

# USO DE MÉTODOS QUÍMICOS EN LA OBTENCIÓN DE SnO<sub>2</sub> EMPLEADO COMO SENSOR DE GASES

Por

A. Montenegro<sup>1\*</sup>, M. Ponce<sup>2</sup>, M. S. Castro<sup>2</sup>, J. E. Rodríguez-Páez<sup>1</sup>

## Resumen

**Montenegro A., M. Ponce, M. S. Castro, J. E. Rodríguez-Páez:** Uso de métodos químicos en la obtención de SnO<sub>2</sub> empleado como sensor de gases. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **31**(120): 405-413, 2007. ISSN 0370-3908.

En este trabajo se sintetizaron polvos cerámicos pertenecientes al sistema SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a través de los métodos de precipitación y precursor polimérico (Pechini). Estos métodos permitieron obtener partículas nanométricas, con alta pureza química. Los polvos obtenidos se caracterizaron utilizando análisis térmico (ATD/TG), Difracción de Rayos X (DRX), distribución de tamaño de partícula y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Con el fin de determinar su comportamiento como sensor, con los polvos sintetizados se conformaron películas gruesas sobre sustratos de alúmina a través de la técnica de "screen printing". Se determinó la variación temporal de la resistencia eléctrica del sensor al cambiar la atmósfera de vacío a oxígeno o de vacío a monóxido de carbono. Se determinó la sensibilidad y estabilidad del sensor de gas.

**Palabras clave:** Sensor de gas, Síntesis, SnO<sub>2</sub> - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, precipitación, precursor polimérico.

## Abstract

In this work, SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic powders were synthesised through precipitation and polymeric precursor (Pechini) methods. Through these methods, high purity nanometric particles were obtained. Powders were characterised through Simultaneous Gravimetric and Differential Thermal Analyses (DTA/TG), X-Ray Diffraction (XRD), particle size distribution and Scanning Electron Microscopy (SEM). Then, employing the synthesised powders thick films were conformed and their electrical behaviour was determined. Time response of the sensor electrical resistance when the atmosphere is changed from vacuum to oxygen or to carbon monoxide was registered. Also, the sensitivity and stability of the sensor were determined.

**Keywords:** Gas sensor, synthesis, SnO<sub>2</sub> - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, precipitation, polymeric precursor.

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

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, INTEMA, Mar del Plata, Argentina.

\* Correo electrónico: amontenegro@unicauca.edu.co

## 1. Introducción

El óxido de estaño,  $\text{SnO}_2$ , es un material semiconductor transparente con gran estabilidad química y mecánica. Sólo tiene una fase estable que presenta una estructura cristalina tetragonal tipo rutilo (Jarzebski J. M. et. al. 1976). Los parámetros de red son  $a = 4.737 \text{ \AA}$  y  $c = 3.186 \text{ \AA}$ . Su densidad es  $6.95 \text{ gcm}^{-3}$  y su punto de fusión de  $1630^\circ\text{C}$  (Bernardi M.I.B. et. al. 2002). Esta estructura cristalina contiene átomos metálicos en coordinación octaédrica y oxígeno en coordinación planar. El óxido de estaño es un semiconductor tipo n debido a la existencia de niveles donores que se atribuyen generalmente a la simple y doble ionización de las vacancias de oxígeno (Delgado R. 2001). La sensibilidad de los sensores basados en óxido de estaño cuando son expuestos a gases reductores es el resultado de una reacción química del oxígeno quimisorbido, con gases como el hidrógeno, monóxido de carbono o los hidrocarburos (Sze S.M. 1997,). El oxígeno ionizado, adsorbido en la superficie, toma electrones de la banda de conducción del óxido de estaño ocasionando la disminución de su densidad de carga electrónica y por lo tanto de su conductividad (Serrini P. 1997, Madau M.J. et. al. 1989).

Otro aspecto que condiciona la conductividad eléctrica, para el caso de un semiconductor tipo n, son las fronteras de grano en las muestras tratadas térmicamente; en esta región la posición del nivel de Fermi debe ser menor que la que tiene normalmente en el 'bulk' del material. Cuando el  $\text{SnO}_2$  es expuesto a una atmósfera de gas, a temperatura moderada, pueden ocurrir dos procesos: (1) adsorción de moléculas del gas debido a la gran reactividad de la superficie del  $\text{SnO}_2$  y/o (2) reacción de las moléculas de gas con las moléculas quimisorbidas en la superficie del óxido (Huamán F. et. al. 1998, Ponce M. A. 2003, Barsan N. et. al. 2001).

Las propiedades eléctricas de los cerámicos policristalinos de  $\text{SnO}_2$  dependen del método de preparación del polvo cerámico, de la temperatura y de la atmósfera utilizada para el tratamiento térmico. La síntesis de los polvos cerámicos de  $\text{SnO}_2$ , puro o dopado, se ha realizado a través de métodos como: sol-gel, coprecipitación de oxalatos o hidróxidos, precursor polimérico, reacciones en estado sólido a través de la descomposición de carbonatos, deposición en fase vapor y la oxidación de  $\text{SnO}$  (a) a  $\text{SnO}_2$  por crecimiento epitaxial (Giuntini J.C. et. al. 1990, Leite E.R. et.al. 2002).

A pesar que los sensores de gases basados en  $\text{SnO}_2$  se encuentran muy comercializados aún es necesario mejorar el comportamiento de los mismos (Liu F. et. al. 2004).

Uno de los parámetros a mejorar es la estabilidad de la resistencia del sensor a largo tiempo para una concentración constante de gas; para ello se viene realizando un gran trabajo incorporando dopantes adecuados a los polvos de  $\text{SnO}_2$  (Schweizer-Berberich M. et. al. 1996, Radecka M. et. al. 1998, Liu F. et. al. 2004).

Por otro lado, el óxido de bismuto en fase estable es un semiconductor tipo p, y se ha utilizado en la detección de humo (Aroutionian V.M. et. al. 1995, Adamian Z.N. et. al. 1996), adicionándole otros óxidos semiconductores mejora el sensado de CO y también se utiliza para el sensado de NO y  $\text{H}_2$  (Sberveglieri G. et. al. 1992, Devi G.S. et. al. 1999).

En este trabajo se utilizaron dos métodos de síntesis para obtener polvos cerámicos del sistema  $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ : coprecipitación y precursor polimérico (Pechini). Se conformaron películas gruesas con los polvos cerámicos y se determinó la variación de la resistencia eléctrica de las mismas al colocarlas en presencia de atmósferas de  $\text{O}_2$  y CO. Con base en estos últimos resultados se pudo conocer la sensibilidad y estabilidad de este sistema  $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  como sensor de gas.

## 2. Parte experimental

### 2.1. Síntesis del sistema $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , por coprecipitación

Las soluciones de los precursores de Sn y Bi, elementos básicos del proceso de síntesis, se obtuvieron a partir del proceso experimental que se detalla a continuación. Se prepararon separadamente soluciones acuosas 0.3 M de Sulfato de estaño ( $\text{SnSO}_4$  -Fisher Scientific 95%) y 0,1M de acetato de bismuto ( $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ -Aldrich 99.99%) en presencia de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ -Carlo Erba 99%). Las soluciones se agitaron continuamente a 200 r.p.m., a temperatura ambiente, hasta que no se observaron partículas de los precursores en suspensión. Luego se adicionó, mediante un dosificador (Metrohm Dosimat 685), hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ -Mallinckrodt 28%) a una velocidad de 0.034 ml/seg. (0,5 ml cada 15 seg.). A fin de obtener las curvas de valoración potenciométrica, se registró la variación del pH del sistema (pH-metro Metrohm 744) a medida que se adicionó el  $\text{NH}_4\text{OH}$  a los sistemas. El pH del sistema se graficó en función del volumen adicionado de precipitante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Las soluciones de estaño y bismuto obtenidas se mezclaron, en las composiciones indicadas en la Tabla I, a 4000 rpm durante 3 minutos utilizando un equipo de dispersión de alta cizalla (Ultraturrax Marca IKA. Mod. T-50).

La suspensión obtenida se dejó envejecer 24 horas a temperatura ambiente y luego se filtró al vacío para eliminar gran parte del volumen del solvente del sistema. El sólido húmedo se redispersó en 200 ml de agua destilada utilizando el equipo de dispersión. La suspensión obtenida se dejó reposar durante 24 horas; este proceso se repitió dos veces más y al final el producto obtenido se secó en una estufa a 60 °C durante 12 horas. El sólido resultante del secado se maceró utilizando un mortero de ágata.

## 2.2. Obtención de los polvos cerámicos de SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante el método de precursor polimérico (Pechini).

Para obtener el polvo cerámico por el método Pechini, inicialmente se calentaron 59,11 ml de etilenglicol (Mallinckodt 99.5%) a 70°C y se le adicionó lentamente 52,54 g. de ácido cítrico (Carlo Erba 99%) manteniendo constante la temperatura del sistema a 70°C, y agitando continuamente la mezcla, hasta obtener una solución transparente. Por separado se preparó una solución acuosa 0,1M de acetato de bismuto (Bi (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Aldrich 99.99%), adicionándole ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>-Carlo Erba %). A la mezcla de etilenglicol y ácido cítrico se le adicionaron el sulfato de estaño y la solución del precursor de bismuto para obtener el sistema SnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con las composiciones indicadas en la Tabla 1.

Cuando la mezcla de los precursores con el etilenglicol y el ácido cítrico quedó totalmente transparente, se redujo la temperatura a 25°C y se comenzó a adicionar NH<sub>4</sub>OH hasta llevar la solución a un pH de 9. Una vez alcanzado el pH final, garantizando que no se había formado ningún precipitado en el sistema, se calentó la solución a 140°C, en agitación constante, hasta que se formó una resina de color negra. La resina obtenida se calcinó a 350°C y el sólido resultante de esta pre-calcinación se maceró utilizando un mortero de ágata.

## 2.3. Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos

Los polvos obtenidos, tanto por coprecipitación como por Pechini, fueron caracterizados inicialmente utilizando Análisis Térmico Diferencial (ATD) (DTA-50 Shimadzu) en una atmósfera de aire seco con flujo de 7 l/min., a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Con esta técnica se determinaron las temperaturas donde ocurren los principales cambios de fase, descomposición de la fase orgánica y los procesos de cristalización; a partir de estos resultados se definió la temperatura a la que se deben someter los polvos cerámicos obtenidos a través de las rutas

**Tabla 1.** Concentración de óxido de estaño y bismuto para obtener las muestras.

| Método de síntesis | % en moles de óxido de Bi | % en moles de óxido de Sn |
|--------------------|---------------------------|---------------------------|
| Precipitación      | 0.5                       | 99.5                      |
| Precipitación      | 1                         | 99                        |
| Pechini            | 0.5                       | 99.5                      |
| Pechini            | 1                         | 99                        |
| Pechini            | 3                         | 97                        |

químicas utilizadas con el objetivo de obtener solo las soluciones sólidas de SnO<sub>2</sub> – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La determinación de las fases cristalinas presentes en los polvos se realizó mediante difracción de rayos X (DRX); el equipo que se utilizó fue un difractómetro marca Philips, utilizando la radiación del Co ( $\gamma=1,790\text{Å}$ ). La distribución de tamaño de partícula de los polvos cerámicos sintetizados se determinó utilizando un equipo Micromeritics Sedigraph 5000D y el tamaño y morfología de las partículas se definieron empleando Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (Jeol 6460 LV).

## 2.4. Preparación de los dispositivos

Para la conformación de las películas gruesas se utilizaron sustratos de alúmina a lo que previamente se les depositaron electrodos interdigitales de oro mediante desputtering. Sobre estos sustratos se depositaron los polvos cerámicos de dióxido de estaño dopados con bismuto mediante la técnica de “*screen printing*”. Una vez depositadas, las películas fueron calcinadas a 500°C durante 2 horas. Luego, se extrajeron las películas y se las dejó enfriar a temperatura ambiente.

Posteriormente, se realizaron las determinaciones de la variación de la resistencia eléctrica al cambiar la atmósfera de vacío (10<sup>-4</sup> mmHg) a oxígeno (40 mmHg) y de vacío (10<sup>-4</sup> mmHg) a CO (40 mmHg) a 250°C y 350°C. Para ello, se realizó vacío en la celda para permitir la desorción de gases y luego se permitió el ingreso de los gases, oxígeno o CO; Las medidas se llevaron a cabo hasta que los valores de resistencia alcanzaron un valor estable. Luego se realizó vacío y se continuó con la toma de datos correspondiente.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Valoración potenciométrica

La curva de valoración potenciométrica de la figura 1, obtenida para una disolución 0.3M de SnSO<sub>4</sub> y 0.1 de HNO<sub>3</sub> al adicionar el agente precipitante (NH<sub>4</sub>OH), presenta 4 regiones bien definidas si se considera la varia-

ción de la pendiente de la curva; mientras la región A presenta una variación apreciable en el valor de pH la B es prácticamente plana, indicando un alto consumo de  $\text{OH}^-$  por parte del sistema. La región C muestra un cambio abrupto de la pendiente de la curva mientras en D el valor de la pendiente es muy pequeño y corresponde a la saturación de la disolución.

Al disolver  $\text{SnSO}_4$  en agua se presenta una disociación parcial del precursor que se puede representar a través de una reacción del siguiente tipo:



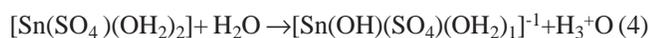
Por otro lado considerando la posible disociación completa de una porción del precursor, la siguiente reacción tendría lugar:



que produciría el complejo acuo de estaño, el cual podría seguir reaccionando con el agua a través de reacciones de hidrólisis expresadas por:



Adicional a la reacción anterior puede ocurrir hidrólisis espontánea de la especie sulfatada, producto de reacción 1, y que se puede expresar así:

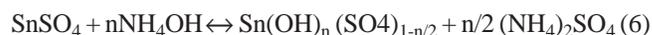


obteniéndose como productos protones,  $\text{H}_3^+\text{O}$ , los cuales disminuyen el pH del sistema. Por otro lado, si observamos la figura 1, en el segmento A de la curva donde se observa un leve incremento en el valor del pH, se debe presentar

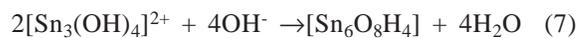
principalmente la neutralización del  $\text{HNO}_3$  por el  $\text{NH}_4\text{OH}$  que se adiciona, mediante la siguiente reacción:



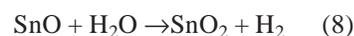
produciéndose nitrato de amonio. Además se pueden conformar sulfatos básicos de estaño a través de la siguiente reacción:



En el Segmento B, donde no se observa un cambio apreciable del pH, ocurre un alto consumo de  $\text{OH}^-$  suministrado por el  $\text{NH}_4\text{OH}$ . En esta zona de la curva debe presentarse, principalmente, la formación de especies polinucleares del tipo  $[\text{Sn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$  y  $[\text{Sn}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4]$ , etc., como resultado del desarrollo de las reacciones de condensación que experimentan las especies de estaño hidrolizadas. Los complejos tipo oxi-hidroxo que se pueden formar en esta región presentan una composición cercana a  $3\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , los cuales contienen agrupaciones de poliedros  $\text{Sn}_6\text{O}_8$  que se unen entre sí por enlaces de hidrógeno dando como resultado una fórmula estructural  $\text{Sn}_6\text{O}_8\text{H}_4$ , compuesto que puede formarse a partir de la siguiente reacción de condensación (Liu F. et. al. 2004):



Las especies polinucleares conformadas interactúan para formar los embriones y núcleos de la fase sólida. Luego, la casiterita ( $\text{SnO}_2$ ) se produce a través de la siguiente reacción:



En el segmento C ocurre un incremento abrupto del pH; en esta región la formación de complejos, compuestos de estaño y núcleos de fase sólida debe disminuir notablemente.

En el segmento D, que corresponde a la saturación del sistema, los fenómenos más importantes deben ser el de redisolución de la fase sólida y la formación de aglomerados de partículas coloidales.

### 3.2. Análisis térmico diferencial (ATD) y análisis termogravimétrico (TG)

Con el fin de analizar el efecto de los tratamientos térmicos sobre las muestras obtenidas por los métodos de Precipitación Controlada y Pechini y poder determinar la temperatura más adecuada a la que hay que someter la muestra para obtener las soluciones sólidas  $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  de interés, se realizaron ensayos de análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico.

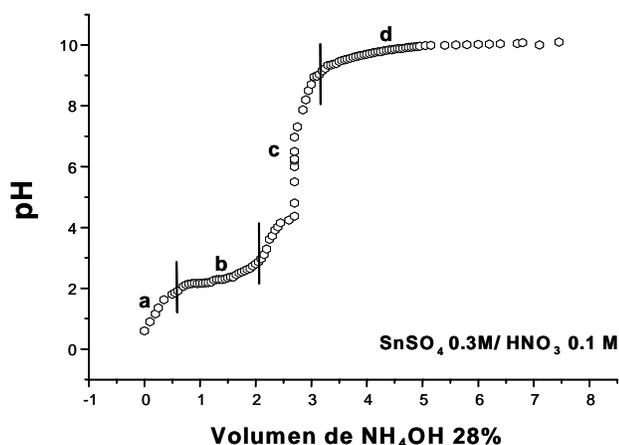
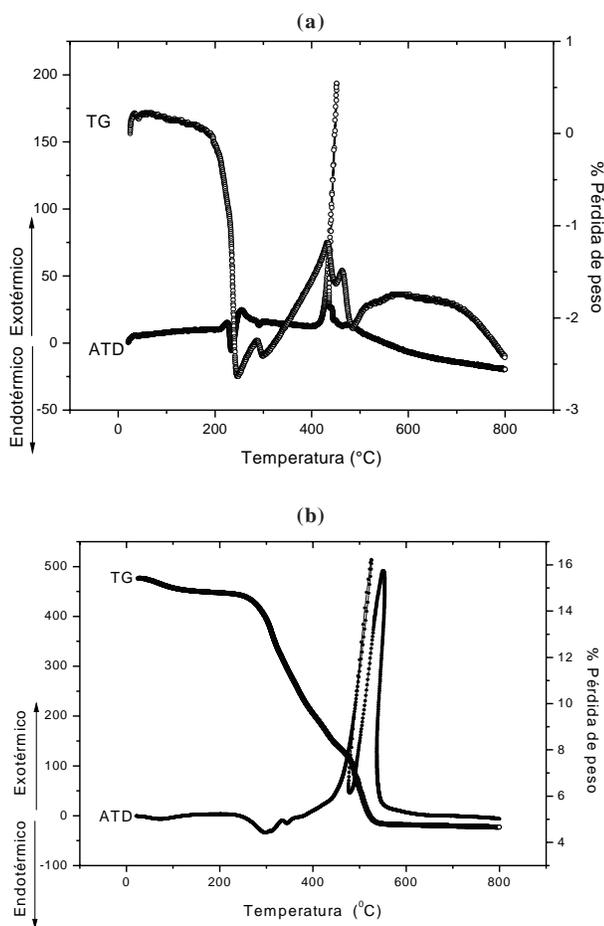


Figura 1. Curva de Valoración potenciométrica del sistema  $\text{SnSO}_4$  0.3M /  $\text{HNO}_3$  0.1M.

En la Figura 2a se indican las curvas de ATD/TG de la muestra con 0,5% de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  obtenida por precipitación controlada. En la curva de ATD se observa un pico endotérmico, asociado a una disminución en el peso de la muestra alrededor de  $200^\circ\text{C}$ , debido posiblemente a la descomposición de compuestos oxi-hidróxidos de estaño que se habrían conformado por la hidrólisis de las especies acu de este catión. Alrededor de los  $300^\circ\text{C}$  se observa un pequeño pico endotérmico, asociado a un aumento de peso, como lo indica la curva TG y que corresponde principalmente al cambio del estado de oxidación del bismuto pasando del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{Bi}^{3+}$ ) al  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  ( $\text{Bi}^{4+}$ ) y la volatilización del  $\text{NH}_3$ . A  $\sim 400^\circ\text{C}$  se observa un gran pico exotérmico debido a la cristalización de la casiterita  $\text{SnO}_2$  y conformación de las soluciones  $\text{SnO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ . Algo similar se observa en las curvas ATD/TG de las muestras que contienen diferentes concentraciones de bismuto.



**Figura 2.** Curvas de ATD-TG de la muestra con 0,5% en moles de Bi, obtenida por el método de precipitación controlada (a) y el método Pechini (b).

Las curvas de ATD/TG para una muestra obtenida por Pechini se ilustran en la Figura 2b. A  $\sim 300^\circ\text{C}$  comienza una gran pérdida de peso y se observa un pico endotérmico que puede representar el desprendimiento de agua y la volatilización de  $\text{NH}_3$  por parte de la muestra. Los dos picos exotérmicos, que se presentan entre  $450$  y  $550^\circ\text{C}$ , indican la oxidación de la fase orgánica presente en la muestra y la cristalización del  $\text{SnO}_2$  a partir de los oxicarbonatos de estaño; la gran pérdida de peso que presenta la muestra se debe a la gran cantidad de fase orgánica presente en ella y a su descomposición. Algo similar se observa para las muestras con diferentes concentraciones de bismuto.

### 3.3. Difracción de Rayos X (DRX)

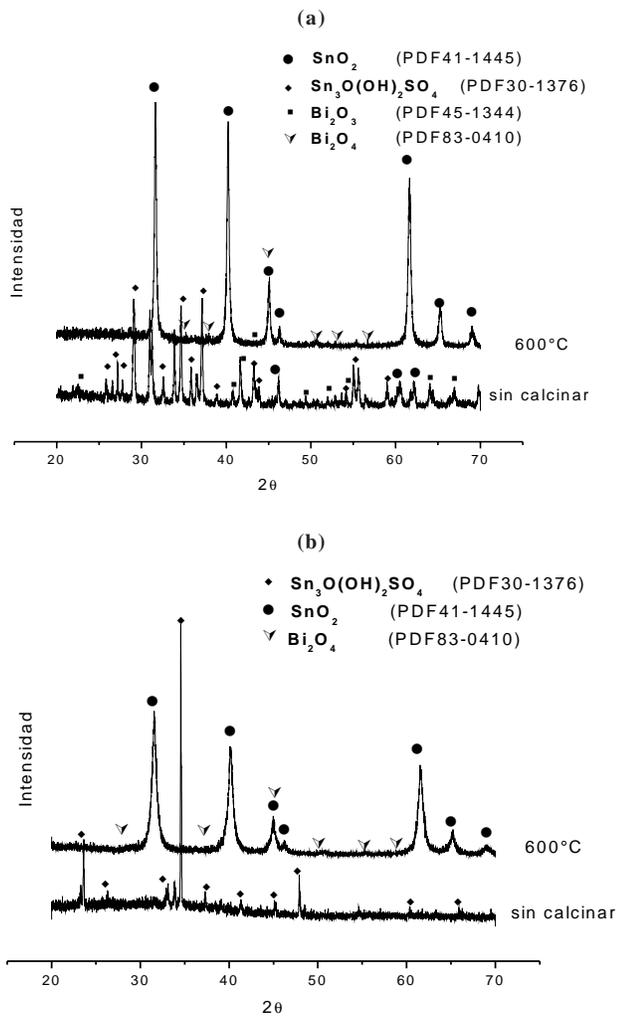
Para identificar las principales fases cristalinas presentes en las muestras se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Los difractogramas de rayos X correspondientes a los diferentes sistemas estudiados se muestran en las Figuras 3(a) y 3(b). Los difractogramas del sistema  $\text{SnO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ , con 0,5% en moles de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sintetizado por el método de precipitación controlada, sin y con tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$ , se muestran en la Figura 3(a) En la muestra sin calcinar predomina la fase  $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ . Difractogramas similares se registraron para las demás muestras con mayores contenidos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

En la Figura 3(b) se indican los difractogramas de rayos X correspondientes a muestras obtenidas por Pechini del sistema  $\text{SnO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  con 0,5% en moles de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sin y con tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$ . En la muestra sin tratamiento predomina la fase  $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ . Estas mismas fases cristalinas están presentes en las demás muestras obtenidas mediante el método Pechini.

Los polvos obtenidos por ambos métodos de síntesis y calcinados a  $600^\circ\text{C}$  mostraron la presencia de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ . También se registró la aparición de un pequeño pico que se puede asignar a la fase  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en las muestras preparadas por el método de coprecipitación.

### 3.4. Morfología y tamaño de partícula de los polvos cerámicos obtenidos.

Los estudios de distribución de tamaño de partícula, utilizando sedigrafía, indican que la muestra obtenida por precipitación controlada, y dopada con 1% en moles de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , presenta un valor medio de tamaño de partícula de  $\sim 7 \mu\text{m}$  mientras que el 20% y 80% de la distribución tiene un tamaño de partícula entre  $\sim 0,7 \mu\text{m}$  y  $\sim 15 \mu\text{m}$ , respectivamente. Algo similar se obtiene para la muestra de 3 % en moles de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : el valor medio de tamaño de partícula es de  $\sim 6 \mu\text{m}$  mientras que el 20% y 80% de la distribución



**Figura 3.** Difractogramas de Rayos X correspondientes a la muestra con 0,5% en moles de Bi sin calcinar y calcinada a 600°C, obtenida por el método precipitación controlada (a) y el método Pechini (b).

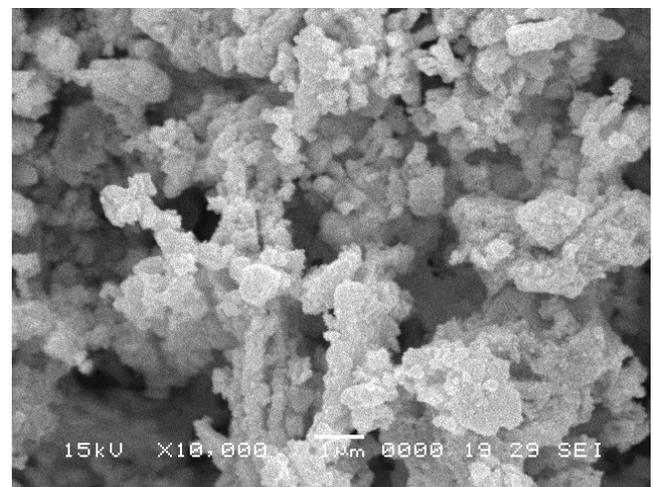
presenta un tamaño de partícula entre  $\sim 0,8 \mu\text{m}$  y  $\sim 14 \mu\text{m}$ , respectivamente

La muestra obtenida por el método Pechini, y dopada con 1% en moles de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , presenta un valor medio de tamaño de partícula de  $\sim 3 \mu\text{m}$  y el 20% y 80% de la distribución tiene un tamaño entre  $\sim 0,2 \mu\text{m}$  y  $\sim 13 \mu\text{m}$  respectivamente. Además, la muestra obtenida por precipitación controlada, sin dopante, presenta un valor medio de tamaño de partícula de  $\sim 2 \mu\text{m}$  y el 20% y 80% de la distribución tiene un tamaño entre  $\sim 0,7 \mu\text{m}$  y  $\sim 13 \mu\text{m}$ , respectivamente.

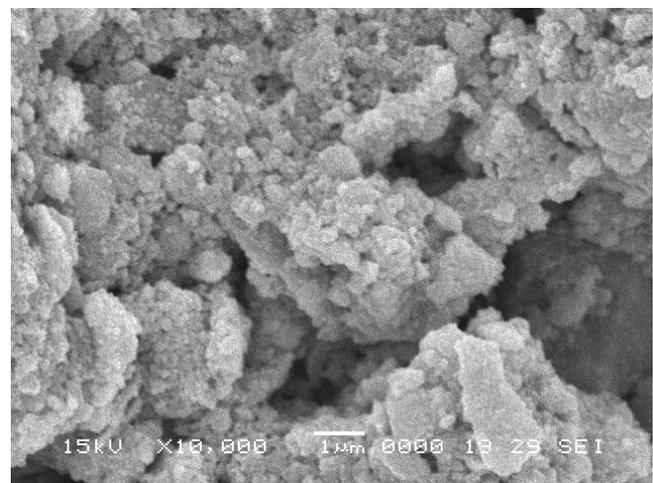
Los resultados anteriores indican que el ancho de la distribución de tamaño de partícula es bastante grande debido a la existencia de aglomerados, de diferentes

tamaños, por lo que los tamaños de partícula indicados anteriormente deben corresponder realmente al de los aglomerados, más que al de las partículas individuales, como se puede comprobar observando las imágenes de los polvos cerámicos obtenidos utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La Figura 4 muestra las fotografías obtenidas con MEB de películas, con una concentración de 3% en moles de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , obtenidas por precipitación controlada, Figura 4(a), y por el método Pechini, Figura 4(b). Se observa que las muestras obtenidas por precipitación controlada presentan partículas con un tamaño mayor que las muestra obte-



(a)



(b)

**Figura 4.** Fotografías obtenidas con Microscopía electrónica de barrido, MEB, de las películas con 3% en moles de Bi, obtenidas por el método de precipitación controlada (a) y por el método Pechini (b); (Barra = 1  $\mu\text{m}$ ).

nidas por Pechini. Es evidente la presencia de aglomerados en las muestras independientemente del método de síntesis, y tienen una apariencia de mayor dureza los que se forman en el sistema sintetizado por Pechini (Figura 4(b)). Este problema de aglomeración es necesario corregirlo y para ello se puede utilizar molienda en atricción, para romper los enlaces entre partículas, o adicionar un surfactante al sistema, por ejemplo ácido oleico, que genere un efecto estérico e impida la unión entre ellas.

### 3.5. Caracterización eléctrica

Para determinar el comportamiento eléctrico de las películas gruesas se registró la variación de la resistencia de cada una de las muestras al exponerlas a una atmósfera de O<sub>2</sub> o CO, a temperatura constante. A partir de estos datos se determinaron los valores de sensibilidad de la muestra. La sensibilidad del sensor se determinó a partir del cociente entre la resistencia eléctrica en presencia del gas y la resistencia eléctrica en el vacío.

En la Figura 5(a), se muestran las curvas de resistencia que se obtienen al exponer a O<sub>2</sub> y CO películas gruesas del sistema Sn-Bi (conformadas con polvos sintetizados por coprecipitación controlada). En la Tabla 2 se presentan los datos de sensibilidad y tiempo de estabilización de las muestras estudiadas. De estos resultados se puede concluir que a mayor temperatura se favorece la difusión de oxígeno dentro de la película y aumenta la velocidad de respuesta del dispositivo. Al comparar los datos que reporta la literatura (Savala G. et al. 1999) con los valores de la Tabla 2 se puede concluir que a pesar de los altos valores de sensibilidad observados experimentalmente, la velocidad de respuesta del sistema es baja, comportamiento que se puede justificar considerando la presencia de aglomerados en la muestra.

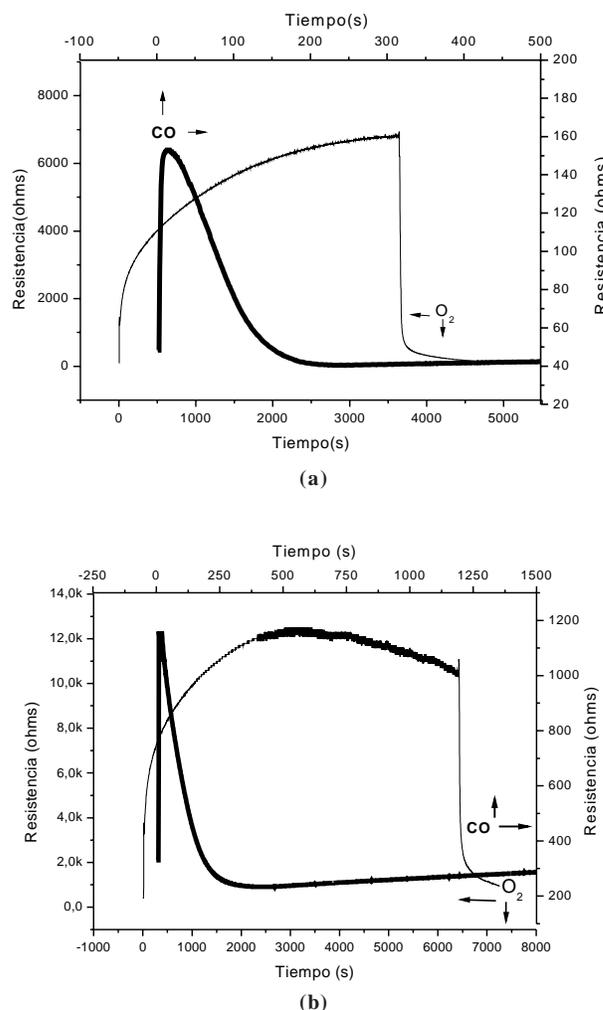
**Tabla 2.** Sensibilidad y tiempo de respuesta en presencia de O<sub>2</sub> y CO, a 250° y 350°C, de películas gruesas del sistema Sn-Bi conformadas con polvos obtenidos por el método de precipitación controlada.

| % en moles de Sb | Gas            | R <sub>1</sub> /R <sub>0</sub> a 250°C | Tiempo (s) | R <sub>1</sub> /R <sub>0</sub> a 350°C | Tiempo (s) |
|------------------|----------------|--|------------|--|------------|
| 0.5              | O <sub>2</sub> | ND                                     | -----      | 57                                     | 3552       |
|                  | CO             | 8                                      | 182        | 5                                      | 12         |
| 1                | O <sub>2</sub> | 237                                    | 5900       | 215                                    | 4000       |
|                  | CO             | 57                                     | 240        | 3                                      | 8          |
| 3                | O <sub>2</sub> | ND                                     | -----      | ND                                     | -----      |
|                  | CO             | 2                                      | 170        | 3                                      | 18         |

ND: son valores que no se determinaron por tener un tiempo de estabilización superior a los 1000 s.

En la Figura 5(b), y en la Tabla 3, se muestran los resultados que se obtienen al someter películas gruesas del sistema Sn-Bi, conformadas con partículas sintetizadas por Pechini, a un tratamiento térmico a 350°C en presencia de O<sub>2</sub> o CO. Comparando las Tablas 2 y 3 se encuentra que la sensibilidad de las muestras sintetizadas utilizando el método Pechini es mas baja que en las películas conformadas con polvos obtenidos por el método de coprecipitación.

En un trabajo futuro es necesario estudiar con mayor detalle las características superficiales de las partículas utilizando XPS, ya que es allí donde ocurren los procesos más importantes para el sensado de los gases, y también



**Figura 5.** Curvas de resistencia en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno y monóxido de carbono a 350 °C, correspondientes a la muestra con 0,5% en moles de Bi, obtenida por el método de precipitación controlada (a) y método Pechini (b).

**Tabla 3.** Sensibilidad y tiempo de estabilización a la exposición de O<sub>2</sub> y CO, a 250° y 350°C, de películas gruesas del sistema SnO<sub>2</sub>- óxido de bismuto obtenidas por el método Pechini.

| % en moles de Sb | Gas            | R <sub>t</sub> / R <sub>i</sub> a 250°C | Tiempo (s) | R <sub>t</sub> / R <sub>i</sub> a 350°C | Tiempo (s) |
|------------------|----------------|---|------------|---|------------|
| 0.5              | O <sub>2</sub> | 12                                      | 3447       | 32                                      | 2916       |
|                  | CO             | 4                                       | 160        | 3                                       | 12         |
| 1                | O <sub>2</sub> | 5                                       | 3850       | 80                                      | 5370       |
|                  | CO             | 3                                       | 242        | 6                                       | 18         |
| 3                | O <sub>2</sub> | ND                                      | -----      | 6.4                                     | 4710       |
|                  | CO             | 1.4                                     | 267        | 4.2                                     | 8          |

ND: son valores que no se determinaron por tener un tiempo de estabilización superior a los 1000 s.

evitar la aglomeración de las partículas. Con relación al sentido de CO se tienen tiempos de respuesta más altos, si se comparan con los obtenidos para el sentido de O<sub>2</sub>, y baja sensibilidad independiente del método de síntesis empleado para obtener los polvos cerámicos utilizados para el conformado de las películas. Estos resultados indican que el óxido de bismuto estaría favoreciendo el transporte de oxígeno hacia la superficie de la película. Por otro lado, los resultados obtenidos con la presencia de CO concuerdan con los que reporta la literatura (Savala G. et al. 1999) quienes indicaron que las películas únicamente registraron un aumento en la sensibilidad y selectividad de CO a temperaturas cercanas a 800°C, debido a la formación de Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Esta fase no fue registrada en el presente trabajo y ello puede ser una causa de la baja sensibilidad de la película ante la presencia de CO.

#### 4. Conclusiones

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

1. Las curvas de TG muestran una ganancia de peso debido al cambio del estado de oxidación que presenta el bismuto pasando del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bi<sup>3+</sup>) a Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Bi<sup>4+</sup>).

2. Las principales fases cristalinas presentes en las muestras correspondientes al sistema Sn-Bi, tratadas a 600°C, fueron el SnO<sub>2</sub> (PDF-411445) y Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF-830410), independiente del método de síntesis. Por otro lado el compuesto Sn<sub>3</sub>O(OH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es la fase que predomina en las muestras sin tratamiento térmico.

3. Las fotografías obtenidas con microscopía electrónica mostraron la presencia de aglomerados de partículas que influyeron en el comportamiento como sensor de gas de los sistemas estudiados.

4. Los compuestos de SnO<sub>2</sub> – óxido de bismuto estudiados fueron sensibles más a la presencia de O<sub>2</sub> que de CO en la atmósfera circundante. Es necesario optimizar las condiciones de obtención de estos sensores de gas con el fin de disminuir su tiempo de respuesta y aumentar su sensibilidad, principalmente a la presencia de CO.

5. La baja velocidad de respuesta de los sistemas estudiados se debe en gran parte a la presencia de aglomerados en las muestras, independientemente del método de síntesis, por lo que es necesario eliminarlos de las muestras. Un estudio más cuidadoso sobre la naturaleza de la superficie de las partículas utilizadas para conformar las películas sensoras de SnO<sub>2</sub> – óxido de bismuto es importante; para ello se puede utilizar XPS.

#### 5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer a los proyectos COL-CIENCIAS con código 1103-14-17900 y PROALERTA VIII.13 de la Red CyTED de Materiales Electrocerámicos, por la ayuda económica brindada a la Srta. Alejandra Montenegro para realizar su pasantía en la División Cerámicos del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales-INTEMA / Mar del Plata-Argentina.

#### 6. Bibliografía

- Adamian Z.N., Abovian H.H.V., Aroutionian V.M. 1996. Smoke sensor on the base of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sesquioxide. *Sens. Actuat*; **35-36**: 241-243.
- Aroutionian V.M., Adamian Z.N., Abovian H.V., Movsessian K.R., Barsegyan A.A., Panossian M.S. 1995. Method of Making Smoke Detector. US Patent; **5**: 382-341.
- Barsan N, Udo W. 2001. Conduction model of metal oxide gas sensors. *J. Electroceram*; **7**: 143-167.
- Bernardi M.I.B., Soledade L.E. 2002. Influence of the concentrations of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the viscosity of the precursor solution and the electrical and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films produced by the Pechini method. *Thin solid Films*; **405**: 228-233.
- Delgado R. 2001. Sensores de gases basados en óxidos de estaño: una aproximación electroquímica. Tesis doctoral Universidad de Barcelona.
- Devi G.S., Manorama S.V., Rao V.J. 1999. SnO<sub>2</sub>:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based CO sensor: Laser-Raman, temperature programmed desorption and X-ray photoelectron spectroscopic studies. *Sens. Actuat*; **56**: 98-105.
- Giuntini J. C., Granier W, Zanchetta J. V, Taha A. 1999. Sol-gel preparation and transport properties of a tin oxide. *J. Mat. Sci. Lett*; **9**: 1383-1388.
- Huamán F, Reyes L. 2001. Detección de vapor de etanol por modificación de la conductividad eléctrica del dióxido de estaño.

- TECNIA, Vol 8 N°01, Universidad Nacional de Ingeniería Lima – Perú.
- Jarzebski J. M., Marton J. P.** 1976. Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials-II. Electrical properties. *J. Electrochem. Soc.*; **129**: 299C-310C.
- Lanciotti F., Pizani P. S., Soares P. C.** 2002. Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoribbons by a carbothermal reduction process. *J. Nanosci. Nanotechnol.*; **2**: 125-128.
- Leite E. R., Gomes J. W., Oliveira M. M., Lee E. J. H., Longo E., Varela J. A., Paskocimas C. A., Boschi T. M.**
- Liu F., Quan B., Chen L.** 2004. Investigation on SnO<sub>2</sub> nanopowders stored for different time and BaTiO<sub>3</sub> modification. *Mater. Chem. Phys.*; **87**: 297-300.
- Liu F., Quan B., Liu Z., Chen L.** 2004. Investigation on SnO<sub>2</sub> nanopowders stored for different time and BaTiO<sub>3</sub> modification. *Mat. Chem. Phys.*; **93**: 301-304.
- Liu F., Quan B., Liu Z., Chen L.** 2005. Surface Characterization study on SnO<sub>2</sub> powder modified by thiourea. *Mater. Chem. Phys.*; **93**: 301-304.
- Madau M.J., Morrison R.** 1989. Chemical sensing with solid state devices. academic Press, Inc., San Diego.
- Ponce M. A.** 2003. Preparación y evaluación de sensores de gases de SnO<sub>2</sub>. Pretesis de Doctorado en Ciencia de Materiales, Universidad Nacional de Mar del Plata.
- Radecka M., Zakrzewska K., Rekas M.** 1998. SnO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> solid solutions for gas sensors. *Sens. Actuators*; **47**: 194-204.
- Savala G. D., Manorama S.V., Rao V.J.** 1999. SnO<sub>2</sub>:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based CO sensor: Laser-Raman, temperatura programmed desorption and X-ray photoelectron spectroscopic studies. *Sens. Actuators*; **56**: 98-105.
- Sberveglieri G., Faglia G., Groppelli S., Nelli P.** 1992. Methods for the preparation of NO, NO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> sensors based on tin oxide thin films, grown by means of the r.f. magnetron sputtering technique. *Sens. Actuators*; **8**: 79-88.
- Schweizer-Berberich M., Zheng T.G., Weimar U., et al.** 1996. The effect of Pt and Pd surface doping on the response of nanocrystalline tin dioxide gas sensors to CO. *Sens. Actuators*; **31**: 71-75.
- Serrini P., Briois V.** 1997. Chemical composition and crystalline structure of SnO<sub>2</sub> thin films used as gas sensor. *Thin Solid Films*; **304**: 13-122.
- Sze S.M.** 1994. Semiconductors sensors. Nacional Chao Tung University, Ed. John Wiley.

Recibido: diciembre 7 de 2006

Aceptado para su publicación: julio 24 de 2007