

EFECTO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS SOBRE LA SINTERABILIDAD DE LOS POLVOS CERÁMICOS DE $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$

por

C. Ararat¹, J. A. Varela², J. E. Rodríguez-Páez¹

Resumen

Ararat, C., J. A. Varela & J. E. Rodríguez-Páez: Efecto del método de síntesis sobre la sinterabilidad de los polvos cerámicos de $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **29** (111): 271-281 2005. ISSN 0370-3908.

El sistema $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$, sin y con dopantes, es de gran interés por las potencialidades tecnológicas que presenta como sensor de gas y como varistor. A pesar de esto se ha realizado muy poco trabajo para mejorar los métodos de síntesis que permitan obtener polvos cerámicos de $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$, sin y con dopantes, con características físicas y químicas pre-determinadas. Se realizó la síntesis de polvos cerámicos de este sistema utilizando los métodos de coprecipitación y precursor polimérico (Pechini). Los polvos obtenidos se caracterizaron con Difracción de Rayos X (DRX) y análisis térmicos (ATD/TG). La sinterabilidad de los mismos fue estudiada utilizando dilatometría y la microestructura de muestras densificadas se observó utilizando Microscopía Electrónica de barrido (MEB). Además se realizó una discusión de los resultados obtenidos considerando los diferentes fenómenos fisicoquímicos que se presentaron durante la sinterización de las muestras.

Palabras claves: $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$, Síntesis, Sinterización, Microestructura.

Abstract

Solid solutions of $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ systems have recently emerged as attractive materials for application in electronic devices, particularly in gas sensor and varistor applications. Although the technological application of this $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ system is important, very little work had been realized to optimize the synthesis methods to obtain ceramic powders with predetermined physical and chemical properties. In this work the ceramic powders were obtained by coprecipitation and polymeric precursor methods. They were characterized with X-ray diffraction (XDR) and thermal analysis (DTA / TG). We investigate the sintering parameters and some aspects of mass transport in $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ polycrystalline ceramics.

Key words : $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$, synthesis, sintering, microstructure.

¹ Grupo CYTEMAC. Departamento de Física, Universidad del Cauca, Calle 5 N° - 4-70 Popayán, Colombia

² Instituto de Química, UNESP, Araraquara, SP, Brasil

1. Introducción

El dióxido de estaño, SnO_2 , es un semiconductor tipo n que presenta una estructura cristalina tetragonal similar a la estructura tipo rutilo (Jarzebski J.M. 1976). Al igual que el óxido de cinc, ZnO , el SnO_2 es un semiconductor con banda prohibida ancha y presenta una adecuada combinación de propiedades químicas, electrónicas y ópticas que lo hacen útil como material para sensores de gas, catalizadores, dispositivos optoelectrónicos, electrodos electrocatalíticos y celdas fotovoltaicas (Chopra K. L. et. al. 1983, Duhn J. G. et. al. 1989, Fagan J. G. & Amarakon V. 1993, Olive P. et. al. 1993); recientemente se ha generado un gran interés por el desarrollo de varistores con base en el SnO_2 (Pianaro S. A. et. al. 1995, Leite E. E. et. al. 1999, Bueno P. R. et. al. 1998, Bueno P. R. et. al. 2000). Un aspecto que limita el uso de este óxido es su baja densificación durante la sinterización debido a que los mecanismos de transporte de masa que predominan son la difusión superficial o la evaporación – condensación, dependiendo de la temperatura de tratamiento, mecanismos que no favorecen la densificación (Varela J. A. et. al. 1987, Kimura T. et. al. 1989, Santilli C. V. et. al. 1995, Brito G. E. S. et. al. 1996, Ahn J. P. 1997); una alta densidad se logra con la incorporación de CoO , MnO_2 (Cerri J. A. et. al. 1996, Cerri J. A. et. al. 1996, Castro M. S. & Aldao C. M. 1998) y ZnO (Wang Y. J. et. al. 2000), entre otros.

Los polvos cerámicos de SnO_2 , sin y con dopantes, se pueden sintetizar utilizando los métodos siguientes: sol-gel, coprecipitación de oxalatos o hidróxidos, precursor polimérico, reacciones en estado sólido a través de la descomposición de carbonatos, deposición en fase vapor y oxidación de SnO (a) a SnO_2 por crecimiento epitaxial (Giuntini J. C. et. al. 1990, Leite E. R. et. al. 2002). Aunque los polvos cerámicos obtenidos pueden ser ultrafinos, característica que garantizaría un aumento de las velocidades de sinterización y por lo tanto un aumento de la posibilidad de obtener materiales densos con grano fino (Herring C. 1950), el SnO_2 es un caso típico donde el polvo nanométrico no garantiza un material completamente densificado; este comportamiento se debe a los mecanismos de transporte de masa que predominan durante la sinterización (Varela J. A. et. al. 1987, Kimura T. et. al. 1989, Santilli C. V. et. al. 1995, Brito G. E. S. et. al. 1996, Ahn J. P. 1997). El estudio de Santilli, Brito y colaboradores (Santilli C. V. et. al. 1995, Brito G. E. S. et. al. 1996) sugiere que la morfología de las partículas, las especies químicas ligadas a la superficie del SnO_2 y la microestructura de las piezas en verde tienen un gran efecto sobre la sinterización de este óxido.

Al igual que el SnO_2 , el TiO_2 en su fase tipo rutilo, estructura tipo tetragonal, es también un semiconductor tipo n y se realizan investigaciones para utilizarlo como material en electrocatalisis, fotoelectroquímica y como contraelectrodo en las ventanas inteligentes (Finklea H. O. et. al. 1988). El TiO_2 densificado también presenta efecto varistor, como el ZnO y el SnO_2 , con un voltaje de ruptura bajo por lo que puede utilizarse como varistor a voltajes bajos (Yan M. F. & Rhodes W. W. 1982) y sensor de humedad (Gopel W. & Shierbaum K. D. 1995). A diferencia del óxido de estaño, el TiO_2 no requiere de dopantes para su densificación y se alcanza un valor muy cercano a su densidad teórica sinterizándolo a $\sim 1300^\circ\text{C}$.

Por otro lado, al mezclar el SnO_2 y el TiO_2 , óxidos isoestructurales, se obtienen soluciones sólidas dentro de un amplio rango de composición (Park M. et. al. 1975, Flevaris N. K. 1987); este sistema exhibe un intervalo de miscibilidad a ciertas temperaturas, dependiendo de la composición química, y además se observa descomposición espinoidal (Park M. et. al. 1975). Recientemente se han realizado estudios sobre sinterización y transporte de masa en cerámicos policristalinos de $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ (Bueno P. R. et. al. 2003), además se trabaja en su posible uso como sensor de gas (Chung W. Y. et. al. 1992, Redecker M. et. al. 1998, Redecker M. et. al. 1999,) y varistor a voltajes bajos (Bueno P. R. et. al. 2002); un estudio completo de este sistema fue realizado por M. R. Cassia-Santos (Cassia – Santos M. R. 2003). Además de ser un promisorio candidato para la detección de gases, el sistema $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ se considera como un potencial sensor de humedad (Yamamoto T. & Shimizu H. 1982, Sze S. M. 1994); este sistema complejo se ve beneficiado por la combinación de las propiedades sensoras de sus componentes.

En este trabajo se utilizaron dos métodos de síntesis, coprecipitación y precursor polimérico (Pechini), los cuales son adecuadamente descritos para obtener la materia prima de los sistemas $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ y $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ dopado con cobalto, con diferentes composiciones. Los polvos cerámicos obtenidos se caracterizaron utilizando difracción de Rayos X (DRX), Análisis Térmico Diferencial y Térmico Gravitacional (ATD/TG) y se estudio su sinterabilidad utilizando dilatometría.

2. Procedimiento experimental

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

Se sometieron a molienda 2.707 gramos de TiO_2 (Aldrich 99%), en un molino planetario (Mono Mill pulverisette 6), durante 74 horas. En otro recipiente se preparó una solu-

ción 0.3 M de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt 99.6%), con 0.1 M de HNO_3 en 500 mL de agua desionizada, a la cual se le adicionó de manera controlada, utilizando un dosificador (Metrohm Dosimat 685) a una velocidad de suministro de 0.5 mL cada 15 seg., hidróxido de amonio (NH_4OH Merck al 28%); el sistema se llevó hasta un valor de pH de 6.2 y se registró la variación del pH del sistema, a medida que se adicionaba el precipitante, utilizando un pH-metro Metrohm 744 con electrodo de vidrio. El polvo de TiO_2 activado mecánicamente se incorporó a la solución de la sal de estaño y se agitó la mezcla por 10 min. Así se conformó la suspensión de estaño-titanio.

Para preparar la suspensión del sistema estaño-titanio con cobalto, se disolvió en un recipiente 0.9376 gramos de acetato de cobalto (Aldrich) en 100 mL de agua desionizada y a la solución obtenida se le adicionó NH_4OH de manera controlada, utilizando el dosificador, hasta alcanzar un valor de pH de 9; también se realizó el registro de la variación del pH del sistema durante la adición del NH_4OH . A continuación, las suspensiones de estaño-titanio y la de cobalto se mezclaron y la mezcla se sometió a agitación durante quince minutos; posteriormente se dejó el sistema en reposo durante 24 horas a temperatura ambiente.

Con el fin de eliminar los iones de cloro presentes en el sistema, para actuar sobre las características de las partículas, tamaño y morfología principalmente, y favorecer transformaciones de fases que se puedan dar en el sólido, la suspensión coloidal obtenida se sometió a tratamientos en rotavapor (rotavapor B-721). El producto obtenido de este tratamiento se adicionó a una solución 0.05M de dietilamina en 50/50 de etanol-agua con el objetivo de eliminar de manera más eficiente los iones cloro presentes en el sistema. La suspensión resultante se sometió a un proceso de redispersión utilizando un equipo dispersor de alta cizalla (Ultra-Turrax T 50) a 2000 rpm durante 5 min.; la suspensión obtenida se dejó reposar durante 24 horas (este proceso se realizó dos veces). Al final, el sistema se sometió a un proceso de eliminación de solvente en el rotavapor para disminuir su volumen hasta un 90% del inicial; el producto obtenido se calentó a 70°C en una plancha calefactora hasta que se eliminó totalmente el solvente. El sólido resultante se secó en una estufa, a 70°C durante 12 horas, y finalmente se maceró en un mortero de ágata.

2.2. Obtención de los polvos cerámicos de $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$, sin y con CoO , a través del método de precursor polimérico (Pechini)

En un recipiente se colocó etilenglicol (Mallinckodt 99.5%) a calentar a 70°C. Luego se adicionó lentamente ácido cítrico (Carlo Erba 99%) en una cantidad tal que cum-

plía con una relación 4: 1 con el etilenglicol. Al sistema anterior se le adicionaron 47.98 gramos de 2-etilhexanoato estannoso (Sigma 99%) y luego 9.07 gramos de butóxido de titanio (IV) (Acros 99%). En otro vaso de vidrio se disolvió 0.73 gramos de acetato de cobalto, en 100 mL de etanol absoluto a temperatura ambiente, y se adicionó a la solución anterior para conformar el sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-CoO}$; el sistema se mantuvo siempre en agitación. Posteriormente se le adicionó NH_4OH hasta alcanzar un valor de pH de 9.

La solución obtenida, totalmente transparente, se sometió a un tratamiento térmico a 150 °C, en agitación continua, hasta que se formó una resina de color negro. Se dejó enfriar el sistema y se mantuvo a temperatura ambiente durante varios días. Por último, la resina obtenida se sometió a un precalcinado a 350°C durante 6 horas y el sólido resultante se maceró utilizando un mortero de ágata.

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

2.3. Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos

Los sólidos obtenidos, a través de los dos métodos de síntesis, se caracterizaron con Difracción de Rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes en las muestras; se utilizó para ello un difractómetro Siemens D-5000. Se realizaron análisis térmicos (ATD/TG) de los polvos sintetizados con el fin de conocer los principales fenómenos que ocurren cuando son sometidos a la acción de la temperatura y poder determinar así las temperaturas más adecuadas para la realización de los tratamientos térmicos.

2.4. Estudio de la sinterabilidad de los polvos cerámicos

Los polvos cerámicos obtenidos a través de los métodos de coprecipitación y precursor polimérico, y calcinados a

Tabla I. Diferentes concentraciones de los sistemas $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ y $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-CoO}$ sintetizadas en este trabajo utilizando los métodos de coprecipitación y Pechini.

MÉTODO \ ÓXIDOS	SnO_2	TiO_2	CoO
PECHINI	90	10	—
	80	20	—
	80	18	2
	80	15	5
COPRECIPITACIÓN	90	10	—
	80	20	—
	80	18	2
	80	15	5

900°C, se conformaron realizando inicialmente un prensado uniaxial (20 Mpa) y luego un prensado isostático a 210 Mpa. La sinterización de estas muestras prensadas se monitoreo utilizando un dilatómetro Netzch 402E a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en aire. La microestructura de las muestras sinterizadas a 1350°C, durante 2 horas, se observaron utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca TOPCON Sm-300 SEM.

3. Resultados y discusión

Los polvos cerámicos de los sistemas $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ y SnO_2 - TiO_2 - CoO se obtuvieron siguiendo los procedimientos indicados anteriormente. Una discusión más amplia sobre los fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante el desarrollo de los métodos ya se realizó (Ortiz A. et. al. 2001, Ararat C. et. al. 2004).

3.1. Caracterización de los polvos cerámicos sintetizados

En la figura 1 se indican los difractogramas de rayos x que corresponden a muestras de los polvos cerámicos obtenidos por coprecipitación, figuras 1(a) y 1(c), y por Pechini, figuras 1(b) y 1(d), tanto de las muestras obtenidas al final del proceso respectivo como de las que fueron sometidas a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, durante 2 horas. Dependiendo del método de síntesis la evolución de las fases fue diferente.

El polvo obtenido del sistema binario $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$, al final del tratamiento en rotavapor durante el método de coprecipitación, presenta como fases cristalinas importantes oxihidróxidos de estaño, SnO_2 (PDF 41-1445) no muy

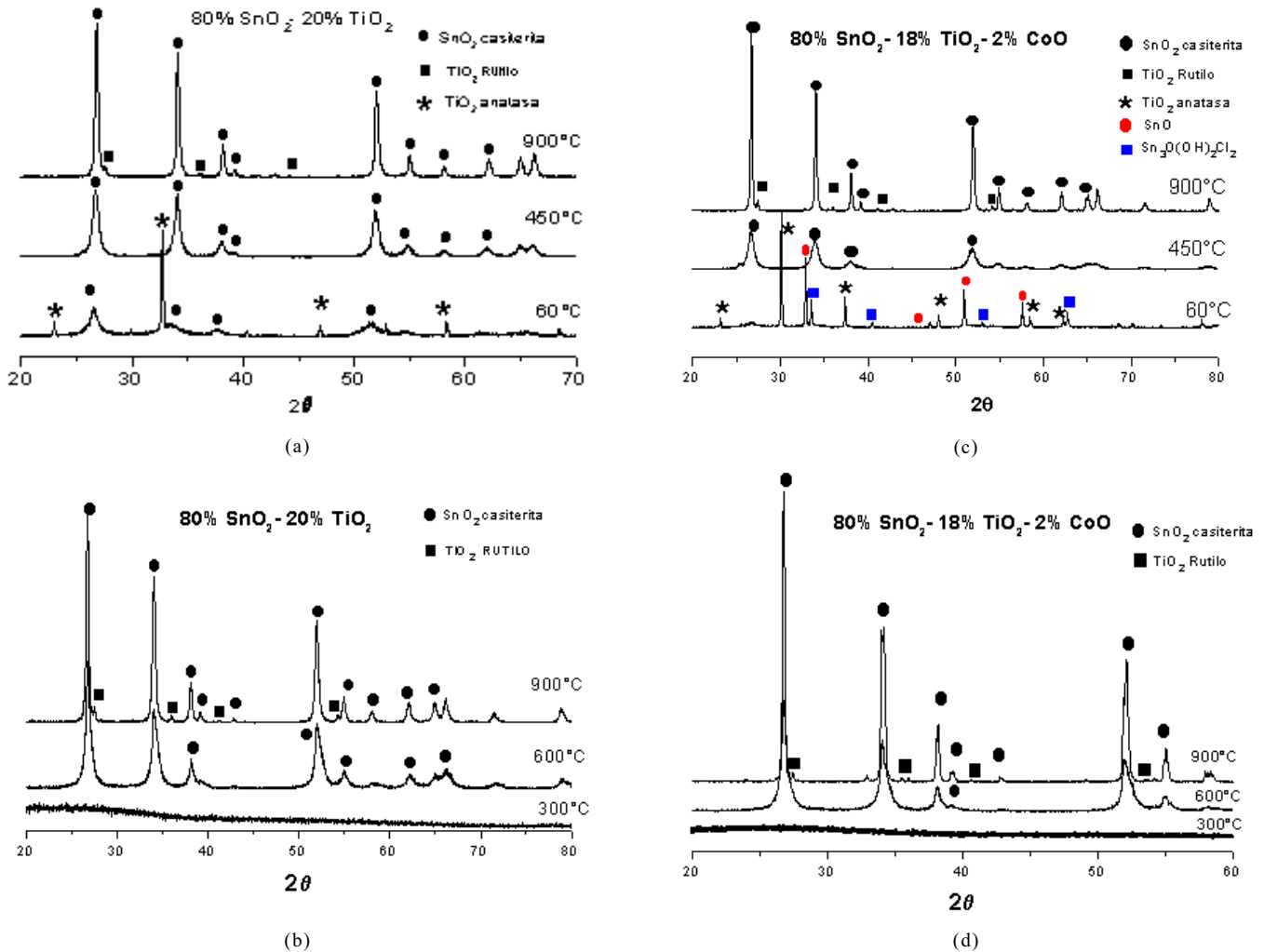


Figura 1. Difractogramas de rayos x de los polvos cerámicos sintetizados por coprecipitación, (a) y (c) y por el método Pechini, (b) y (d), tratados térmicamente a las temperaturas indicadas.

bien cristalizado y TiO_2 (PDF 75-1758). Al tratar el polvo a una temperatura de 450°C la casiterita se constituye en única fase cristalina en la muestra. En el polvo cerámico tratado a 900°C , los picos del SnO_2 son los más destacados pero también se observa la presencia de pequeños picos del TiO_2 ; esto pone en evidencia un proceso de descomposición espinoidal en la muestra. Aunque no se presenta el difractograma correspondiente al sistema binario $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ con composición 90% en moles de SnO_2 y 10% en moles de TiO_2 , en la muestra tratada a 900°C también es evidente este tipo de transformación. Este proceso puede ser debido a gradientes de composición a escala nanométrica (sistemas no uniformes a nanoescala) (DeHoff R. T. 1993). El estudio realizado por Hilliard y Philofsky (Hilliard J. E. 1970) muestra una variación del coeficiente de difusión con la distancia de separación entre los gradientes de composición, disminuyendo el coeficiente al disminuir la distancia de separación. Indudablemente en el sistema se presentarán fluctuaciones de composición a escala nanométrica, dispuestas de una manera estadística al azar, tal que al enfriar el sistema estos gradientes se incrementarían a nivel microestructural ocasionando la descomposición espinoidal (DeHoff R. T. 1993).

El polvo cerámico obtenido por el método Pechini, después de ser calcinado a 300°C , es amorfo tanto para el sistema binario como para el ternario, figuras 1(b) y 1(d). A partir de los 600°C la casiterita es la fase cristalina más importante en los dos sistemas; nuevamente es evidente la descomposición espinoidal en las muestras tratadas a 900°C .

La muestra obtenida por coprecipitación y que tiene cobalto, figura 1(c), al sacarla del rotavapor y secarla a 60°C presenta como fases cristalinas importantes oxiclورو básicos de estaño (PDF 39-0314), TiO_2 en forma de anatasa (PDF 84-1285) y SnO (PDF 06-0395). Al calentar el polvo cerámico a 450°C , el difractograma de rayos x muestra los picos del SnO_2 no muy bien cristalizado. Al tratar el sistema a 900°C de nuevo es evidente una descomposición espinoidal en la muestra.

En la figura 2 se muestran las curvas de ATD/TG correspondientes al sistema binario $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$, con composición 80: 20 de SnO_2 : TiO_2 , y al sistema ternario con composición 80: 18: 2 de SnO_2 : TiO_2 : CoO , obtenidas tanto por coprecipitación como por Pechini. Los polvos obtenidos por coprecipitación, figuras 2(a) y 2(c), presentan una pérdida continua de peso durante todo el intervalo de temperatura estudiado siendo muy pronunciado hasta los $\sim 200^\circ\text{C}$, donde se presenta una pequeña zona de peso constante hasta los 250°C , y luego la pérdida de peso es muy suave debido al desprendimiento de OH^- del sistema

a medida que avanza la cristalización del SnO_2 . En la curva de ATD correspondiente al sistema binario, figura 1(a), aparece un pico endotérmico a una temperatura de $\sim 100^\circ\text{C}$ que corresponde a desprendimiento de agua por parte del sistema. El pico exotérmico a $\sim 220^\circ\text{C}$ debe representar el re-acomodamiento de los átomos que conforman la estructura de los oxihidróxidos de estaño para favorecer la consolidación de la estructura del óxido y su cristalización. Aún a 450°C no hay una buena cristalización del SnO_2 , los picos de la casiterita son anchos tal como lo indican los difractogramas correspondientes, figuras 1(a) y (c); las muestras tratadas térmicamente a 900°C si están bien cristalizadas.

La muestra del sistema SnO_2 - TiO_2 - CoO presenta una curva de ATD, figura 2(c), muy similar al del sistema binario salvo que presenta además un pico a $\sim 320^\circ\text{C}$ que debe representar el desprendimiento del acetato que aún puede estar presente en la muestra y que proviene del precursor de cobalto. Simultáneamente a las reacciones exotérmicas de re-acomodamiento de los átomos en los oxihidróxidos de estaño y desprendimiento de acetato, se debe dar la cristalización de los óxidos de estaño, titanio y cobalto; los resultados de DRX indican que a 450°C la casiterita es la fase cristalina más importante en la muestra. Los cambios que presenta la línea de base del ATD de la figura 2(c) debe indicar variaciones en la conductividad térmica de la muestra en estudio en relación con la muestra de referencia, debido a procesos de sinterización que deben estar ocurriendo en su interior.

Para la muestra de $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ obtenida por Pechini, figura 2(b), se observa una pérdida apreciable de peso a partir de los $\sim 250^\circ\text{C}$ hasta los 600°C ; luego la muestra mantiene su peso constante. En el intervalo de temperatura mencionado se presentan las reacciones de descomposición de los compuestos de carbono del Sn y Ti, y la cristalización de los óxidos tal como lo indican los picos exotérmicos que allí aparecen.

Para el sistema ternario obtenido por el método Pechini, el comportamiento de las curvas de ATD/TG, figura 2(d), es similar al del sistema binario, figura 2(b); gran pérdida de peso entre $\sim 250^\circ\text{C}$ y 600°C donde deben ocurrir las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos de Sn, Ti y Co y la formación de sus óxidos. Según los datos de DRX, figura 1(d), el SnO_2 es la fase cristalina más importante en el polvo cerámico a partir de los 600°C .

3.2. Sinterización de los polvos cerámicos obtenidos

En la figura 3 se muestran las curvas de contracción y velocidad de contracción, en función de la temperatura, de muestras de SnO_2 , $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ y SnO_2 - TiO_2 - CoO obtenidas

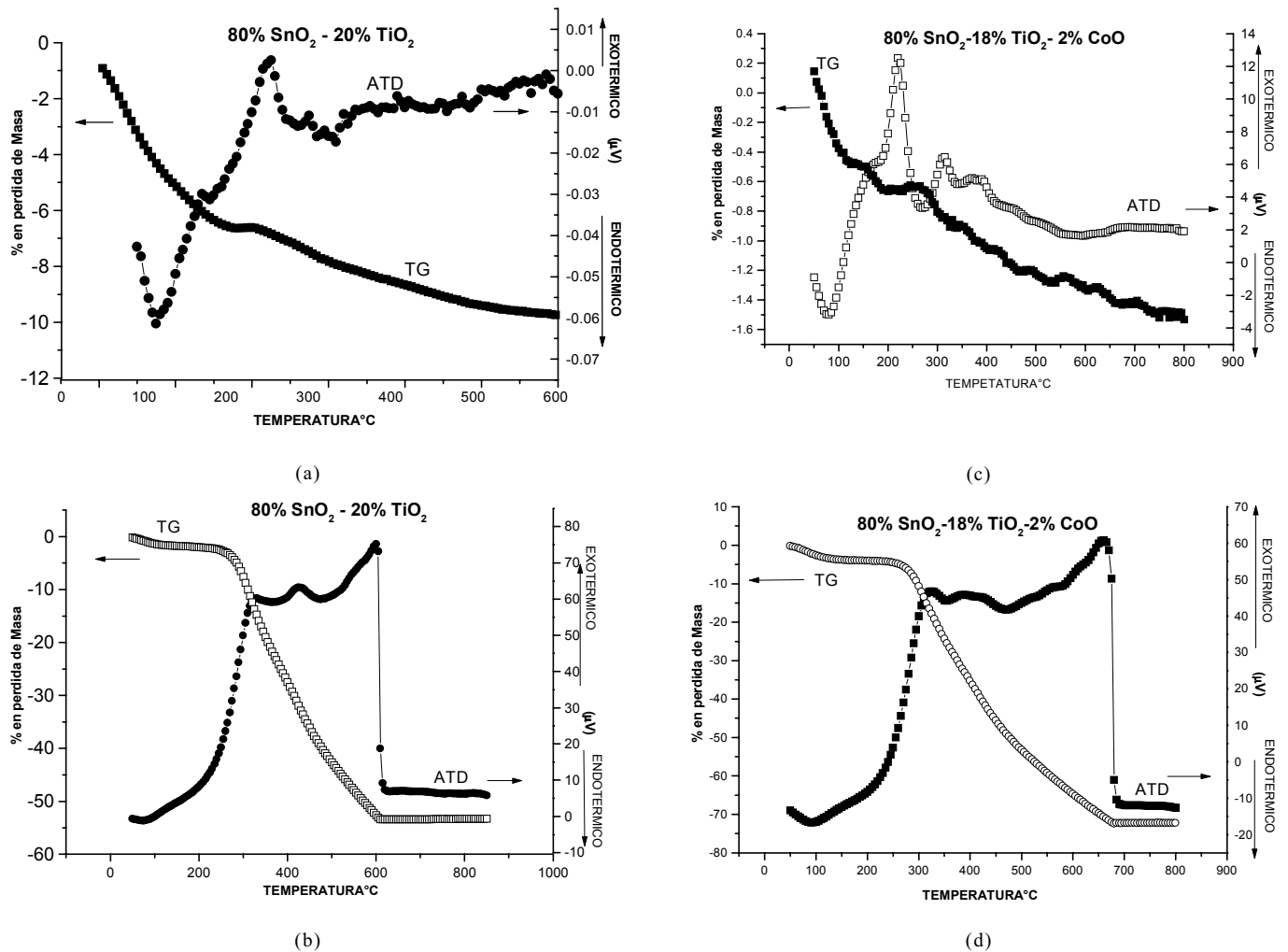


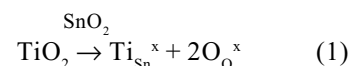
Figura 2. Curvas de ATD/TG de los polvos cerámicos sintetizados por coprecipitación, (a) y (c), y por Pechini, (b) y (d).

tanto por coprecipitación como por Pechini, prensadas uniaxialmente en un troquel cilíndrico y posteriormente vueltas a prensar de manera isostática a 210 Mpa. Como se observa en la figura 3, el SnO₂ no presenta mecanismos de densificación en el rango de temperatura considerado. La presencia de TiO₂ en el sistema favorece la contracción de las muestras, independiente del método de síntesis empleado, pero es mucho más evidente este efecto cuando está presente el CoO; en este último caso las pastillas comienzan a contraer a partir de los 800°C independiente del método de síntesis empleado.

Las curvas de contracción y velocidad de contracción, como función de la temperatura, para el sistema binario con composición 80: 20 de SnO₂ y TiO₂, muestran claramente dos regiones de contracción lineal e indican que

sólo hay un mecanismo de densificación entre 1200 y 1300°C, para los polvos obtenidos por coprecipitación, y entre 1100 y 1200°C, para los sintetizados por el método Pechini. No se observa el mecanismo de densificación a 1000°C señalado por Bueno y colaboradores (**Bueno P. R. et. al.** 2003). Esto puede deberse a que la concentración de TiO₂ en el sistema, 20%, es aún baja para que se haga evidente este mecanismo asociado al óxido de titanio.

El mecanismo de densificación que se activa a temperaturas entre 1100 y 1300°C, en el sistema binario, no se puede justificar por la creación de vacancias de oxígeno a través de la sustitución del Ti por el Sn:



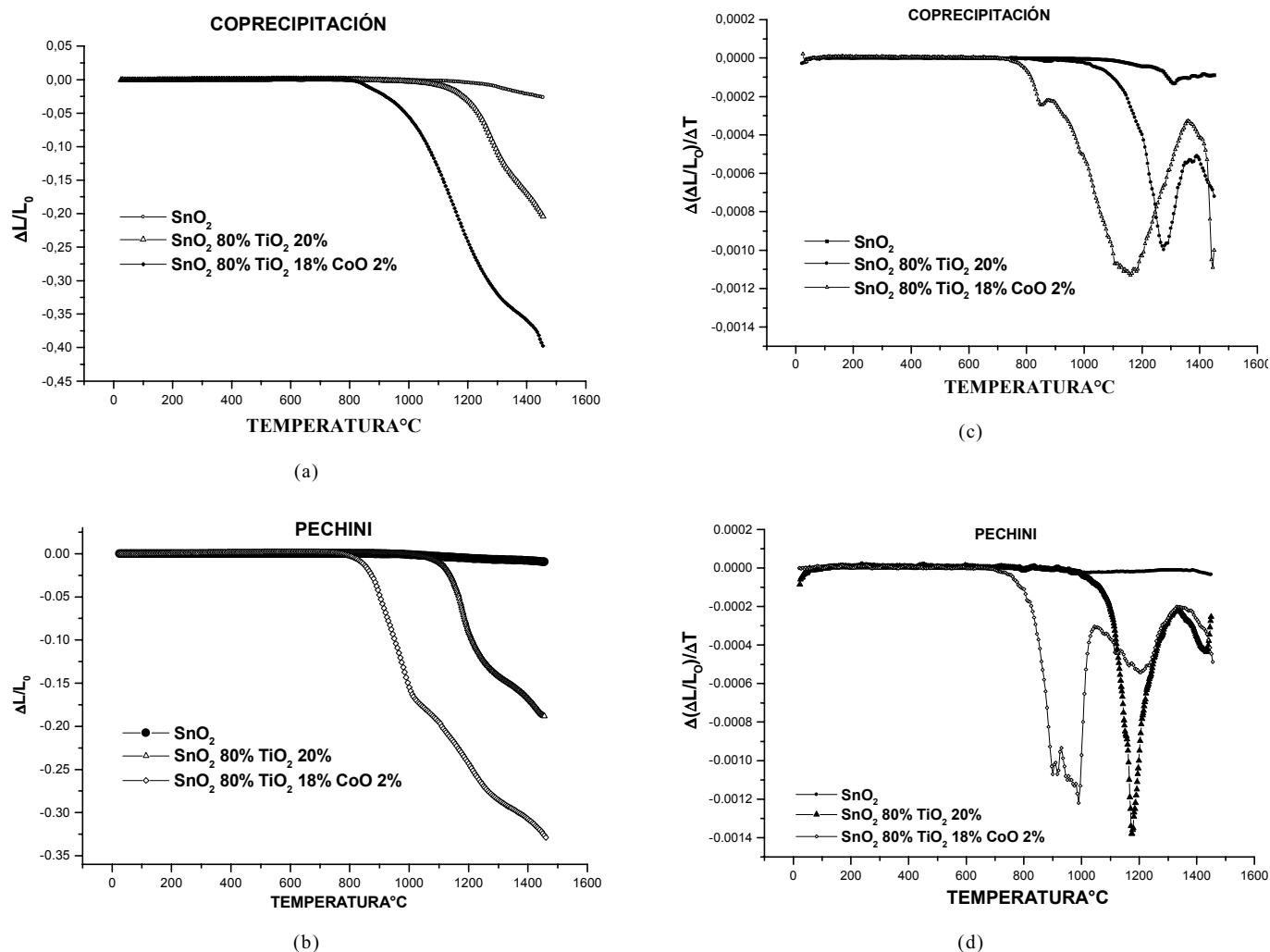
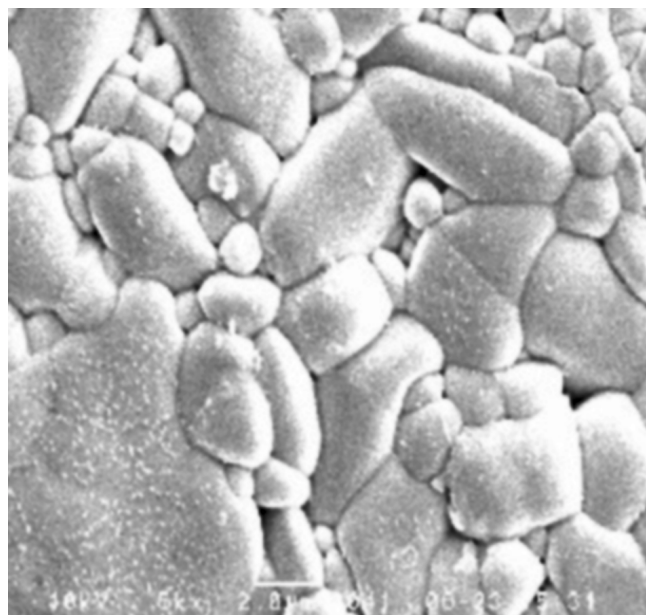


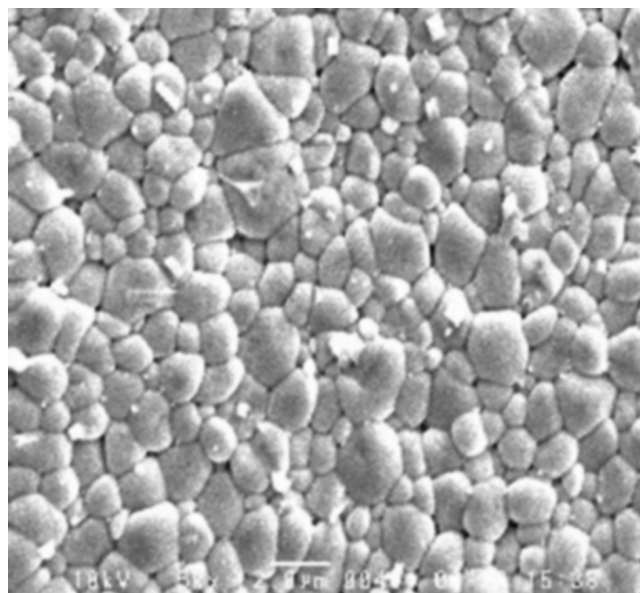
Figura 3. Curvas de contracción y velocidad de contracción, en función de la temperatura, correspondientes a muestras de polvos cerámicos sintetizados por coprecipitación, (a) y (c), y por Pechini, (b) y (d), respectivamente.

Como se indica en la literatura (**Bueno P. R. et. al. 2003**) para entender el mecanismo de transporte de masa que ocurre en el sistema $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ entre 1100 y 1300°C se debe considerar que la fugacidad del oxígeno puede dar origen a vacancias de oxígeno, como defectos intrínsecos, cuya concentración se puede incrementar a altas temperaturas; estas vacancias difundirían rápidamente por los bordes de grano favoreciendo la contracción del sistema binario. Dado que en estas muestras el SnO_2 y el TiO_2 comparten una estructura común, y por lo tanto la sub-red de oxígenos, la difusividad en el sistema $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ debe contener aportes de los mecanismos de transporte de masa más importantes que ocurren en el SnO_2 puro y el TiO_2 puro. Por otro lado, el potencial químico del sistema debe cambiar como consecuencia de la alteración de la naturaleza del enlace químico en la mezcla.

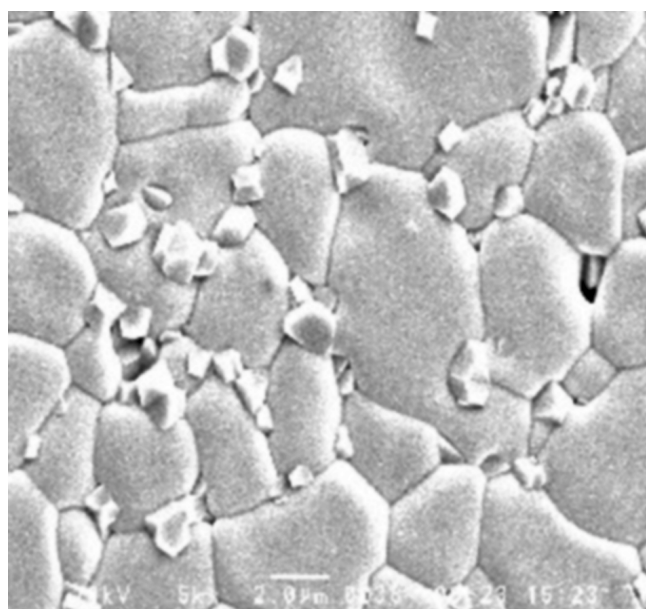
En el SnO_2 predomina el enlace covalente lo que impide la densificación del material durante su sinterización. Los mecanismos de transporte de masa que predominan en este óxido son el de difusión superficial por debajo de los 800°C y la evaporación condensación por encima de esta temperatura (**Bueno P. R. 2003**). Para el caso del TiO_2 el enlace iónico es el más importante lo que facilita la densificación sin adición de dopantes dado que el transporte de masa ocurre por difusión iónica. Es por esto que la adición del TiO_2 a la red de SnO_2 , que origina el desarrollo de una solución sólida sustitucional, debe modificar la naturaleza del enlace químico, y por lo tanto sus propiedades fisicoquímicas, así como los mecanismos de transporte de masa mencionados; lo anterior lleva a considerar la solución sólida como la fuerza conductora de la densificación (**Bueno P. R. et. al. 2003**).



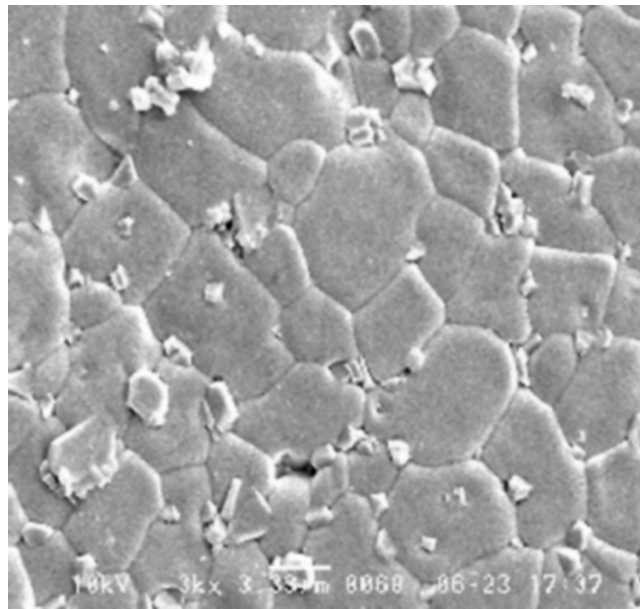
(a)



(c)



(b)



(d)

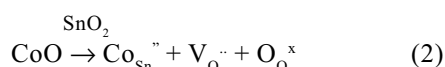
Figura 4. Fotografías obtenidas con MEB de la microestructura de muestras sinterizadas a 1350°C durante 2 horas y que fueron conformadas utilizando polvos cerámicos obtenidos por el método de coprecipitación (a) y (b) y por Pechini (c) y (d). El sistema $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ tiene una composición 80: 20 y el sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-CoO}$ una composición 80: 18: 2, respectivamente.

Las curvas de contracción y velocidad de contracción, en función de la temperatura, para el sistema ternario de $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-CoO}$, figuras 3(c) y 3(d), presentan la activación de los mecanismos de densificación a: $\sim 850^\circ\text{C}$ y 1150°C , para las muestras que contienen polvos cerámicos

obtenidos por coprecipitación, y entre $\sim 900^\circ\text{C}$ y 1000°C y a $\sim 1180^\circ\text{C}$, para las muestras correspondientes a polvos obtenidos por Pechini. El mecanismo de densificación que se activa entre ~ 850 y 1000°C se presenta en el sistema binario $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ y corresponde al aporte del TiO_2 al trans-

porte de masa (Bueno P. R. et. al. 2003). Este mecanismo está relacionado con la alta concentración de defectos predominantes en la estructura a $\sim 1000^\circ\text{C}$ entre los que se destacan vacancias de oxígeno doblemente ionizadas y Ti^{4+} intersticial; la difusión de estos iones intersticiales y las vacancias de titanio pueden ser los responsables de la densificación en este intervalo de temperatura.

La presencia de cobalto es muy importante para la densificación del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-CoO}$ tal como se puede observar en las curvas de contracción y velocidad de contracción de la figura 3. La presencia del cobalto favorece la activación del mecanismo de densificación entre ~ 850 y 1000°C , que se considera propio del TiO_2 puro (Bueno P. R. et. al. 2003); en el sistema binario obtenido por coprecipitación ocasiona el desplazamiento hacia bajas temperaturas, $\sim 1150^\circ\text{C}$, del mecanismo que se activa entre 1200 y 1300°C , y reduce la intensidad del mecanismo que se activa entre 1100 y 1200°C en el sistema $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ obtenido por Pechini. La explicación a estos efectos del cobalto hay que buscarla en el comportamiento del sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO}$, en el cual se forman vacancias de oxígeno a través de la siguiente reacción (Cerri J. A. et. al. 1996):



En el sistema ternario se deben considerar los aportes al mecanismo de transporte de masa de las vacancias

que se generan por la fugacidad del oxígeno, y su rápida difusión por los bordes de grano, el incremento del flujo de masa debido a las vacancias de oxígeno que se generan a través de la reacción de la ecuación 2 y a la concentración de defectos intrínsecos que predominan en el sistema a $\sim 1000^\circ\text{C}$.

3.3. Densificación de los polvos cerámicos obtenidos

Las pastillas prensadas se sinterizaron a 1350°C durante 2 horas, a una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$; se enfriaron a una velocidad de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Los datos de densidad de las muestras prensadas y sinterizadas, utilizando los polvos cerámicos obtenidos a través de los dos métodos de síntesis, se indican en la tabla II. Ellos muestran que la densificación se favorece con la adición de TiO_2 a la estructura de SnO_2 , y se incrementa con el aumento de la concentración de este óxido en el sistema; esto corrobora los resultados de dilatometría. Lo anterior es un resultado importante si se considera el uso del sistema $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ como sensor de gas donde no se requiere una alta densidad para los dispositivos sinterizados.

Cuando se adiciona cobalto al sistema binario $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, las muestras densifican mucho más, alcanzándose densificaciones de $\sim 96\%$ de la densidad teórica. Este resultado está de acuerdo con los datos obtenidos del estudio de dilatometría donde se observó una mayor contracción en muestras que contenían CoO (ver figura 3). Una mayor densidad de las muestras sinterizadas se

Tabla II. Valores de densidad de muestras prensadas y sinterizadas utilizando los polvos cerámicos obtenidos a través de los dos métodos de síntesis empleados: (a) coprecipitación y (b) Pechini.

Coprecipitación			ρ teórica (g/cm ³)	ρ isostática (g/cm ³)	% ρ	ρ sinterizada (g/cm ³)	% ρ
SnO_2	TiO_2	CoO					
100			6,95	2,741	39,94	3,324	47,83
80	20		6,678	2,78	41,63	4,087	61,2
90	10		6,406	2,604	40,65	3,76	58,77
80	15	5	6,4354	2,366	36,76	6,15	95,56
80	18	2	6,4795	2,57	39,66	6,24	96,3

(a)

Pechini			ρ teórica (g/cm ³)	ρ isostática (g/cm ³)	% ρ	ρ sinterizada (g/cm ³)	% ρ
SnO_2	TiO_2	CoO					
100			6,95	2,398	34,5	3,197	46,03
80	20		6,678	2,9643	44,389	4,64	69,6
90	10		6,406	2,4173	37,7335	3,92	61,3
80	15	5	6,4354	2,1229	32,98	6,16	95,72
80	18	2	6,4795	2,4477	37,76	6,16	95,06

(b)

puede lograr haciendo óptimo el tratamiento térmico al que es sometido el polvo cerámico sintetizado con el fin de obtener los óxidos de interés; también se le puede realizar una molienda en atricción para romper los aglomerados que se formen en el sistema. Una alta densificación de las muestras es necesaria cuando se considera el uso del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-CoO}$ como varistor.

Es evidente el tamaño de grano pequeño en las muestras conformadas y sinterizadas a partir de los polvos sintetizados por el método Pechini, figuras 4(c) y 4(d). Las fotografías de las muestras correspondientes al sistema binario $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ ilustran las zonas de las mismas que presentan una mayor densificación. Mientras la microestructura de la figura 4(a) muestra heterogeneidad en el tamaño de grano, con crecimiento anormal de grano, la figura 4(c) indica un tamaño de grano más homogéneo (menor de 2 μm) en la muestra obtenida por Pechini.

Para el sistema ternario $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-CoO}$, las figuras 4(b) y 4(d), los granos crecen más que los del sistema binario y la porosidad disminuye bastante, lo que justifica los altos valores de porcentaje de densificación que presentan las muestras sinterizadas de esta sistema como se puede observar en la tabla II. También es evidente en esta muestras la presencia de precipitados que pueden estar constituidos por compuestos de estaño – cobalto del tipo CoSnO_3 o Co_2SnO_4 como se señala en la literatura (**J. Fayat & M.S. Castro**, 2003). El tamaño de grano de las muestras obtenidas utilizando los polvos cerámicos sintetizados por coprecipitación, $> 10 \mu\text{m}$, es mayor que el correspondiente a la muestra conformada con los polvos sintetizados por Pechini, $< 10 \mu\text{m}$.

4. Conclusiones

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

1. Los métodos químicos utilizados, coprecipitación y método Pechini, permiten obtener polvos cerámicos de tamaño nanométrico de los sistemas $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ y $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-CoO}$. El control sobre los mecanismos de formación de las partículas permite obtener polvos cerámicos con características pre-determinadas, en tamaño y forma de partícula, y garantiza la reproducibilidad de los métodos de síntesis.
2. Con base en el análisis térmico realizado a los polvos cerámicos sintetizados, y los resultados de DRX, se puede concluir que a partir de los 450°C , para el método de coprecipitación, y los 600°C , para el método Pechini, la única fase presente en las muestras es SnO_2 .

Por lo tanto, con base en estos datos, los trabajos futuros deberán abordar el tema de la determinación de las condiciones adecuadas para el tratamiento térmico, en temperatura y duración, para garantizar la completa conformación de los óxidos en los sistemas binarios, y terciarios, reduciendo la posibilidad de formación de agregados de nanopartículas difíciles de romper.

3. Independiente del método de síntesis, y para las composiciones estudiadas, las muestras tratadas a 900°C durante 2 horas, presentan descomposición espinoidal. Habría que realizar un estudio más cuidadoso para determinar cual es el efecto del proceso de síntesis utilizado sobre las características de la solución sólida que se forma en los sistemas binarios, $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$, y ternario, $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-CoO}$, y el diagrama de fases de los mismos.
4. La presencia del TiO_2 en los sistemas estudiados ayuda a la densificación del SnO_2 en un grado no tan alto como cuando está presente el CoO en el polvo cerámico. Considerando el uso de los sistemas $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ como sensores de gas este resultado es importante debido a que estos dispositivos no requieren presentar alta densificación. Por otro lado, está en desarrollo un estudio sobre el comportamiento varistor del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-CoO}$, que sí requiere de alta densificación,

Agradecimientos

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

Bibliografía

- Ahn J. P., Park J. K., Huh M. Y.** 1997, Effect of green density on the subsequent densification and grain growth of ultrafine SnO_2 powder during isochronal sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**: 2165-2167.
- Ararat C., Varela J. A., Rodríguez-Páez J. E.** 2004, Uso de métodos químicos para obtener polvos cerámicos del sistema $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$, *Bol. Soc. Española Ceram. y Vidrio* (aceptado para publicación).
- Brito G. E. S., Pulcinelli S. H., Santilli C. V.** 1996, Anisotropy of crystallite growth during sintering of SnO_2 xerogel, *J. Mater.Sci.*, **31**: 4087-4092.

- Bueno P. R., Pianaro S. A., Pereira E. C., Bulhoes L. O. S., Longo E., Varela J. A.** 1998, Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, **84**: 3700-3705.
- Bueno P. R., Cassia-Santos M. R., Leite E. R., Longo E., Bisquert J., Garcia-Belmonte G., Fabregat-Santiago F.** 2000, Nature of Schottky-type barrier of highly dense SnO₂ systems displaying non-ohmic behaviour, *J. Appl. Phys.*, **88**: 6545-6548.
- Bueno P. R., Cassia-Santos M. R., Simoes L. G. P., Gomes J. W., Longo E., Varela J. A.** 2002, Low-voltage varistor based on (Sn, Ti)O₂ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (1): 282-284.
- Bueno P. R., Leite E. R., Bulhoes L. O. S., Longo E., Paiva-Santos C. O.** 2003, Sintering and mass transport features of (Sn, Ti)O₂ polycrystalline ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**: 887-896.
- Cassia-Santos M. R.** 2003, Propiedades microestructurales y eléctricas del sistema (Sn_{1-x}Ti_x)O₂, trabajo de Doctorado Universidad Federal de San Carlos, San Carlos – SP, (en Portugués).
- Castro M. S., Aldao C. M.** 1998, Characterization of SnO₂-varistors with different additives, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**: 2233-2239.
- Cerri J. A., Leite E. R., Gouvea D., Longo E.** 1996, Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**: 799 – 804.
- Chopra K. L., Major S., Pandya P. K.** 1983, Transparent conductors – A status review, *Thin Solids Films*, **102**: 1-10.
- Chung W. Y., Lee D. D., Sohn B. K.** 1992, Effects of added TiO₂ on the characteristics of SnO₂ – based thick film gas sensors, *Thin Solid Films*, **221**: 304-310.
- DeHoff R. T.** 1993, Thermodynamics in materials science, McGraw Hill Inc., New York.
- Duhn J. G., Jou J. W., Chiou B. S.** 1989, Catalytic and gas characteristic in Pd-doped SnO₂, *J. Electrochem. Soc.*, **136**: 2740-2746.
- Fagan J. G., Amarakon V. R. W.** 1993, Reliability and reproducibility of ceramic sensors – III, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**: 119-129.
- Fayat J., Castro M.S.,** 2003, Defect profile and microstructural development in SnO₂ – based varistors, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**: 1585 – 1591.
- Finklea H. O.** 1988, Semiconductor electrodes, Elsevier, Amstendar.
- Flevaris N. K.** 1987, Spinoidal decomposition in tetragonal system: SnO₂-TiO₂, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**: 301-304.
- Giuntini J. C., Granier W., Zanchetta J. V., Taha A.** 1990, Sol-gel preparation and transport properties of a tin oxide, *J. Mat. Sci. Lett.*, **9**: 1383-1388.
- Gopel W., Shierbaum K. D.** 1995, Current status and future prospects, *Sens. Actuators B*, **26-27**: 1-12.
- Herring C.** 1950, Effect of change of scale on sintering phenomena, *J. Appl. Phys.*, **21** (4): 301-330.
- Hillird J. E.** 1970, Spinodal decomposition, en *Phase transformations*, H. I. Aaronson (Editor), ASM, Materials Park, Ohio, pp 497.
- Jarzebski J. M., Marton J. P.** 1976, Physical properties of SnO₂ materials-II. Electrical properties, *J. Electrochem. Soc.*, **129**: 299C-310C.
- Kimura T., Inada S., Yamaguchi T.** 1989, Microstructure development in SnO₂ with and without additives, *J. Mater. Sci.*, **24**: 220-226.
- Leite E. R., Nascimento A. M., Bueno P. R., Longo E., Varela J. A.** 1999, The influence of sintering process and atmosphere on the non-ohmic properties of SnO₂-based varistor, *J. Mat. Sci. Mater. Electron.*, **10**: 321-327.
- Leite E. R., Gomes J. W., Oliveira M. M., Lee E. J. H., Longo E., Varela J. A. J. A., Paskocimas C. A., Boschi T. M., Lanciotti F., Pizani P. S., Soares P. C.** 2002, Synthesis of SnO₂ nanoribbons by a carbothermal reduction process, *J. nanosci. Nanotechn.*, **2** (2): 125-128.
- Ortiz A., Mendoza M., Rodríguez-Páez J. E.** 2001, Naturaleza y formación de los complejos intermedios del sistema SnCl₂-NH₄OH-H₂O, *Mater. Res.*, **4** (4): 265-272.
- Olivi P., Souza E. C. P., Longo E., Varela J. A., Bulhoes L.O.S.** 1993, Preparation and characterization of a dip-coated SnO₂ film for transparent electrodes for transmissive electrochromic devices, *J. Electrochem. Soc.*, **140**: L81.
- Park M., Mitchell T. E., Heuer A. H.** 1975, Subsolidus equilibria in the TiO₂-SnO₂ system, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**: 43-47.
- Pianaro S. A., Bueno P. R., Longo E., Varela J. A.** 1995, A new SnO₂-based varistor system, *J. Mat. Sci. Lett.*, **14**: 692-694.
- Redecka M., Zakrzewska K., Rekas M.** 1998, SnO₂-TiO₂ solid solutions for gas sensors, *Sens. Actuators B*, **47**: 194-204.
- Redecka M., Pasierb P., Zakrzewska K., Rekas M.** 1999, Transport properties of (Sn,Ti)O₂ polycrystalline ceramics and thin films, *Solid State Ionics*, **119**: 43-48.
- Santilli.- C. V., Pulcinelli S. H., Craievich A. F.** 1995, Porosity evolution in SnO₂ xerogel during sintering under isothermal condition, *Phys. Rev. B*, **51**: 8801-8809.
- Sze S. M.** 1994, Semiconductor sensors, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Varela J. A., Whittermore O. J., Ball M. J.** 1987, Structural evolution during the sintering of SnO₂ and SnO₂-2 mole % CuO, en *Sintering'85*, G. C. Kuczynski, D. P. Uskokovic, H. Palmour III, M. M. Ristic (Editores), Plenum Press, New York, pp. 259-268.
- Wang Y. J., Wang J. F., Chen H. C., Zhong W. L., Zhang P. L., Dong H., Zhao L. Y.** 2000, Electrical properties of SnO₂-ZnO-Nb₂O₅ varistor system, *J. Phys. D: appl. Phys.*, **33**: 96-99.
- Yamamoto T., Shimizu H.** 1982, Some considerations on stability of electrical resistance of the TiO₂/SnO₂ ceramic moisture sensor, *IEEE Trans. Components, Hybrids&Manuf. Techn.*, **CHMT-5** (2): 238-241.
- Yan M. F., Rhodes W. W.** 1982, Preparation and properties of TiO₂ varistors, *Appl. Phys. Lett.*, **40** (6): 536-537.

Recibido el 14 de mayo de 2004

Aprobado para su publicación el 16 de noviembre de 2004

