran poder floculante y ligante además de contener baja cantidad de álcalis. Los ligantes de tipo molecular son en su mayoría polímeros con moléculas capaces de adsorber partículas en las superficies y unir las a la estructura.

En la Tabla 3.1 se relacionan algunos tipos de ligantes, con su naturaleza, origen y algunos ejemplos:

Tabla 3. 1. Ejemplos de tipos de aditivo.

NOMBRE	TIPO	NATURALEZA / ORIGEN	EJEMPLOS
Gomas naturales	molecular	orgánico	Xantato, goma arábica
Celulosas	coloidal	orgánico	Carboximetilcelulosa
Polisacáridos	molecular	orgánico	Dextrina, starch
Alcoholes polimerizados	molecular	orgánico	PVA
Silicatos solubles	molecular	inorgánico	Silicato de sodio
Resinas acrílicas	molecular	orgánico	Polimetil metacrilato
Ceras	molecular	orgánico	parafina
Resinas fenolicas	molecular	orgánico	baquelita
Silicatos orgánicos	molecular	inorgánico	Etil silicato
Grasos	----	orgánico	Aceite de soya, de lino y de nuez
Glicoles	molecular	orgánico	polietilenglicol

Del mismo modo pueden ser utilizados polímeros vinílicos como ligantes, teniendo en cuenta la estructura que estos presentan.

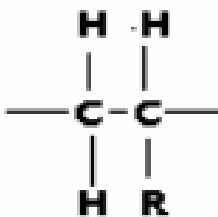


Figura 3. 5. Estructura molecular básica de un polímero vinílico

En la Tabla 3.2, R corresponde a un grupo radical que puede ser sustituido por cualquier otro compuesto y dependiendo de esas sustituciones que se le han dan



los nombres y los usos a los polímeros vinílicos en industrias textiles, de pinturas y cerámicos. [8]

Tabla 3. 2. Sustitutos del grupo R en polímeros vinílicos

Nombre	Grupo sustituto del R	Funcionalidad	Solubilidad
Polivinil alcohol	-OH	NO IONICO	En líquidos polares
Poliacrilamida	-CONH2	NO IONICO	Líquidos polares
Polimetil metacrilato	-COOCH3	NO IONICO	Líquidos no polares
Polivinil butiral		NO IONICO	Líquidos no polares

#### 3.1.4.3.4. Alcohol Polivinílico (PVA).

El PVA de alto peso molecular es usado en aplicaciones que requieren altas viscosidades, altos esfuerzos de tensión y reducida sensibilidad al agua. De otro lado, el PVA de bajo peso molecular incrementa la solubilidad en agua, y mejora la flexibilidad. La adición de mucho aditivo, puede proporcionar un efecto de deficientes esfuerzos mecánicos. El efecto del PVA y en general de cualquier aditivo en el flujo del material, en procesos cerámicos no está solo relacionado con el tipo de aditivo, sino también con la carga de los sólidos y la cantidad de aditivo utilizada [9].

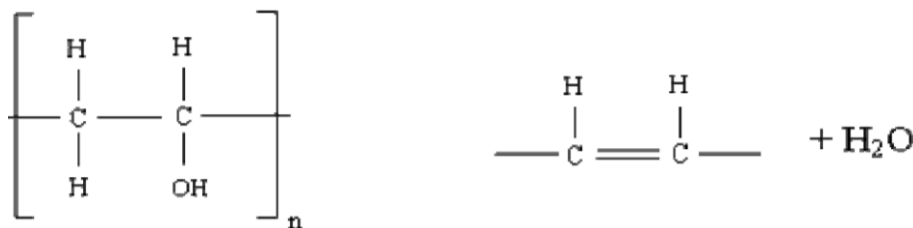


Figura 3. 6. Esquema de un polivinil alcohol

En la figura 3.7 se muestran los pasos del procesamiento coloidal, desde la preparación de los materiales, hasta la obtención de la pieza final.

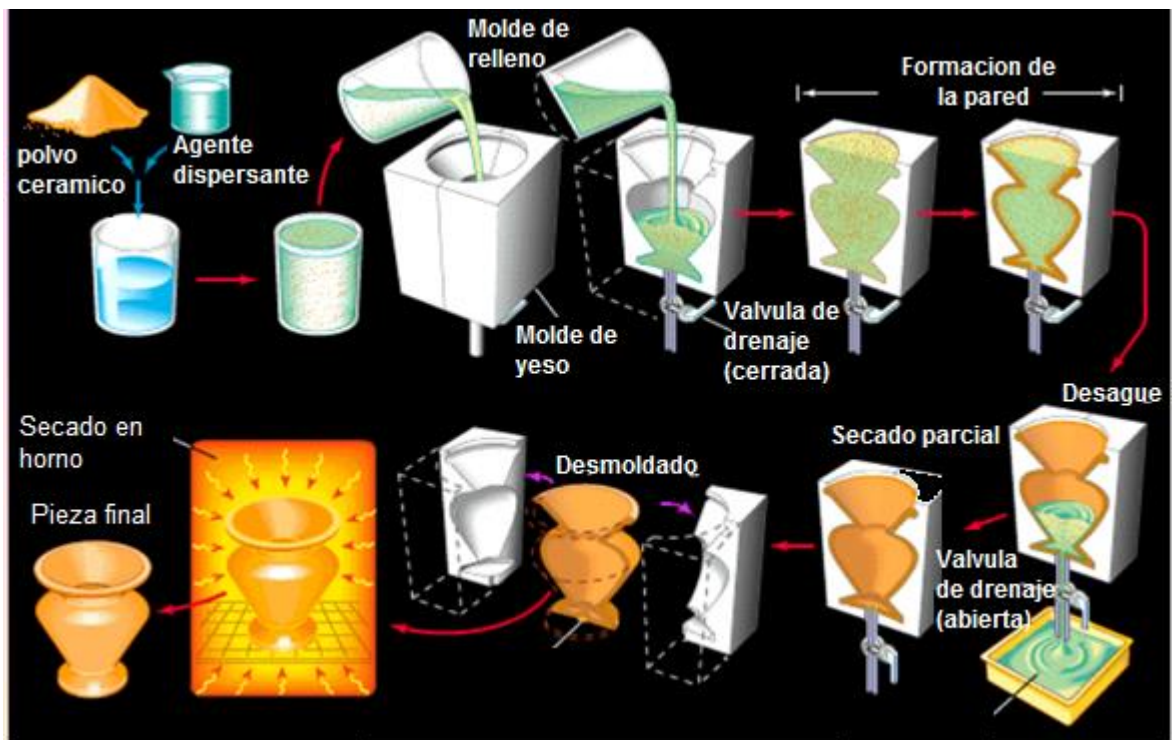


Figura 3. 7. Esquema que ilustra la conformación de piezas cerámicas por el método coloidal. [10]

### 3.2. CONFORMACIÓN DE LA BARBOTINA USANDO POLVOS DEL MATERIAL ZTO SINTETIZADO.

En el presente trabajo, para la obtención de la barbotina, se emplearon polvos cerámicos de ZTO sintetizados por el método Pechini y tratados térmicamente a 900°C, previamente macerados en un mortero de ágata para disminuir el tamaño de las partículas y romper los agregados y aglomerados que pudieran existir en el polvo. Posteriormente, los polvos cerámicos fueron mezclados con agua destilada, agregándolos lentamente para evitar su floculación y posterior sedimentación, garantizando la formación de la suspensión coloidal con la viscosidad requerida.

Las cantidades de polvos de ZTO y agua requeridas para conformar una solución estable se calcularon utilizando la Ec. 3.1 [10], cálculos que dieron como resultado la posibilidad de utilizar un 70,44% de concentración de sólidos en la misma. Se procedió a agregar en cantidades pequeñas los polvos cerámicos de estanato de

cinc agitando constantemente hasta obtener una suspensión con una viscosidad adecuada procediendo a vaciarla al molde. Es necesario resaltar que en la conformación de la barbotina, no se utilizó ningún tipo de defloculante, ya que no se presentó floculación ni sedimentación en la misma.

$$\frac{1}{\rho_m} = \frac{[ZTO]}{\rho_{ZTO}} + \frac{[H_2O]}{\rho_{H_2O}} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

$\rho_m = 2.1 \text{ g/cm}^3$ , densidad teórica de la barbotina (valor experimental referenciada en la literatura científica).

$[ZTO]$  = Concentración de estannato de cinc.

$\rho_{ZTO} = 3.9 \text{ g/cm}^3$ , densidad del estannato de cinc.

$\rho_{H_2O}$ : densidad del agua

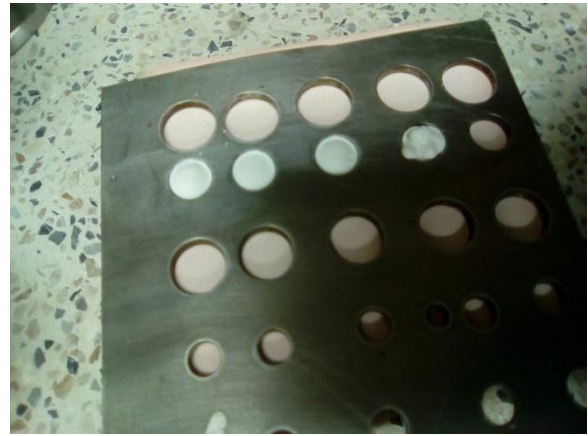
$[ZTO]$  y  $[H_2O]$ : concentraciones de polvos de ZTO y agua, respectivamente.

### **3.2.1. Obtención de la pieza en verde.**

Después de obtener la barbotina estable, con la viscosidad deseada, se vació en un molde de acero inoxidable que se depositó sobre un bloque de yeso escayola. Las piezas húmedas se dejaron secar durante 24 horas en el molde para filtrar la mayor cantidad de agua que ellas contenían. Transcurrido este tiempo, las piezas se desmoldaron y se colocaron en el interior de un desecador, durante 1 día, para continuar el proceso de eliminación del exceso de humedad de las mismas. En la figura 3.9 se muestran diferentes etapas del proceso coloidal, utilizado en este trabajo, para obtener las piezas cerámicas en verde de los polvos de ZTO.



(a)



(b)



(c)

Figura 3. 8. Fotografías de diferentes etapas del proceso colodal utilizado en este trabajo para obtener las piezas de ZTO: (a) obtención de la barbotina, (b) piezas en el molde y (c) piezas desmoldadas sobre el bloque de yeso.

### 3.2.2. Sinterización de la pieza.

Con el fin de obtener piezas manipulables y con cierta rigidez microestructural, para estudiar su capacidad sensora de gases, se procedió a sinterizar las piezas en verde obtenidas anteriormente por el método de colado.

La sinterización es un proceso térmico que produce un aumento en la cohesión entre las partículas, formando una estructura sólida coherente a través de fenómenos de transporte de masa; procesos que suceden, en gran parte a escala atómica, debido a que la energía térmica favorece la difusión de masa en el sistema.

Las uniones sólidas que se forman entre las partículas mejoran muchas propiedades que presenta el sistema particulado con respecto a las partículas simplemente compactadas, entre ellas se encuentran: la resistencia, ductilidad, resistencia a la corrosión y conductividad, entre otras, del material. Esencialmente es un proceso de microsoldadura de partículas [1]

Para llevar a cabo este proceso de sinterización, unión de las partículas a través de “cuellos” sólidos, es necesario someter a los polvos compactados o simplemente confinados en un molde, a un calentamiento por debajo de su punto de fusión (entre 70% y 80% de este valor). La fuerza conductora de la sinterización es propiciada por la disminución de la energía superficial de las partículas ocasionada por la reducción del área superficial. Durante la sinterización del polvo compactado se presentan dos procesos que compiten. Por un lado está el que favorece la densificación de la pieza, acompañado de contracción de la pieza por acercamiento de los “centros” de las partículas, y de otro lado el que, aunque se presenta crecimiento del “cuello” entre las partículas, no ocasiona acercamiento de las mismas y no favorece la densificación (o sea que no hay contracción de la pieza) al que se le denomina “coarsening”. Dependiendo de la funcionalidad que se le vaya a dar a la pieza sinterizada se debe favorecer un proceso u otro; por ejemplo, para dispositivos electrónicos se requiere una alta densificación mientras que para las membranas cerámicas de selección (filtros) se debe privilegiar el “coarsening”.

#### **3.2.2.1. Programa de sinterización.**

En este trabajo, la sinterización de las piezas cerámicas se realizó en el horno Carbolite RHF 1600 sometiendo las piezas conformadas con polvos de ZTO, en verde, a tratamientos térmicos de 1200 y 1400°C, durante 2 horas, con un tiempo de residencia de 1 hora a 400°C para eliminar la fase orgánica que pudiera existir aún en la pieza; este proceso se realizó a una velocidad de calentamiento 3 °C/min para favorecer la densificación. En la figura 3.9 se muestran las piezas que contienen los polvos de ZTO obtenidas después del proceso de sinterización.



Figura 3. 9 Piezas cerámicas sinterizadas que contienen los polvos de ZTO.

### 3.2.3. Caracterización estructural de las piezas sinterizadas.

Para tener información sobre la cohesión de la pieza sinterizada (pastilla), se realizaron pruebas de absorción de agua, para determinar su porosidad, y densidad aparente a partir de medidas de las dimensiones de las pastillas y el peso en húmedo y en seco de las piezas. Para el cálculo de volumen, densidad del cuerpo y porosidad aparente de la pieza cerámica sinterizada se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$D_c = \frac{P_s}{P_h - P_i} \rho \quad (\text{Ec. 3. 2})$$

$$PA = \frac{P_h - P_s}{P_h - P_i} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

$$V = \pi r^2 h \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Donde  $D_c$  representa densidad del cuerpo,  $\rho$  es la densidad del agua,  $P_s$  es el peso seco de la pieza,  $P_h$  representa el peso húmedo,  $P_i$  hace referencia al peso inmerso en agua,  $r$  el radio de la pieza y  $h$  su altura.

En las tablas 3.3 y 3.4 se indican los valores de las dimensiones de las piezas sinterizadas a 1200 °C y 1400 °C respectivamente.

Tabla 3. 3. Dimensiones de las piezas cerámicas sinterizadas a 1200°C.

	Diámetro D (cm)	Radio r (cm)	Altura h (cm)	Volumen V (cm <sup>3</sup> )
1	0,4125	0,19	0,1980	0,1059
2	0,872	0,436	0,215	0,1283

Tabla 3. 4. Dimensiones de las piezas cerámicas sinterizadas a 1400°C

	Diámetro D (cm)	Radio r (cm)	Altura h (cm)	Volumen V (cm <sup>3</sup> )
3	0,847	0,4235	0,258	0,1450
4	0,866	0,433	0,252	0,1484

En las tablas 3.5 y 3.6 se indican los valores obtenidos de los parámetros de interés de las piezas sinterizadas (pastillas) a 1200 y 1400 °C.

Tabla 3. 5. Parámetros de interés piezas cerámicas sinterizadas a 1200°C

	Peso seco Ps (g)	Peso húmedo Ph (g)	Peso Inmerso Pi (g)	Absorción de agua AA (%)	Porosidad aparente PA (%)	Densidad del cuerpo DC(g/cm <sup>3</sup> )
1	0,3898	0,4439	0,3074	11,31	33,04	2,92
2	0,4927	0,5511	0,4098	11,85	41,33	3,49

Tabla 3. 6. Parámetros de interés piezas cerámicas sinterizadas a 1400°C.

	Peso seco Ps (g)	Peso húmedo Ph (g)	Peso Inmerso Pi (g)	Absorción de agua AA (%)	Porosidad aparente PA (%)	Densidad del cuerpo DC(g/cm <sup>3</sup> )
3	0,5354	0,5959	0,4098	11,30	32,24	2,88
4	0,5374	0,5946	0,4098	10,64	30,95	2,91

En la tabla 3.7 se comparan los valores obtenidos de los parámetros de interés de las muestras sinterizadas a 1200 y 1400 °C.

Tabla 3. 7. Comparación de las características de las piezas sinterizadas a 1200 y 1400 °C.

	Pastilla sinterizada a 1200°C		Pastilla sinterizada a 1400°C	
	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2
Densidad del cuerpo (g/cm <sup>3</sup> )	2,92	2,94	2,88	2,91
Absorción de agua (%)	11,31	11,85	11,30	10,64
Porosidad aparente (%)	33,04	41,33	32,24	30,95

Como se observa los valores obtenidos de las dimensiones de las piezas sinterizadas (tablas 3.3 y 3.4), se obtuvieron piezas con un tamaño cercano, lo cual se evidencia, por ejemplo, en su volumen: entre 0,10 y 0,15 cm<sup>3</sup>.

Por otro lado, los otros tres parámetros calculados: porosidad aparente, absorción de agua y densidad del cuerpo (tabla 3.7), presentaron valores cercanos para cada pieza sinterizada, independiente de la temperatura. Sin embargo, las pastillas sinterizadas a 1200°C presentaron mayor porosidad y mayor absorción de agua, lo cual favorecería la interacción de los gases con las piezas de ZTO y por lo tanto el proceso de sensado. El sinterizar las piezas a 1200 y no a 1400 °C representa un menor costo energético, condición favorable desde el punto de vista ingenieril. Para los análisis posteriores, realizados en este trabajo de grado, se utilizó la muestra sinterizada a 1200 °C.

#### **3.2.4. Caracterización microestructural de las piezas sinterizadas.**

Las piezas de ZTO, conformadas por el método coloidal y posteriormente sinterizadas, se caracterizaron micro-estructuralmente haciendo uso de la microscopía electrónica de barrido (MEB). Para ello se utilizó el microscopio electrónico JEOL JSM-6490LV, con sonda de Energías Dispersivas de Rayos X (EDS) Oxford Instruments INCA Penta FETx3, de la Universidad del Valle. Esta técnica permite un análisis superficial de la muestra a través del enfoque sobre ella



de un fino haz de electrones acelerados con energías desde 0.1kV hasta 30kV, lo que permite obtener información morfológica, topográfica y composicional de las muestras, produciendo imágenes de alta resolución.

El haz de electrones se desplaza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido que obedece a una trayectoria de líneas paralelas. La interacción del haz de electrones con la muestra produce diversas señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, emisión de rayos X, etc.), que son recogidas por distintos detectores, y las cuales permiten la observación, caracterización y microanálisis superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos [11].

La figura 3.10 muestra características superficiales de la muestra sinterizada de polvos de ZTO, a 1200 °C. En ella es evidente un graneado fino, con un tamaño de grano de ~ 500nm, muy uniforme y con porosidad remanente, como lo indicaron los datos de la tabla 3.5.

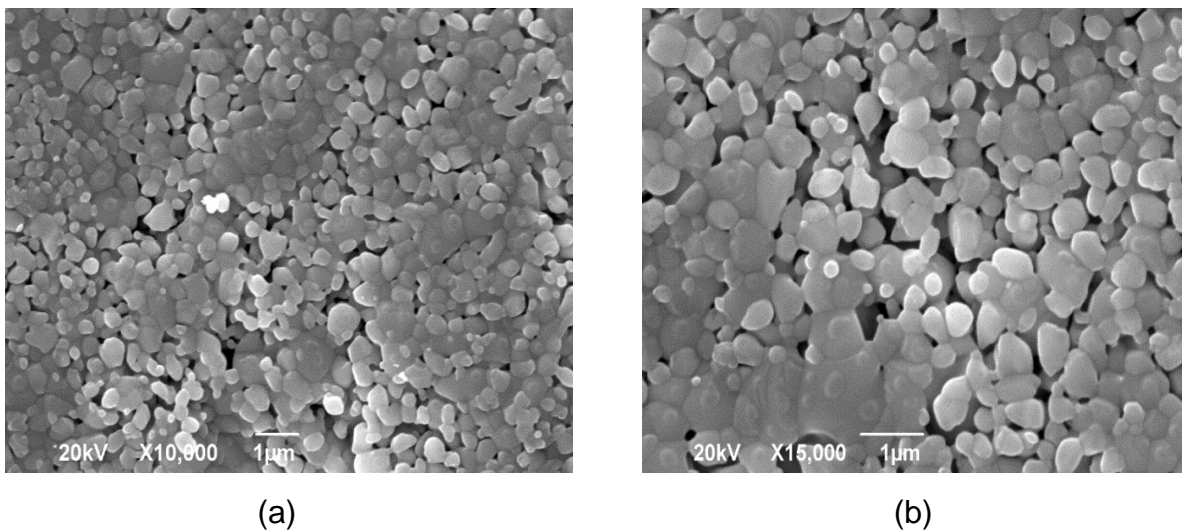
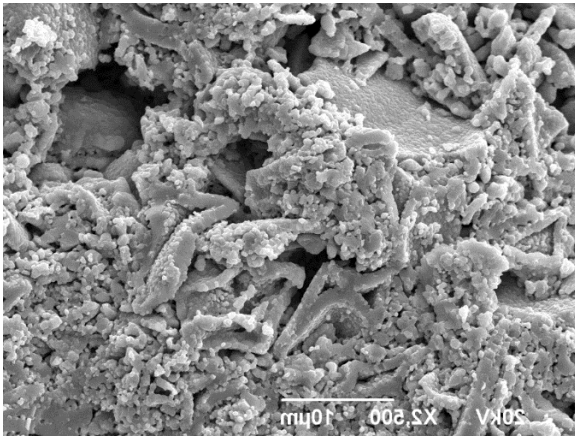
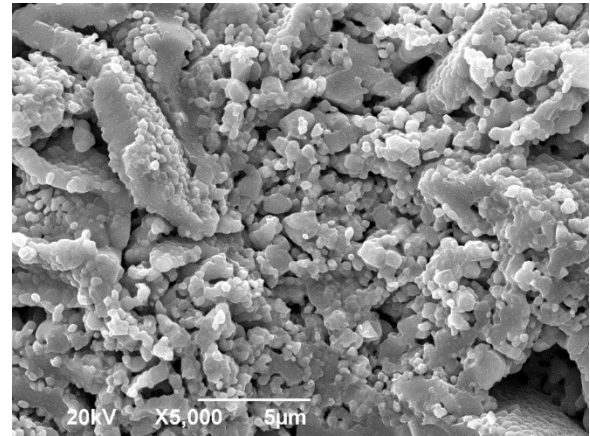


Figura 3. 10. Fotografías tomadas con SEM de la superficie de una pieza cerámica sinterizada a 1200°C de polvos de ZTO, (a) X10000, (b) X15000.

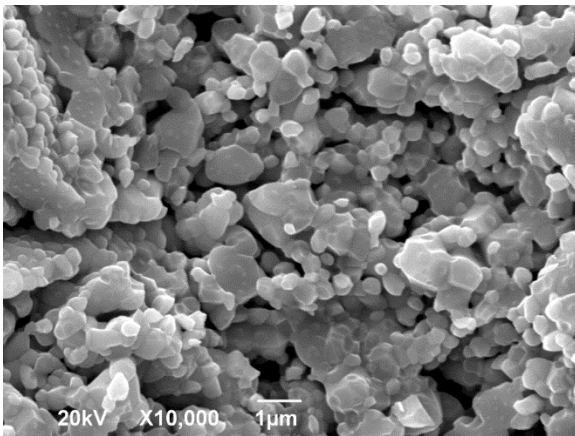
En la figura 3.11 se observa la parte interna de la pieza cerámica sinterizada a 1200 °C después de “fracturarla en fresco”. Esto permitió obtener información de cómo se conformó la pieza transversalmente. Se reitera el graneado fino y homogéneo, observado en la figura 3.11, pero es más evidente la porosidad interna.



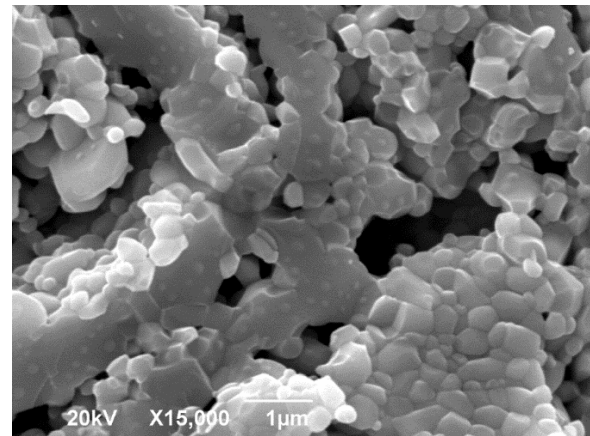
(a)



(b)



(c)

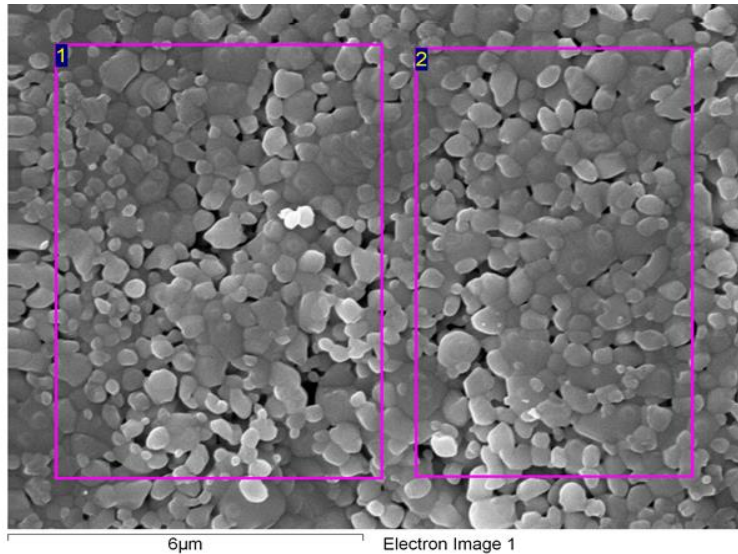


(d)

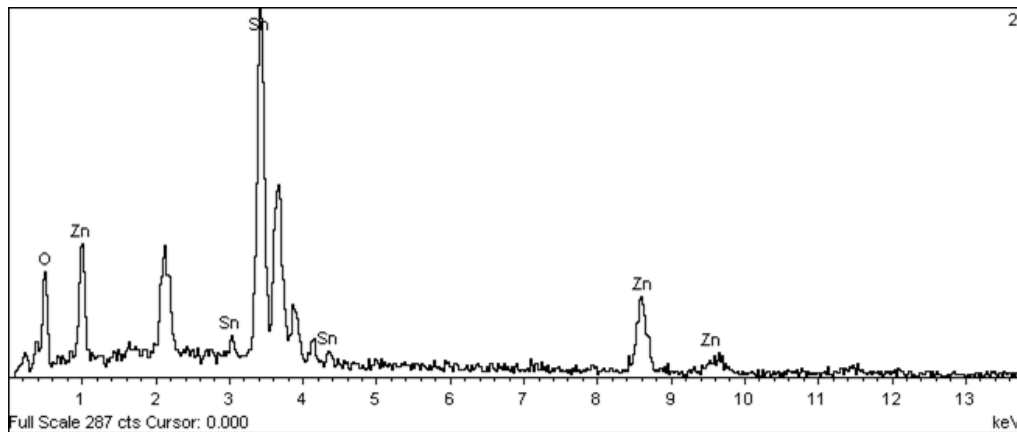
Figura 3. 11 Fotografías tomadas con SEM de la sección transversal de una pieza cerámica sinterizada a 1200°C, conformada con polvos de ZTO, después de realizarle “fractura en fresco”: (a) x 2.500, (b) X 5000, (c) x 10.000 y (d) x 15.000.

Adicionalmente, a estas muestras, se les realizó análisis químico elemental utilizando la micro-sonda que tenía el equipo de microscopía electrónica. El análisis químico, con la microsonda, se realiza midiendo la distribución de la energía e intensidad de la señal de rayos X generada por el haz de electrones. De esta manera se puede identificar la presencia de algún elemento en particular en la muestra observada y el porcentaje equivalente del mismo dentro de la muestra, teniendo en cuenta su energía de radiación de rayos x y su intensidad [12].

En la figura 3.12 se indican los resultados del análisis químico elemental que se realizó con la microsonda. Observando el espectro EDS (figura 3.12 (b)), éste indica la presencia de Zn, Sn y O como únicos elementos presentes en la muestra.



(a)



(b)

Figura 3. 12 (a) Zonas de la superficie donde se realizó el análisis químico elemental y (b) el espectro de EDS obtenido para la pieza sinterizada a 1200 °C conformada con polvos de ZTO.

En la tabla 3.8 se indican los valores porcentuales de los elementos, lo que permite conocer sobre su composición.

Tabla 3. 8. Composición porcentual de los elementos presentes en la sección superficial de una pieza cerámica sinterizada a 1200 °C, conformada con polvos de ZTO.

	Elemento presente			
Porcentaje	O	Zn	Sn	ZTO
Del	26.27	23.35	50.38	100.00
elemento	25.83	21.73	52.43	100.00

Tomando como referencia los porcentajes teóricos de cada elemento presente en el  $ZnSnO_3$ , considerando la estequiometría del óxido, se debería tener la siguiente composición: O = 20,68%, Zn = 28,17%, Sn = 51.15%. Comparando estos datos con los obtenidos del análisis EDS (tabla 3.8), se evidencia una variación en la proporción de presencia de los elementos en el material. Esta diferencia pudo ser ocasionada por la presencia de vacancias en el material, de oxígeno y/o de los cationes, y/o a la presencia de una segunda fase, el  $Zn_2SnO_4$ , como lo indicaron los resultados de DRX (figura 2.10).

### **3.3. SENSADO DE GASES EMPLEANDO PIEZAS CERMICAS SINTERIZADAS DEL MATERIAL ZTO.**

Para comprender el funcionamiento de un sensor de gases es necesario conocer sus características más importantes, entre ellas las del material activo que se va a utilizar y los parámetros que varían cuando él entra en contacto con la atmosfera donde se encuentra el gas de interés.

#### **3.3.1. Aspectos generales de los sensores de gases.**

Los sensores son dispositivos que convierten parámetros físicos o químicos en señales eléctricas convenientes para activar una alarma o un medio de control, por ejemplo. Esta señal puede registrarse de diferente manera, como cambios de resistencia – función de trabajo - capacitancia del material, entre otras, y puede ser de naturaleza mecánica, térmica, electromagnética o química. El sensor o material

activo forma parte de todo un sistema diseñado para detectar algunos gases, en particular. La señal es generada en el sensor, debido a la perturbación de uno de sus parámetros eléctricos por la presencia del gas de interés, y esta es adecuada para la medición, tal como lo indica Göpel et al [13]. En el sistema sensor se incorpora algún tipo de procesador de señal, analógico o digital, que permita el manejo y control de la misma (figura 3.13). El sensor o material activo está incluido en este sistema sensor y es el que suministra la señal relacionada con la información medida. La figura 3.14 ilustra las partes más importantes de un sistema sensor.

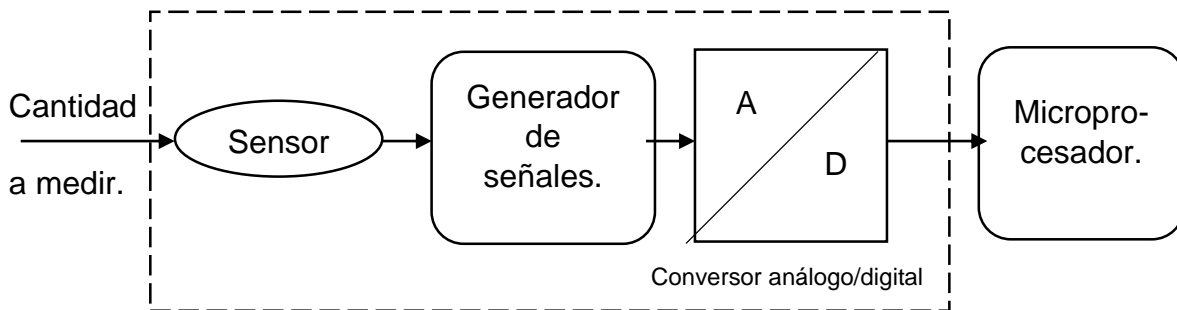


Figura 3. 13. Diagrama de bloques de un sistema sensor. [14]

### 3.3.2. Parámetros importantes de los sensores de gases.

Los requisitos básicos que debería cumplir un sensor, según su principio de funcionamiento y la construcción del sensor, son: alta sensibilidad, linealidad de la señal, alta precisión, ausencia de histéresis, alta reproducibilidad, buena tasa de respuesta, selectividad, amplio rango de medida, amplio rango de temperaturas para su funcionamiento, estabilidad frente a perturbaciones, inmunidad al ruido, posibilidad de corrección fácil (calibración sencilla), alta fiabilidad, larga duración de funcionamiento (durabilidad), resistencia al envejecimiento, resistencia a las influencias ambientales (calor, vibraciones, ácidos, álcalis, gas, agua, polvo), etc. Más específicamente:

**1- Sensibilidad:** es la capacidad de respuesta del material a una cantidad de sustancia adsorbida sobre él.

**2- Selectividad:** Capacidad que presenta el material para discernir entre diferentes sustancias capaces de reaccionar o adsorberse sobre él de forma similar.

**3- Tiempo de respuesta:** frente a la adsorción del gas, el tiempo de reacción del sensor.

**4- Reproducibilidad:** garantizar la misma respuesta cuando se opera en condiciones similares de detección.

**5- Estabilidad:** característica del material que da información sobre los cambios que sus propiedades pueden experimentar debido a la adsorción o reacción de los gases [15].

### 3.3.3. Tipos de sensores.

Hay dos tipos básicos de sensores: activo y pasivo. El sensor activo convierte una forma de energía directamente en otra sin necesidad de una fuente externa de energía o excitación (figura 3.14 (a)). Así, por ejemplo, la energía involucrada en la adsorción de una molécula de gas se convierte en energía eléctrica que se manifiesta en el cambio de la resistencia eléctrica del material. El sensor pasivo no puede convertir directamente la energía sino que se controla la energía o la excitación desde otra fuente (figura 3.14 (b)).

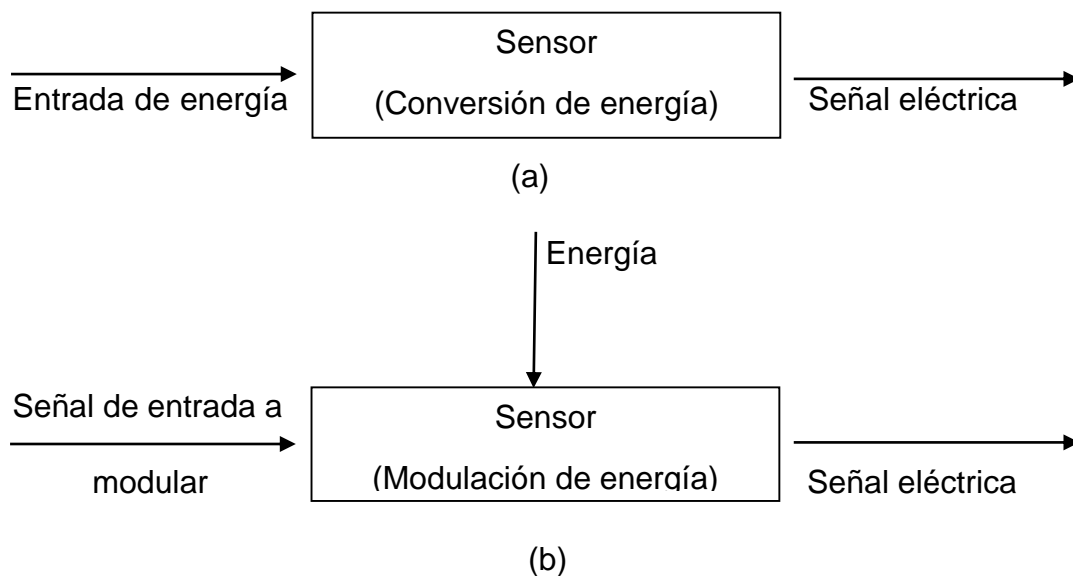


Figura 3. 14. Diagrama de flujo de que describe el funcionamiento de un sensor: (a) activo y (b) pasivo. [14]

Desde el punto de vista de los materiales utilizados como material activo, los sensores se pueden dividir en los siguientes grupos:

- 1) Según la naturaleza del material utilizado: metal, cerámica, polímero compuesto.
- 2) De acuerdo con las propiedades físicas del material: conductor, semiconductor, dieléctrico y magnético.
- 3) De acuerdo con la estructura cristalina del material: monocristal, policristal y amorfo.

Los sensores también se pueden clasificar teniendo en cuenta la tecnología de su fabricación en: sensores integrados, sensores de película fina, sensores de película gruesa y sensores cerámicos. El uso de tecnologías cerámicas y de película gruesa se justifica porque son metodologías muy bien estructuradas y consolidadas que facilitan el desarrollo y fabricación de los dispositivos, así como una buena estabilidad de los parámetros del sensor. [14]

#### **3.3.3.1. Sensores cerámicos.**

Debido al desarrollo de la tecnología de materiales, una serie de materiales no metálicos se comenzaron a utilizar en la fabricación de diferentes sensores, permitiendo el estudio práctico de sus propiedades, tales como resistencia a la temperatura, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, etc. Los materiales cerámicos que presentan propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, térmicas y mecánicas se pueden emplear en procesos a alta temperatura y en ambientes agresivos debido a su resistencia a la temperatura y a la influencia ambiental. Otras ventajas que tiene el utilizar los materiales cerámicos están relacionadas con los procesos relativamente simples para obtenerlos, tal como se ilustra al comienzo de este capítulo, y su bajo costo; esto se refleja en que este tipo de sensores son relativamente baratos. [14]

#### **3.3.3.2. Sensores de SnO<sub>2</sub>.**

Los materiales más utilizados como película sensible, en los microsensores de gas tipo semiconductor, son el SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> debido a sus adecuadas propiedades físico-

químicas para la detección de gases. Por ejemplo, tienen una alta reactividad a temperaturas relativamente bajas debido a la facilidad de adsorción de oxígeno, sobre su superficie, a causa de la no estequiometría del SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>. El óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) es el material más empleado en la fabricación de sensores para detección de gases reductores. Se fabrican, principalmente, en forma de película gruesa y rara vez en forma de gránulos.

Los sensores de SnO<sub>2</sub> son sensores de gas tipo semiconductor que consisten, básicamente, de una película de óxido semiconductor depositada sobre un sustrato (Figura 3.15). La película es estimulada térmicamente debido a que, para poder funcionar eficientemente, ésta debe estar a una temperatura comprendida entre los 200 y 450 °C.

El funcionamiento de estos sensores se basa, fundamentalmente, en un cambio de su conductividad, o un parámetro eléctrico, cuando se encuentra en presencia de determinados gases. La reacción del gas, en la superficie del semiconductor, produce un cambio en la resistencia eléctrica del dispositivo [16].

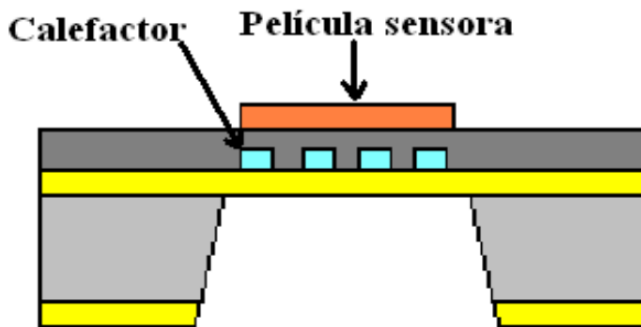


Figura 3. 15. Esquema de un sensor de gas tipo semiconductor. [16]

Se han diseñado y construido sensores para diversos gases como: propano [17], glucosa [18], hidrogeno [18], monóxido de carbono [19] y otros más, presentando buena sensibilidad y selectividad a este tipo de gases. Sus propiedades sensoras pueden ser mejoradas con el dopaje del material [17] [20], proceso que puede modificar las características eléctricas del sólido, así como su morfología y tamaño de partícula, lo que propicia que el material presente cambios en sus variables de desempeño [17].



### **3.3.3.3. Sensores con materiales activos del tipo $M\text{SnO}_3$ (M: Ba, Zn Ca).**

Los estannatos metálicos han recibido mucha atención en los últimos años como componentes de dispositivos dieléctricos para condensadores térmicamente estables y en sensores multifuncionales de temperatura, humedad y de gas, así como en procesos de fotocatalisis. [21] Los estannatos tipo  $M\text{SnO}_3$  (M: Ba, Zn Ca), perovskitas  $\text{ABO}_3$  que contienen tierras raras pueden ser consideradas materiales estratégicos debido a sus interesantes propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas, catalíticas de transporte y muchas otras. [22]

### **3.3.3.4. Sensores con base en ZTO.**

Como ya se indicó, el estannato de cinc o el óxido de cinc-estaño (ZTO) es una clase de óxidos ternarios que presentan propiedades estables en condiciones extremas, una mayor movilidad electrónica en comparación con sus contrapartes binarias y propiedades ópticas interesantes [23].

Moon et al. [24] reportaron la detección selectiva de gas  $\text{CO}$ , de una mezcla de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ , utilizando  $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$  nanocompuestos. La adición de 1% molar de  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  al  $\text{SnO}_2$ , dopado con  $\text{CuO}$ , mejoró la sensibilidad del material activo al  $\text{CO}$ , a baja temperatura ( $270\text{ }^\circ\text{C}$ ), y la sensibilidad al  $\text{H}_2$  a alta temperatura ( $340\text{ }^\circ\text{C}$ ), propiciando una alta selectividad al  $\text{CO}$  entre  $150$  y  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .

Por otro lado, estructuras porosas de estannato de cinc, sintetizadas con éxito, se emplearon para la detección de gases [25]. Cuando los sensores  $\text{ZnSnO}_3$  se expusieron al aire, el  $\text{O}_2$  adsorbido sobre la superficie del material fue detectado; debido a su fuerte electronegatividad, las moléculas de oxígeno adsorbidas atrapan electrones de la banda de conducción de  $\text{ZnSnO}_3$ , aumentando así la resistividad del elemento sensor.

Sobre la base de estos resultados prometedores de los óxidos de estaño y cinc, y dado el buen comportamiento del  $\text{SnO}_2$  y del  $\text{ZnO}$  como sensores de gases, se espera que soluciones sólidas de los cationes de estaño y cinc, así como los nuevos compuestos, resultado de su mezcla, permitan obtener dispositivos con buena

funcionalidad. En esta dirección, ya se han fabricado y evaluado películas delgadas de ZnO y ZTO en aplicaciones para detección de CO [26].

### 3.3.4. Descripción del equipo utilizado para determinar la capacidad sensora de gases de los materiales.

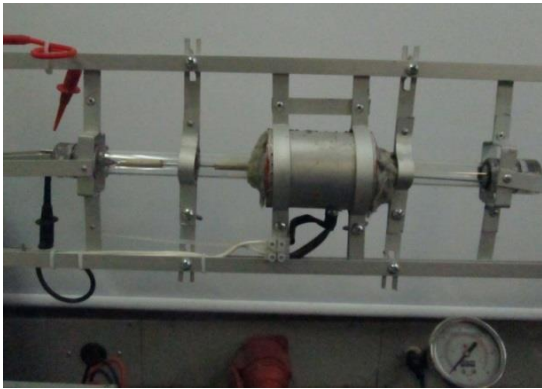
El equipo utilizado para realizar estos ensayos fue diseñado e implementado al interior del grupo CYTEMAC de la Universidad del Cauca [27]. Este sistema cuenta con un equipo AGILENT 34401<sup>a</sup>, multímetro que permite medir parámetros electrofísicos como: resistencia, voltaje, corriente y frecuencia, cuyos valores pueden ser adquiridos por un computador portátil ya que cuenta con los puertos de comunicación GIP y RS232. Este multímetro tiene la capacidad de medir resistencia hasta de 120 mega-ohmios (M $\Omega$ ), lo que lo hace adecuado para obtener y registrar los valores de este parámetro que generalmente es el que se evalúa en las pruebas de sensado de gases por parte de un material. En la figura 3.16 se indica un esquema del sistema utilizado para registrar el sensado de gases por parte de un cierto material activo, en el presente caso por piezas sinterizadas de ZTO.



Figura 3. 16. Esquema del funcionamiento del equipo empleado para determinar la capacidad sensora de gases de un material. [27]

El sistema también cuenta con una cámara de ensayo (figura 3.17(a)), en donde se coloca la muestra sólida a estudiar, y que permite el control de las variables de interés: temperatura y presión, principalmente. El porta muestra (figura 3.17 (b)), que se encuentra dentro de esta cámara y donde se coloca el material activo, está constituido por una base cilíndrica metálica adecuada para permitir el paso de los terminales (contactos metálicos). Además, posee un tornillo milimétrico el cual permite ajustar a la medida la apertura de la pequeña prensa o agarradera que sujeta a la muestra. La agarradera, que se encuentra en un extremo del porta

muestra (figura 3.17(b)), está constituida por una pieza de aluminio, la cual le proporciona una base o soporte a la muestra, y dos varillas de acero que se ubican dentro de un tubo de alúmina, que actúa como aislamiento eléctrico y térmico, y que permite mantenerlas separada



(a)



(b)



(c)

Figura 3. 17. (a) la cámara de ensayo, (b) el portamuestra y (c) el montaje del equipo empleado para estudiar el sensado de gases por parte de un material.

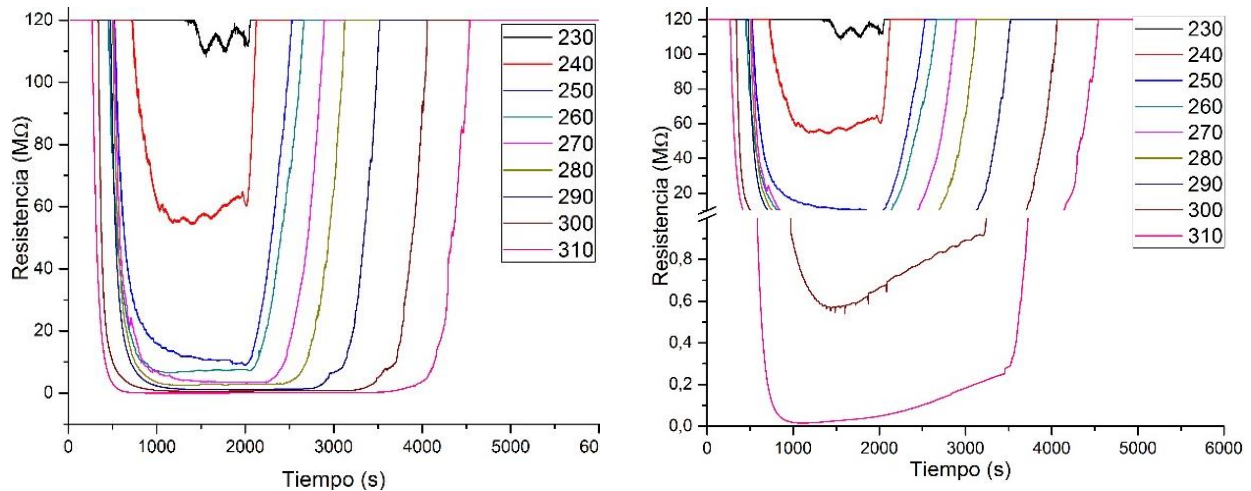
#### 3.3.4.1. Pruebas para determinar el sensado de gases por piezas sintetizadas de ZTO.

Se midió el cambio de resistencia eléctrica del material en función de la temperatura para las piezas sinterizadas a 1200 y 1400°C, realizando un barrido en temperaturas

entre 180°C y 320°C, para la pastilla sinterizada a 1400°C y entre 230°C y 310°C, para la tratada a 1200°C, en presencia de aire.

Establecidas las condiciones de trabajo, y colocada la muestra a analizar en el porta-muestra, se procedió al registro de las curvas de respuesta de resistencia eléctrica del material, en función del tiempo, para diferentes temperaturas, en presencia de aire.

Para establecer la temperatura de trabajo en el horno, se programó con la ayuda del arduino, el valor de temperatura indicado, el cual se mantuvo durante 30 minutos registrando constantemente el cambio de resistencia eléctrica de la pieza de ZTO. Partiendo desde la resistencia inicial del material a temperatura ambiente que se encontraba por encima de los 120 MΩ, (resistencia límite de medida del AGILENT 34401<sup>a</sup>) hasta cada uno de los valores requeridos. Pasado este tiempo se llevó nuevamente el horno a temperatura ambiente, obteniendo las curvas que se muestran en las figuras 3.18. y 3.19



(a)

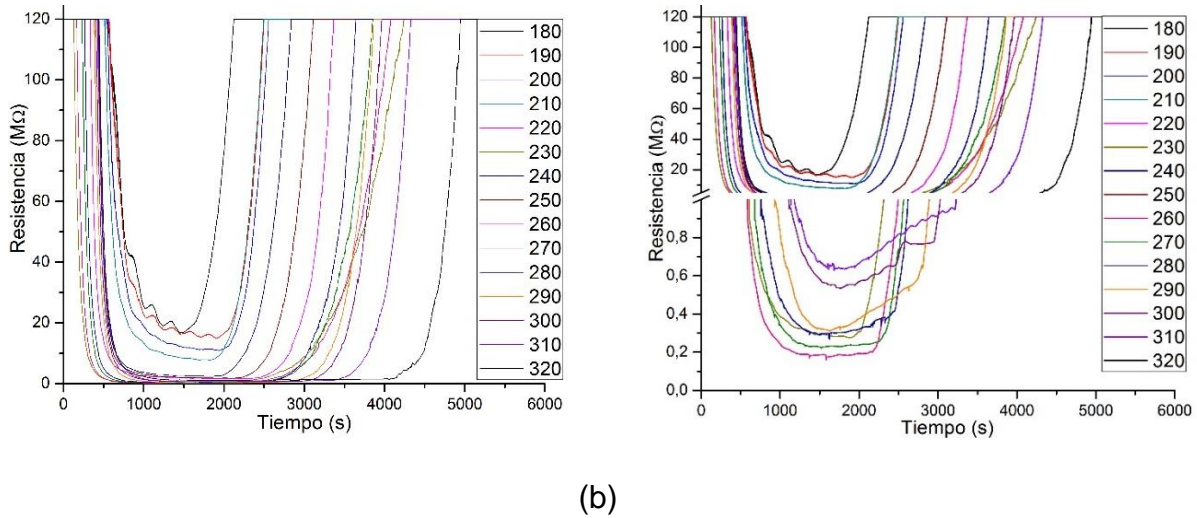


Figura 3. 18. Variación de la resistencia eléctrica de piezas de ZTO, en función del tiempo, muestras sinterizadas: (a) 1200°C y (b) 1400°C. en atmósfera aire.

Para conocer mejor la relación directa entre las variaciones de temperatura y resistencia eléctrica del material, se calculó un valor promedio de resistencia en la zona baja de la curva, que corresponde a un tiempo de 30 minutos en cada una de las temperaturas indicadas.

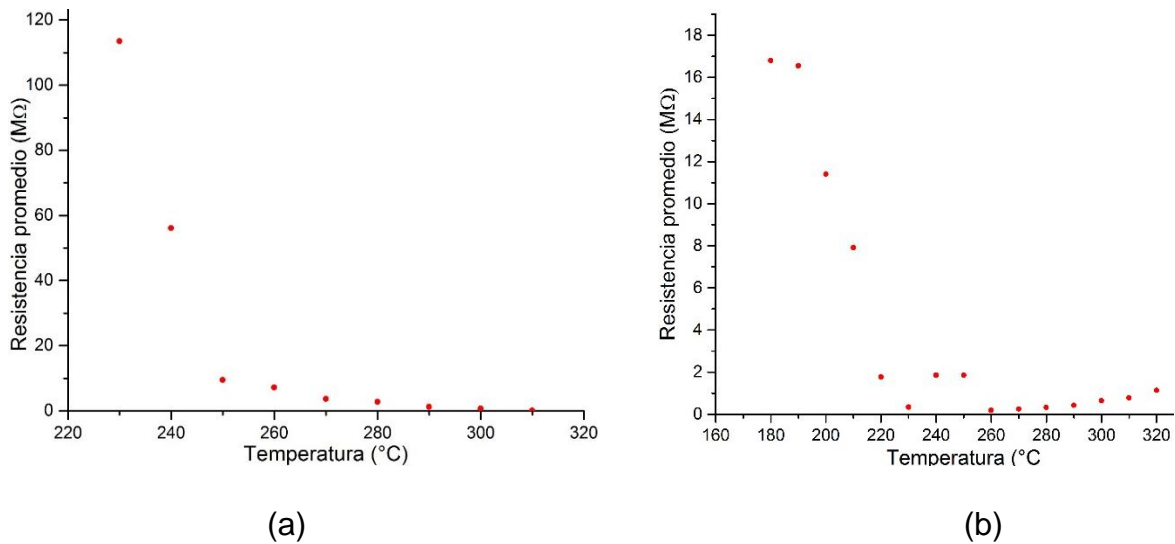


Figura 3. 19. Variación de la resistencia eléctrica de materiales de ZTO, en función de la temperatura, piezas sinterizadas a: (a) 1200°C y (b) 1400°C.

En las figuras 3.18 y 3.19 se evidencia el carácter semiconductor del material conformado con polvos de ZTO, ya que a bajas temperaturas se comportó como un aislante y a medida que se aumentó la temperatura su resistencia disminuyó,

facilitando la conducción eléctrica. Como se observa en la figura 3.18 (a), para la pieza sinterizada a 1200°C es evidente la reducción de su resistencia a una temperatura de 230 °C mientras que para la pieza sinterizada a 1400°C (figura 3.18 (b)) lo es a una temperatura de 180°C.

Se observa, que por encima de 250°C el cambio de la resistencia del material es pequeño, adquiriendo un valor de resistencia eléctrica mínima de ~ 500  $\Omega$  a la temperatura de 300°C. Las piezas cerámicas de ZTO, sinterizadas a 1200 °C y a 1400°C, se comportaron de forma similar por encima de los 250°C, por lo cual se decidió realizar las pruebas de sensado empleando la pastilla sinterizada a 1200°C. ver figuras 3.18(a) y 3.19(a)).

#### **3.3.4.2. Pruebas de la capacidad sensora de piezas de ZTO en diferentes atmósferas: aire-vacío-aire.**

Para las pruebas de sensado de gases, se realizó un montaje de válvulas para controlar el flujo de entrada de gas a la cámara donde se encuentra el material activo. Así, para realizar vacío en la cámara se hizo uso de una bomba mecánica durante 10 minutos, las válvulas se cerraron para evitar la entrada de gas a la cámara y únicamente se abrieron para aplicar los pulsos requeridos. La prueba consistió en alternar condiciones de aire-vacío-aire. Para ello se generaron 5 pulsos generación de vacío y entrada de aire, con tiempos de 2 y 10 minutos, respectivamente, registrándose cambios de resistencia en el material y de presión en la cámara, a una temperatura de 300 °C, tal como se indica en la figura 3.20.

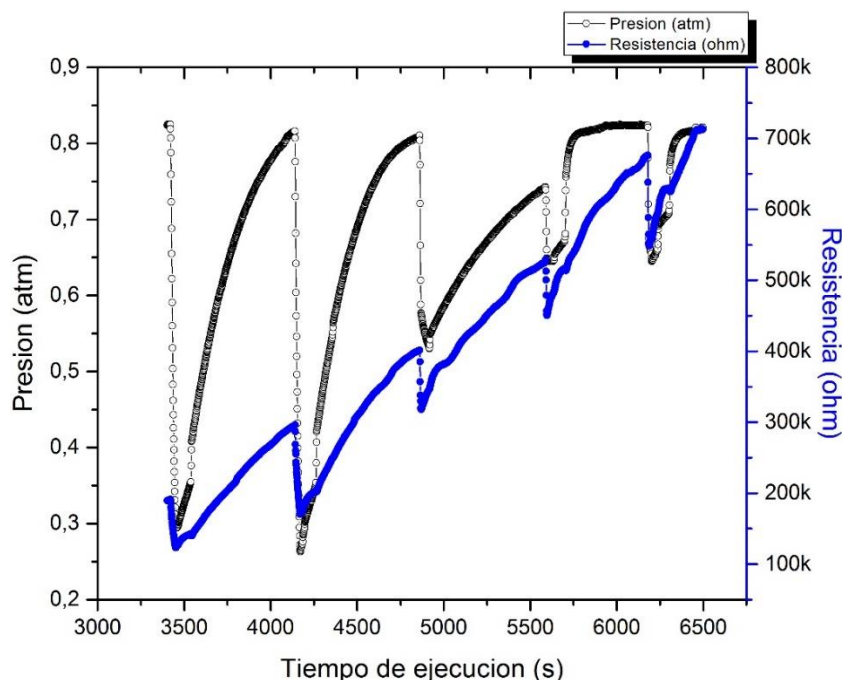


Figura 3. 20. Variación de la resistencia eléctrica de una pieza de ZTO y de la presión de la cámara, en función del tiempo, al alternar condiciones de vacío y aire a 300 °C.

En la figura 3.20 se muestra cómo al generar vacío en la cámara, hasta una presión 0,27 atm, la resistencia del material de ZTO disminuyó rápidamente de 190 K $\Omega$  a 120 K $\Omega$ . A medida que se dejó entrar aire hasta alcanzar la presión atmosférica, (823 atm.), el valor de la resistencia del sólido aumentó, registrándose al final un valor de 300 K $\Omega$ . Al generarse nuevamente la condición de vacío, hasta una presión de 0,26 atm., la resistencia que presentó el material fue de 161 K $\Omega$ . Para los pulsos siguientes, se obtuvo un patrón similar al descrito anteriormente, con valores de resistencia eléctrica del material y presión en la cámara diferentes, tal como se muestra en la figura 3.20.

La prueba se repitió en varias ocasiones, llevando el sistema a su estado inicial de temperatura y presión y el comportamiento del sistema fue muy similar aunque los valores obtenidos de resistencia variaron ligeramente, lo que es coherente si se considera la degradación del material. Los resultados de la figura 3.20 ponen en evidencia que la pieza de ZTO, a 300 °C, puede sensor cambios en su entorno entre vacío – aire, presentando cambios de resistencia del orden de los K $\Omega$ .

### 3.3.4.3. Pruebas de la capacidad sensora de piezas de ZTO en diferentes atmósferas: aire-oxígeno.

Para el de sensado de oxígeno, por parte de la muestra de ZTO, se generaron 5 pulsos del gas considerando dos presiones: 0,823 atm. y 0,91 atm. El tiempo de ingreso de oxígeno a la cámara fue de ~ 45 segundos y el tiempo a la presión de 0.85 atm. fue de ~ 150 segundos.

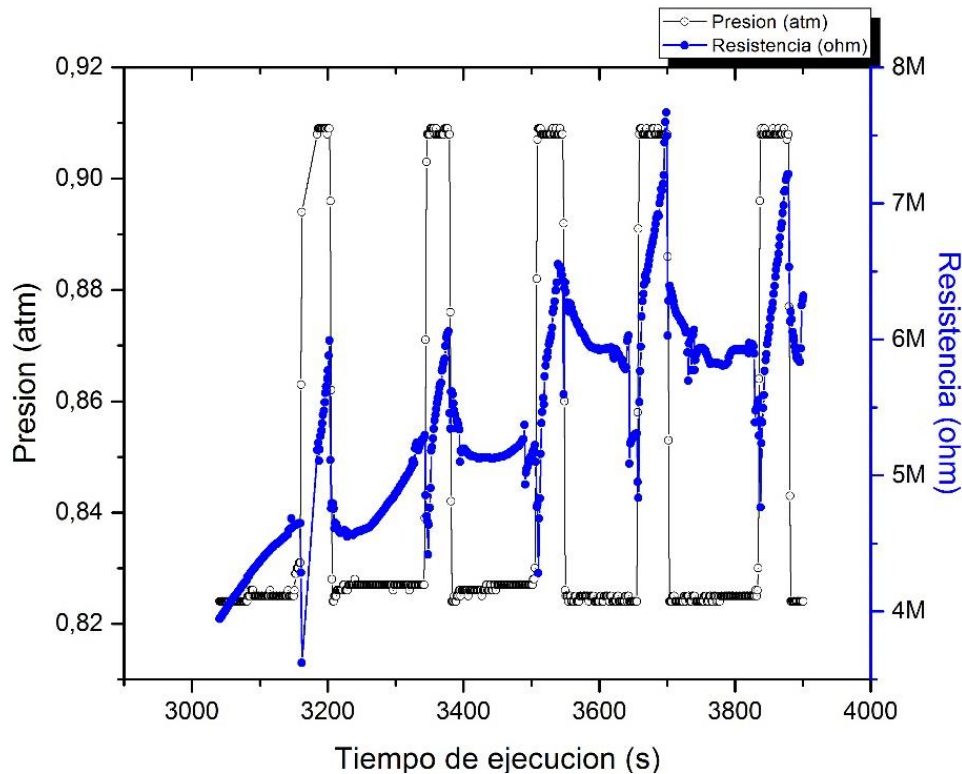


Figura 3. 21. Variación de la resistencia eléctrica de una pieza de ZTO y de la presión de la cámara, en función del tiempo, al alternar condiciones de oxígeno y aire a 300 °C.

La cámara donde se ubicó la muestra, se calentó hasta una temperatura de 300 °C manteniendo en está aire. En la figura 3.21 se observa que cuando se permitió el ingreso de oxígeno, la resistencia del material disminuyó abruptamente, pasando de 4.6 MΩ a 3.6 MΩ durante el primer pulso, y luego aumentó rápidamente hasta alcanzar un valor de resistencia de 6 MΩ. A continuación se cerraron las válvulas y se impidió el paso de oxígeno, luego de esto la resistencia disminuyó rápidamente, estabilizándose en un valor alrededor de los 4.5 MΩ.



Esto puso en evidencia la ocurrencia de un eficiente proceso de desorción del oxígeno sorbido por el material de ZTO.

Tal como lo muestra la figura 3.21, cuando se aplicaron los siguientes pulsos de oxígeno, el comportamiento de la resistencia eléctrica del material fue muy similar, lo que demuestra que el ensayo es reproducible y pone en evidencia la capacidad que presenta este material de ZTO para sensar la presencia de oxígeno en el medio.

El aumento de la resistencia eléctrica del material de ZTO, por ejemplo de 3.6 a 6 M $\Omega$  por la existencia de oxígeno en su entorno, se puede justificar considerando la presencia de vacancias de oxígeno en el sólido. Estas vacancias de oxígeno serían eliminadas al enriquecer el entorno del material con oxígeno ya que el gas sería sorbido, adsorbido y posteriormente absorbido, permitiendo su ingreso en la estructura del sólido donde difundiría hasta alcanzar el lugar donde se encuentra la vacancia de oxígeno; este proceso de aniquilación de vacancias ocasionaría la reducción de electrones en la banda de conducción y por lo tanto el aumento de la resistencia del material. La reducción abrupta inicial de la resistencia eléctrica, al realizar el cambio de medio en la cámara, es un proceso que ocurrió también en los ensayos vacío – aire (figura 3.21) y que, aparentemente, es una respuesta propia del equipo y que podría estar relacionado, por ejemplo, con un acople de impedancias.

Luego de realizar numerosos ensayos, se pudo observar que el material sufrió un envejecimiento paulatino debido al contacto continuo con oxígeno, lo que tuvo como consecuencia que en las pruebas posteriores la resistencia inicial alcanzara a llegar a valores en el orden de los K $\Omega$  solo en los primeros pulsos y a partir de ellos continuara tomando valores grandes (en el orden de los M $\Omega$ ), aunque siguió presentando variaciones significativas en su resistencia al exponerlo a diferentes atmosferas.

### 3.3.4.4. Pruebas de la capacidad sensora de piezas de ZTO en diferentes atmósferas: vacío-oxígeno.

Se tomaron 5 pulsos de ingreso de oxígeno a la cámara, propiciando entre ellos condiciones de vacío, durante aproximadamente 2 minutos, para luego volver a permitir la entrada del gas a la cámara por un tiempo similar; la presión final de oxígeno, en cada pulso, fue de 0,9 atm. como se muestra en la figura 3.22.

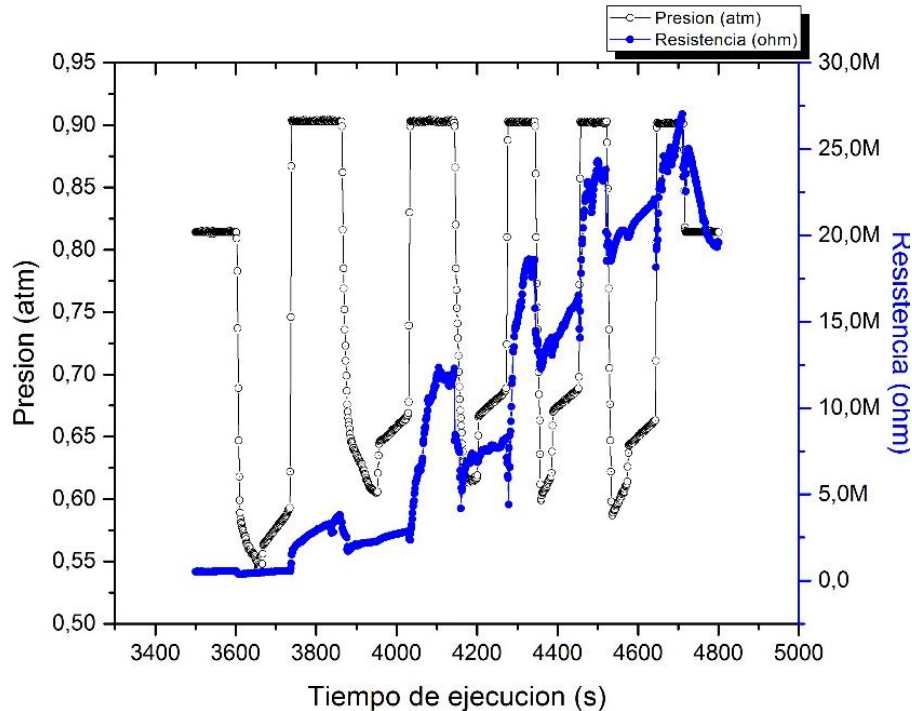


Figura 3. 22. Variación de la resistencia eléctrica de una pieza de ZTO y de la presión de la cámara, en función del tiempo, al alternar condiciones de vacío y oxígeno a 300 °C.

En la figura 3.18 se observa que, al crear la condición de vacío en la cámara, la resistencia inicial del sólido de ZTO ( $550\text{ K}\Omega$ ) se redujo a un valor de  $320\text{ K}\Omega$ , a  $0,55\text{ atm}$ . Este comportamiento se puede justificar si se considera la generación de vacancias de oxígeno en el sólido con el simultáneo aporte de electrones a la banda de conducción, por la salida del oxígeno de su estructura. A continuación, se dejó estabilizar el material y su resistencia alcanzó un valor de  $530\text{ K}\Omega$ , a una presión de  $0,59\text{ atm}$ . En ese instante, se abrió la válvula para permitir el ingreso de oxígeno a la cámara, lo que provocó un incremento en el valor de su resistencia hasta  $1,8\text{ M}\Omega$ ;

pasados dos minutos en presencia de oxígeno, la resistencia del material alcanzó un valor de 3.8 MΩ.

Este incremento de la resistencia, en el material de ZTO, se puede explicar considerando la aniquilación de vacancias de oxígeno por el oxígeno que rodea al sólido; el oxígeno ingresaría a la estructura del material y difundiría a través de él, hasta alcanzar una vacancia donde se ubicaría.

Al generar nuevamente una condición de vacío en la cámara, la resistencia eléctrica del material alcanzó un valor de 1,7 MΩ, a 0,6 atm. de presión, valor muy cercano al que él tenía en el momento de permitir el ingreso del oxígeno (1.8MΩ). Para los pulsos siguientes, el comportamiento del sistema fue muy similar al descrito, evidenciándose un buen proceso de desorción del gas por parte del material.

En el caso del ensayo vacío-oxígeno, el comportamiento de material fue muy similar al de los casos anteriores: disminución de la resistencia eléctrica del sólido, al propiciar la condición de vacío, y aumento de su resistencia en presencia de oxígeno en la cámara, comportamientos que se pueden relacionar, principalmente, con la generación de vacancias de oxígeno y con la aniquilación de las mismas, respectivamente.

#### **3.3.4.5. Pruebas de la capacidad sensora de piezas de ZTO en diferentes atmósferas: vacío-acetona.**

Como se mencionó anteriormente, el material sufrió un envejecimiento y la desorción de oxígeno se dificultó, por ello se tomó una nueva pieza cerámica para el registro de los datos, obteniendo nuevamente valores bajos de resistencia en el orden de los KΩ, como en las primeras pruebas.

Para realizar estas pruebas fue necesario, adicionar al equipo un sistema para la evaporación de la acetona, figura 3.23, que consistía en una plancha de calentamiento y un vaso de precipitados con agua, para evaporar al baño maría (~60°C) la acetona que se encontraba dentro del tubo de ensayo con desprendimiento lateral. Se adicionaron también dos válvulas extra, una de ellas utilizada para cerrar el circuito de entrada de oxígeno y otra para abrir o cerrar el

paso del gas de acetona. Para evitar la condensación del gas, se redujo la longitud de las mangueras del equipo, ya que la acetona no alcanzaba a realizar el recorrido hasta la cámara de pruebas, debido a su baja temperatura de condensación. El no contar con un sistema de bombeo eficiente dificultó el suministro de pulsos controlados y homogéneos del gas a la cámara. A pesar de estos inconvenientes, se logró realizar algunas pruebas para la determinación de la capacidad sensora del material en presencia de acetona.



Figura 3. 23. Sistema para la evaporación y control de entrada de la acetona.

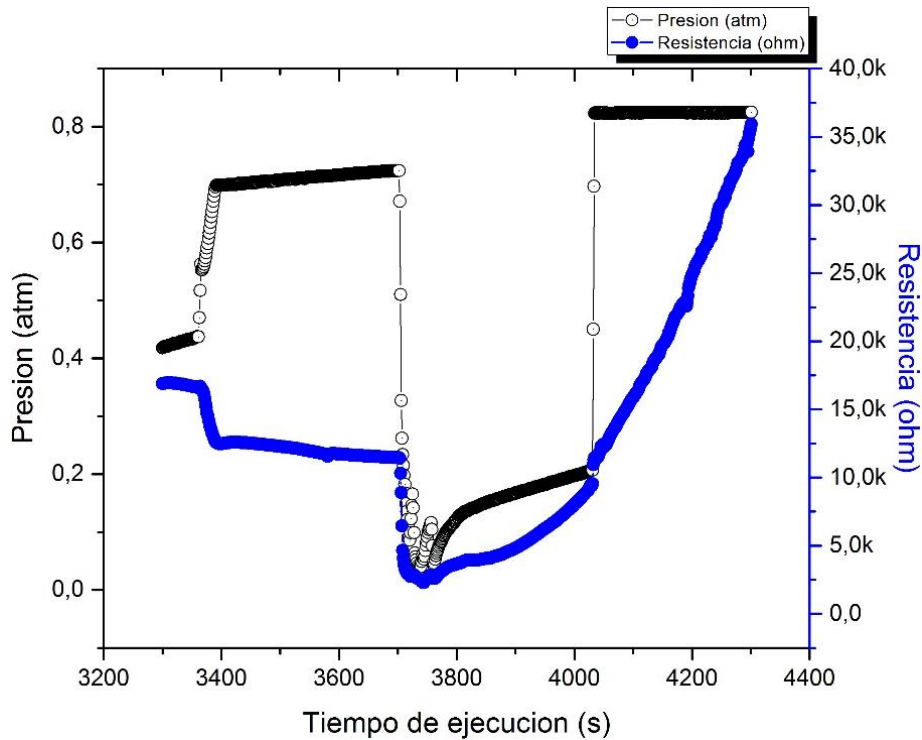


Figura 3. 24. Variación de la resistencia eléctrica de una pieza de ZTO y de la presión de la cámara, en función del tiempo, al alternar condiciones de vacío y acetona a 300 °C.

Se realizó vacío alcanzando una presión de 0,43 atm. a la cual la resistencia eléctrica de la pieza de ZTO tomó un valor de 16,7 KΩ. Con el ingreso de acetona a la cámara, la presión de la cámara aumentó hasta 0,7 atm. y la resistencia del material se redujo a un valor de 12,5 KΩ.

En estas condiciones del sistema se dejó estabilizar el material, durante 5 minutos, observándose que en este período de tiempo, la resistencia eléctrica del sólido continuó disminuyendo hasta alcanzar un valor de 11,5 KΩ. Este resultado indica que durante este tiempo la presencia de acetona favoreció el traslado de electrones a la banda de conducción lo que redujo la resistencia del material. Luego de esto, se realizó vacío en la cámara, hasta que se alcanzó una presión de 0,05 atm. donde la muestra presentó una resistencia de 2,4 KΩ, manteniendo el vacío en la cámara, por un tiempo de 5 minutos para favorecer la desorción del material de ZTO, se obtuvo un valor de resistencia de 10 kΩ.

Como se observa en la figura 3.23, se debió de presentar un problema de fugas en la cámara por lo que, en esos 5 minutos, ingreso algo de aire a la misma (en la curva se ve un incremento de la presión) lo que propicio este incremento en la resistencia eléctrica del material (hasta un valor de 10 k $\Omega$ ). Luego, se abrió la entrada del aire, hasta alcanzar la presión ambiente, y se registró un nuevo aumento en la resistencia, alcanzándose un valor de 37 k $\Omega$ .

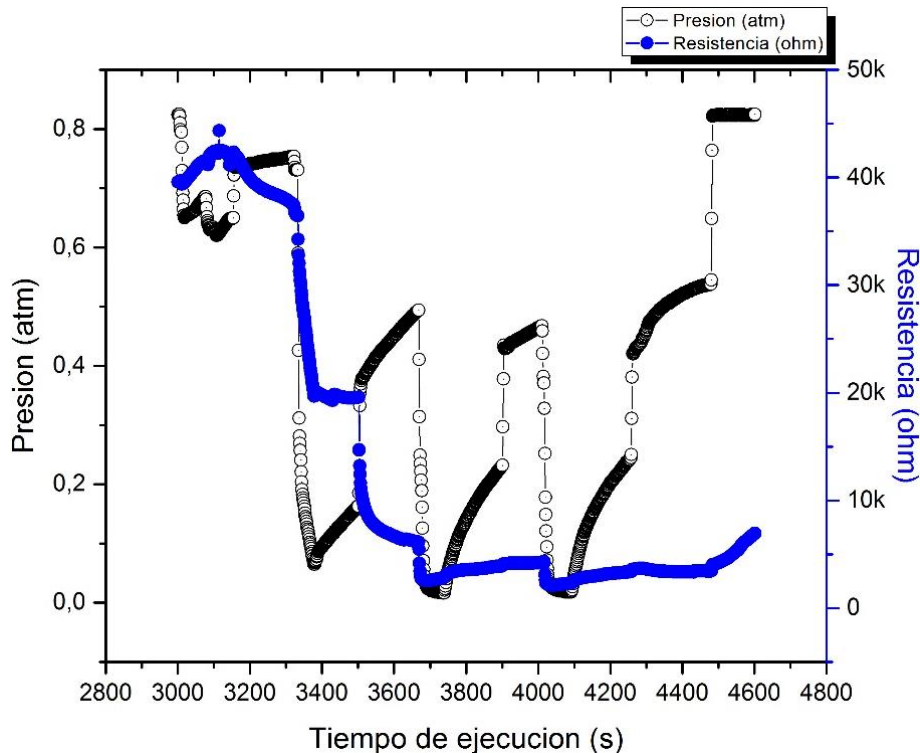


Figura 3. 25. Variación de la resistencia eléctrica de una pieza de ZTO y de la presión de la cámara, en función del tiempo, al alternar condiciones de vacío y acetona a 300 °C.

Se estableció una condición de vacío alcanzando una presión de 0,65 atm. y un valor de resistencia eléctrica del sólido de 40 K $\Omega$ . Al propiciar el ingreso de vapor de acetona, su resistencia se redujo hasta 36 K $\Omega$ . Luego se volvió a establecer la condición de vacío en la cámara, poniendo en funcionamiento la bomba mecánica, alcanzándose una presión de 0,16 atm y una resistencia eléctrica de la pieza de ZTO de 19,7 K $\Omega$ . Con el ingreso de vapor de acetona a la cámara, la presión aumento hasta un valor de 0,38 atm. y la resistencia disminuyó a 6,2 k $\Omega$ . A partir del siguiente pulso, se observó que las variaciones de resistencia, fueron muy

pequeños ( $1\text{K}\Omega$ ), pero se mantuvo la tendencia de disminución de la resistencia durante el desarrollo de estos procesos. Esto indicaría que, durante los mismos, se presentó un incremento del número de electrones en la banda de conducción, propiciando la reducción de la resistencia eléctrica del material tal como se observó durante el ensayo.

Considerando los resultados obtenidos en esta última sección se puede concluir que el material de ZTO sensó la presencia de acetona en su entorno (figuras 3.23 y 3.24) aunque las variaciones en la resistencia del material no fueron tan grandes, del orden de los  $\text{K}\Omega$ .

### 3.4. CONCLUSIONES.

- Se pudieron conformar piezas cerámicas densificadas usando los polvos de óxido de estaño - cinc sintetizados en este trabajo, empleando para ello el método de colado en molde (“slip casting”) y sinterizando a temperaturas por encima de 1200 °C. Las piezas mostraron una adecuada microestructura, con granos homogéneos de unas cuantas micras, y una porosidad residual de ~33.04%
- Las piezas cerámicas de ZTO sintetizadas por el método Pechini y conformadas por el método “slip Casting”, sinterizadas a 1200 y a 1400°C presentan características semiconductoras, observándose una reducción considerable de su resistencia al aumentar la temperatura de la cámara donde se encontraba el sólido, por encima de los 250°C las muestras presentaron su valor mínimo de resistencia (~500  $\Omega$ ) que permaneció prácticamente constante para temperaturas mayores.
- Las piezas cerámicas sinterizadas de ZTO presentaron capacidad sensora ante la presencia de gases como aire, oxígeno y acetona. La variación de la resistencia eléctrica de las piezas de ZTO, al someterlas a cambios de presión aire- vacío-aire, fue del orden de los K $\Omega$ , lo cual indica que este material es sensible a la presencia o no de aire en su entorno.
- Las piezas de ZTO, obtenidas en este trabajo, también presentaron cambios de resistencia en presencia de oxígeno, los cuales fueron del orden de los M $\Omega$ , mostrando así una gran capacidad de sensado de este gas.
- En cuanto al sensado de acetona por parte de las piezas de ZTO sinterizadas, aunque en los ensayos se presentó una variación pequeña de la resistencia eléctrica del material, del orden de los ohmios, la señal asociada a este cambio se pudo registrar, resultado que indica que los óxidos de estaño – cinc presentan capacidad para sensar este gas. Esto permite indicar que estos óxidos son potenciales candidatos para ser utilizados como sensores en la detección temprana de ciertas enfermedades, como la diabetes Mellitus, donde el paciente que la sufre exhala acetona.



### 3.5. REFERENCIAS.

- [1] <http://metalurgia.usach.cl/sites/metalurgica/files/paginas/capitulo22.pdf>, Departamento de Ingeniería Metalúrgica – Universidad de Santiago de Chile, CAPÍTULO 22: PULVIMETALURGIA.
- [2] <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema5.MaterialesCERAMICOS.CONFORMADO.Introduccion.PRENADO.pdf>, Tema5.Materiales,CERAMICOS.CONFORMADO.EXTRUSION.
- [3] C. Aguilar, Y. Ochoa, J. Rodríguez, Conformación De Piezas Cerámicas Utilizando Barbotinas Estables De Nano partículas De SnO<sub>2</sub> Dopadas Con CoO, (2016) Rev. LatinAm. Metal. Mat. 36 (1): pp-pp.
- [4] R. Moreno, Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas, (2000) Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 39(5): 601-608.
- [5] Fries R, Rand B, Processing of Ceramic, 1a edición. (1996), Nueva York (EEUU), p. 153-187.
- [6] J. Cesarano, I.A. Askay, A. Bleier, Stability of Aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions Stabilized with Polyelectrolytes (1988), J.Am. Ceram. Soc., 71, pp. 250-255
- [7] Reed, J. S. Principles of ceramics processing. (1995) Estados Unidos. Segunda edición. Editorial Wiley – Interscience.
- [8] Carty, W.C. Sinton, C.W. Proceedings of the Science of whitewares II conference. (1998) Alfred University. Estados Unidos.
- [9]. M. Mora, H. Duque, Evaluación De Aditivos Para La Fabricación De Pastillas Cerámicas (2006), Tesis de Pregrado, Universidad EAFIT, Departamento De Ingeniería De Procesos, Medellín, Colombia.
- [10.] Mechanical Engineering, A Complete Online Guide for Every Mechanical Engineer <http://www.mechanicalengineeringblog.com/46-methods-of-compacting-powder-metallurgy/#.Wmpl6bzibIV>.

- [11] Marcio R. Morelli, Introducción a materiales cerámicos, Universidad federal de Sao Carlos Brasil, Guia de Laboratorio.
- [12] V. Sorrivas, A. Morales, M. Yañez, Principios y práctica de la Microscopía Electrónica". 1ra. Edición. (2014)
- [13]. A. Martínez, Microanálisis Por Dispersión De Energías De Rayos-X (Xeds) (2010), Servicio de Microscopía Electrónica. SCAI. Universidad de Málaga.
- [14] Göpel, W. J. Hesse and J.N: Zemel, eds. (1989). Sensors. A Comprehensive Survey. Vol. I Fundamental and General Aspects. Weinhein: VCH Verlagsgesellschaft mbH. Pp. 3-4
- [15] N. Toshko, S. Yordanov, Ceramic sensors, Technology and aplicaciones, Technomic Publishing Comany (1996).
- [16] Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang and R. Gao, Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors, Sensors (2010), 10(3), 2088-2106; doi:10.3390/s100302088
- [17] D. Rodríguez, Estudio y desarrollo de películas semiconductoras de óxidos metálicos nanoestructurados para el uso en microsensores de gas, (2012) Tesis de Doctorado, Universidad Nacional De San Martin, Comisión Nacional De Energía Atómica, Instituto De Tecnología República Argentina.
- [18] J. Aguilar, A. Maldonado, M. Olvera. Aplicación de películas delgadas de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>:Ru como sensores de propano, Superficies y Vacío (2012), 25(2) 117-121,
- [19] A. Haider, A. Mohammed, S. Shaker, K. Yahyaa, Sensing Characteristics of Nanostructured SnO<sub>2</sub> Thin films as Glucose Sensor, (2017) Energy Procedia 119 473–481. Doi: 10.1016/j.egypro.2017.07.056
- [20] M. Carmen, Tesis De Doctorado, Estudio Y Realización De Sensores Para CO Basados En La Modulación De La Conductividad Eléctrica Del Semiconductor SnO<sub>2</sub> (1992), Universidad Complutense De Madrid, Facultad De Ciencias Químicas, Departamento De Química Inorgánica-I, Madrid.

- [21] D. Berger, Efeito Da Pressão Na Obtenção E Nas Propriedades Óticas E Sensoras De Filmes Finos À Base De SnO<sub>2</sub> Com A Adição De ZnO, Tesis De Doctorado, (2013).Universida de Estadual Paulista “Júlio Demesquita Filho,” Instituto De Química De Araraquara”.
- [22] S. Carvalho de Souza, Tesis de Doctorado, Estructura y fotoluminiscencia del sistema SrSn: Nd<sup>3+</sup> (2009) Universidad Federal de Paraiba, Centro de Ciencias Exactas y de la naturaleza, Departamento de Química, Brasil
- [23] C.P. Udawatte, M. Kakihana, M. Yoshimura, Low twmpwrate synthesis of pure SrSnO<sub>3</sub> are the (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>) SnO<sub>3</sub>, solid solution by the polimerized complex method (2000), solid state ionics, 128: 217.
- [24] S. Baruah, J. Dutta, Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis, (2011) Sci. Technol. Adv. Mater. 12 013004 (18pp) doi:10.1088/1468-6996/12/1/013004
- [25] W. Jae M. Ji, Y. Gyeong, M. Choi, Selective CO gas detection of SnO<sub>2</sub>–Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> composite gas sensor, (2001) Volume 80, Issue 1, Pages 21-27, doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00884-X
- [26] S. Baruah, J. Dutta, Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis, (2011) Sci. Technol. Adv. Mater. 12 013004 (18pp) doi:10.1088/1468-6996/12/1/013004
- [27] A. Abdul, F. Osman, E. Alaa, S. Taeeh, Study Of ZnO, SnO<sub>2</sub> And Compounds ZTO Structures Synthesized For Gas-Detection (2015), International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management, Volume 4, Issue 1.
- [28] B. Montenegro, Montaje y puesta a punto de un equipo para determinar la capacidad sensora de gases de un material activo semiconductor (2015), Tesis de pregrado, Universidad del Cauca, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, Departamento de Ingeniería Física, Grupo CYTEMAC, Popayán, Colombia.

## TRABAJOS FUTUROS.

- Determinar la temperatura exacta en la cual se forma el estanato de cinc  $ZnSnO_3$ , sin que se presenten fases secundarias como el  $Zn_2SnO_4$ , con la ayuda de otras técnicas de caracterización.
- Utilizar diferentes precursores para determinar la fase preferente de formación de los dos tipos de estanato, el tamaño promedio de las partículas y de esta manera mejorar el sensado de gases.
- Acoplar un sistema de bombeo de diferentes tipos de gases al equipo actual para para la realización de pruebas con los mismos y de esa manera poder ahondar en el estudio de los materiales sensores de gases.
- Diseñar y construir un sistema para el tratamiento y acondicionamiento de las señales, obtenidas en el equipo sensor de gases, proyectando la construcción de dispositivos sensores de gases, que puedan ser implementados en la vida cotidiana.