

EFFECTO DE LA NATURALEZA DEL PRECURSOR SOBRE LAS CARACTERISTICAS DE LAS NANOPARTICULAS DE SnO₂ SINTETIZADAS

Carlos E. Ararat-Ibarguen*

Departamento de Química, Universidad del Cauca, Calle 5 N° - 4-70 Popayán, Colombia

Alejandra Montenegro y Jorge E. Rodríguez-Páez

Departamento de Física, Calle 5 N° 4-70 Popayán, Colombia

Julián Urresta Aragón

Departamento de Química, Universidad del Valle, Calle 13 N° 100 – 00 Cali, Colombia

Recebido em 18/7/06; aceito em 9/2/07; publicado na web em 17/7/07

EFFECT OF THE PRECURSOR'S NATURE ON CHARACTERISTICS OF SYNTHESIZED SnO₂ NANOPARTICLES. Tin oxide (SnO₂) is widely used in industry as raw material for electronic devices, plating of different types of materials, for dyes and pigments, for electroplating, heterogeneous catalysis, etc. In this work SnO₂ was obtained by a controlled precipitation method with special attention to the effects the tin precursor has on the microstructure of the final product. The most appropriate pH for obtaining SnO₂ with the rutile structure as the main phase is 6.25 for SnCl₂ and 6.40 for SnSO₄. After heat treatment at 600 °C, particles of nanometric order (~10 - 30 nm approx) were obtained. The characterization of the solid phase was made by X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (DTA/TG), transmission electron microscopy (TEM) and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR).

Keywords: synthesis; precipitation; nanoparticles.

INTRODUCCIÓN

El óxido de estaño SnO₂ es un material semiconductor transparente con gran estabilidad química y mecánica. El SnO₂ tiene una fase estable que presenta una estructura cristalina tetragonal, tipo rutilo con parámetros de red $a = 4.737 \text{ \AA}$ y $c = 3.186 \text{ \AA}$. El calor de formación de esta estructura es de $1.9 \times 10^3 \text{ J. mol}^{-1}$ y su capacidad calorífica de $C_p = 52.59 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. La densidad del óxido tiene un valor de 6.95 g.cm^{-3} y su punto de fusión es de 1630°C ^{1,2}. Al igual que el óxido de cinc, el SnO₂ 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 gas³, varistores⁴, catalizadores⁵, dispositivos optoelectrónicos, electrodos electrocatalíticos y celdas fotovoltaicas⁶⁻⁸. Debido a los requerimientos tecnológicos actuales, se han venido desarrollando una diversidad de métodos de síntesis de polvos cerámicos para tener control tanto de la pureza química así como del tamaño, distribución del tamaño y morfología de las partículas que lo conforman. Entre los métodos más utilizados para la obtención de SnO₂ se pueden citar: coprecipitación⁹, sol-gel¹⁰, condensación en fase gaseosa, microemulsión, precursor polimérico¹¹, reacciones en estado sólido a través de la descomposición de carbonatos¹², deposición en fase vapor y oxidación de SnO (α) a SnO₂ por crecimiento epitaxial. El método de precipitación controlada (MPC) es un proceso en húmedo que permite la precipitación de un sólido en el seno de una solución homogénea. E. Matijevic¹³, como primer promotor de esta técnica, realizó un amplio estudio sobre la preparación de suspensiones de diversos oxihidróxidos metálicos, entre ellos, aluminio, torio, aluminio, hierro y titanio, para obtener partículas sólidas con forma y tamaño definidos y reproducibles; otros investigadores, han desarrollado otros métodos de síntesis, por ejemplo para la obtención de nanopartículas de ZnO¹⁴, donde se tuvo más cuidado en los procesos de lavados y recristalización del sistema¹⁵.

En este trabajo se estudio la precipitación de SnO₂ a partir de

soluciones acuosas de sulfato y cloruro de estaño, utilizando como precipitante hidróxido de amonio, NH₄OH. Con base en las curvas de valoración potenciométrica se determinaron las diferentes etapas del proceso y se analizaron los procesos fisicoquímicos que ocurren durante la adición del precipitante. Los sólidos obtenidos, a diferentes valores de pH del sistema, y al final del proceso, se caracterizaron utilizando análisis térmico ATD/TG, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (FTIR), y Microscopía Electrónica de transmisión (MET).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Obtención de las suspensiones

Se prepararon soluciones acuosas a una concentración 0,3 M, de sulfato de estaño, (SnSO₄ · 2H₂O Fisher Scientific 95%) y cloruro de estaño (SnCl₂ · 2H₂O-Mallincrodt 96,5%) en 0.1M de HNO₃ (Carlo Erba 99%)¹⁶. Las soluciones se agitaron constantemente a 200 rpm, a temperatura ambiente, hasta que no se observaron partículas del precursor en suspensión ni sedimentadas. Luego se adicionó hidróxido de amonio (NH₄OH-Mallincrodt 28%) a una velocidad de 0,034 mL/s. utilizando para ello un dosificador (Metrohm Dosimat 685). La variación del pH del sistema se registró con un pH-metro (Metrohm 744) con electrodo de vidrio. A medida que se adicionó el NH₄OH al sistema, el pH se graficó en función del volumen adicionado de precipitante, obteniéndose así las curvas de valoración potenciométrica correspondientes de los sistemas.

Síntesis de los polvos cerámicos de SnO₂

La suspensión obtenida se filtró al vacío para eliminar el solvente y reducir la cantidad de iones de sulfato o cloruro disueltos en ella; el sólido húmedo se redispersó en agua destilada utilizan-

*e-mail: cararat@unicauca.edu.co

do un equipo de dispersión de alta cizalla, Ultraturrax Marca IKA. Mod. T-50, sometiendo la mezcla a una velocidad de agitación de 2000 rpm durante 3 min. La suspensión obtenida se dejó reposar durante 24 h y se volvió a repetir este proceso dos veces más; el producto obtenido, al finalizar el lavado con agua, se secó en una estufa a 60 °C durante 24 h; luego se macero en un mortero de ágata y se caracterizó el polvo obtenido.

Caracterización de la fase sólida

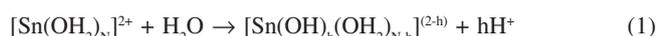
Para el estudio de la fase sólida se utilizaron las técnicas como DRX, usando un difractómetro Simens D-5000 Erlangen con la radiación $\text{CuK}\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$ un paso de cada 0,02 grados y un tiempo fijo de 0,3 s en un rango de 2θ entre 20 – 80. Las curvas de ATD / TG se obtuvieron utilizando un analizador térmico marca TA Instrumentos modelo SDT2960. El área superficial de las partículas se determinó por el método de BET empleando un SE Micromeritics ASAP 2010 y la observación de la morfología y tamaño de partícula de los sistemas calcinados se realizó utilizando un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL 1200 EX.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

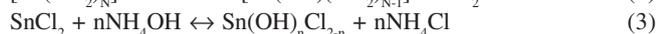
Curvas de valoración potenciométrica

Las curvas de valoración potenciométrica obtenidas para las disoluciones con concentración 0,3M de SnCl_2 (Figura 1a) y de SnSO_4 (Figura 1b), en 0,1M de HNO_3 , muestran que al adicionar el agente precipitante (NH_4OH) se presentan 4 regiones bien definidas si se considera la variación de la pendiente de la curva.

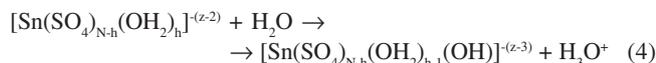
En la Figura 1a, el valor bajo de pH que presenta la solución se debe tanto a la presencia del ácido nítrico como a la hidrólisis espontánea del complejo acu del estaño que se forma, inicialmente, en la solución y que se representa a través de la siguiente reacción:



Reacciones similares a la anterior permiten obtener complejos mononucleares del tipo: $[\text{Sn}(\text{OH})(\text{OH})_{2-N-1}]^{1+}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{OH})_{2-N-2}]^0$ y $[\text{Sn}(\text{OH})_3(\text{OH})_{2-N-3}]^{1-}$, con la liberación de iones H^+ al medio. El leve incremento del pH que se observa en la región **a** de la curva debe representar, principalmente, la neutralización del HNO_3 presente en el sistema. Por otro lado, la adición del NH_4OH debe favorecer la hidrólisis del complejo acu de estaño y la formación de cloruros básicos de estaño a través de las siguientes reacciones:



En el sistema conformado con el precursor de SnSO_4 se debe presentar una reacción de hidrólisis espontánea del siguiente tipo:



que debe producir protones, H_3O^+ , que ocasionan la disminución del pH del sistema, tal como se observa experimentalmente.

En la región **a** de la Figura 1b, ocurre inicialmente un leve incremento en el valor del pH, debido principalmente, a la neutralización del HNO_3 por el NH_4OH que se adiciona, produciéndose nitrato de amonio, NH_4NO_3 . Además se pueden conformar sulfatos básicos de estaño a través de la siguiente reacción:

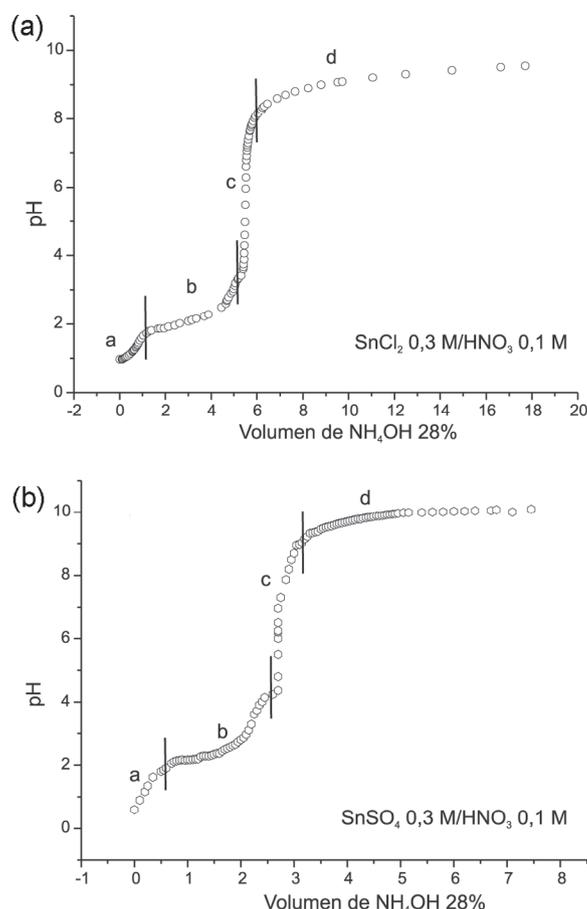
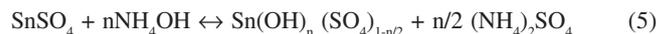
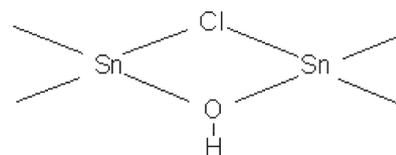


Figura 1. Curvas de titulación potenciométrica correspondientes a los sistemas: (a) SnCl_2 y (b) SnSO_4 con una concentración de 0,3M disueltos en una solución de HNO_3 0,1 M



En esta región, cerca a pH 2, se forma una fase sólida transitoria que se disuelve al agitar el sistema retomando la transparencia y homogeneidad inicial.

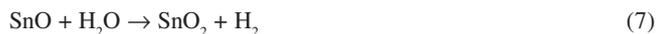
En la región **b**, de ambos sistemas, Figura 1, ocurre un alto consumo de OH^- suministrado por el NH_4OH . En esta etapa del proceso debe presentarse, principalmente, la conformación de especies poli-nucleares del tipo $[\text{Sn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$; para el sistema con SnCl_2 es posible que se formen complejos polinucleares utilizando el anión cloruro como puente, para conformar la siguiente estructura tal como ocurre en otros sistemas¹⁷:



En el sistema con SnSO_4 se pueden formar complejos del tipo $[\text{Sn}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4]$, $[\text{Sn}(\text{SO}_4)_{N-h}(\text{OH})_{h-1}(\text{OH})]^{-(z-3)}$, etc., como resultado del desarrollo de las reacciones de condensación. En esta región, las especies de estaño hidrolizadas presentan una composición cercana a $3\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, las cuales se unen entre sí por enlaces de hidrogeno dando como resultado una especie con fórmula estructural $\text{Sn}_6\text{O}_8\text{H}_4$ a partir de la siguiente reacción de condensación¹⁸:



Las especies poli-nucleares conformadas interactuarán para formar los embriones y núcleos de la fase sólida. Es por esto que en esta región empiezan a formarse partículas en suspensión de color blanco, que no se disuelven, alrededor de un valor de pH 3; concretamente, para el sistema con SnCl_2 , al seguir adicionando NH_4OH el sistema se torna "lechoso", con partículas coloidales en suspensión, llevando a la formación de SnO_2 hidratado por medio de la siguiente reacción¹⁷:



En la región c, Figura 1a, ocurre la formación de los complejos, y compuestos de estaño, y por lo tanto de los núcleos de fase sólida. Alrededor de pH 5, el sistema se convierte en una suspensión altamente viscosa y comienza a cambiar de color, pasando de un color blanco a uno crema claro; estas características se mantienen hasta un pH 7,5. Por encima de pH 7,5 la viscosidad del sistema disminuye pero mantiene su turbidez. En la región d, Figura 1, debe formarse una solución amortiguadora $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ y debe ocurrir la saturación del sistema. En esta última región, los fenómenos fisicoquímicos más importantes deben estar relacionados con la redisolución de la fase sólida y la formación de aglomerados de nanopartículas.

Caracterización de la fase sólida de las suspensiones

Análisis térmico diferencial (ATD) y análisis termogravimétrico (TG)

Con el fin de analizar el efecto de los tratamientos térmicos sobre las muestras obtenidas y poder determinar la temperatura más adecuada a la que se debe someter la muestra para obtener la fase sólida de interés, se realizaron ensayos de análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico.

La Figura 2 muestra las curvas de ATD/TG para los sistemas SnCl_2 y SnSO_4 . Para el sólido obtenido con el precursor de SnCl_2 , Figura 2a, muestra una pérdida de masa continua hasta una temperatura de 200 °C, esta pérdida posiblemente se atribuya a la eliminación de agua adsorbida en la superficie del sólido y a reacciones de deshidratación. Luego su masa se incrementa considerablemente hasta un valor aproximado de 400 °C debido a la oxidación de la muestra. Acompañado de este proceso se observa pico exotérmico en la curva de ATD debido a la cristalización de la fase sólida. Para el sistema de sulfato, Figura 2b, la curva de TG presenta una disminución de peso alrededor de 200 °C, debido, posiblemente a la descomposición de los compuestos oxi-hidróxidos de estaño que se habrían conformado por la hidrólisis de las especies acu de este catión. Al igual que en el sistema anterior, a ~ 400 °C se observa un gran pico exotérmico debido a la cristalización de la casiterita SnO_2 .

Difracción de rayos X

Para determinar el efecto del pH sobre la naturaleza de los sólidos que se forman en el seno de la solución, se analizaron con DRX muestras obtenidas al filtrar suspensiones conformadas a diferentes valores de este parámetro. En la Figura 3 se muestran los difractogramas correspondientes a sólidos de los sistemas, con una concentración 0,3 M de cloruro y sulfato de estaño, en los cuales se indican las principales fases cristalinas presentes: $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ (PDF 75-2328), $\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})$ (PDF 39-0314), SnO_2 (PDF 41-1445) y $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (PDF 84-2157), para el sistema con cloruro de estaño y SnO (PDF77-2296), SnO_2 (PDF41-1445), $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ (PDF30-1376), NH_4NO_3 (PDF73-1518) y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (PDF84-0127), para el sistema con sulfato de estaño. A valores de pH entre 4,60 y

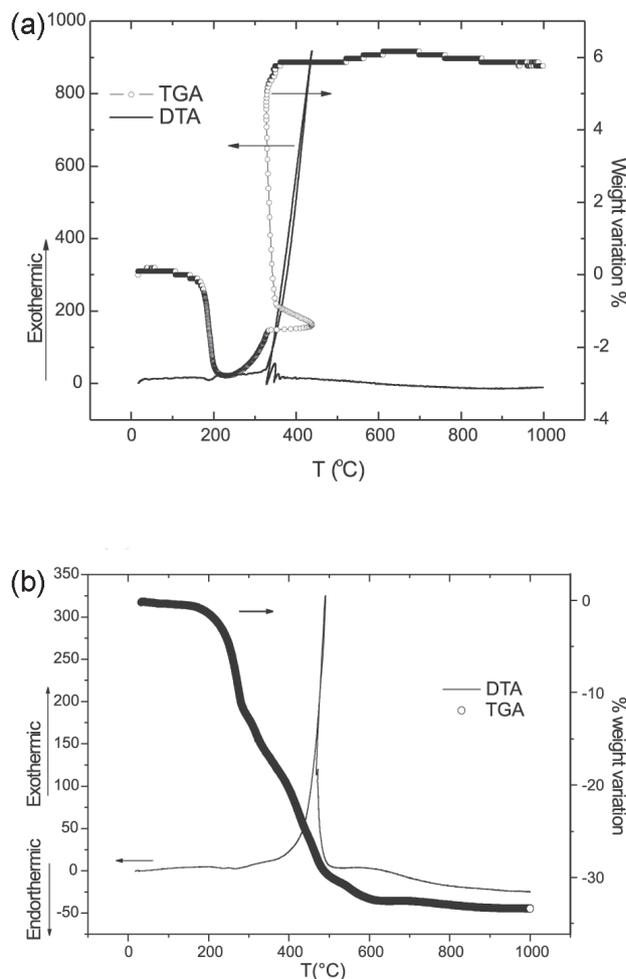


Figura 2. Curvas de ATD/TG para los sistemas: (a) SnCl_2 (pH 6,25) y (b) SnSO_4 (pH 6,40)

6,25 para el sistema con SnCl_2 (Figura 3a), la única fase cristalina presente es SnO_2 , a diferencia del sistema con SnSO_4 (Figura 3b) que para valores de pH de 6,40 la casiterita SnO_2 y el $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ son las principales fases cristalinas. Con el fin de determinar el efecto que tiene el proceso de lavado en agua, sobre los compuestos que existen en el sistema de estaño, se tomaron difractogramas de la muestra al final del proceso de lavado y posterior tratamiento térmico a 600 °C para conocer las fases cristalinas presentes. Para el sólido obtenido con el precursor de cloruro de estaño a pH 6,25 Figura 4a, la fase cristalina principal es la casiterita, la que mantiene durante el proceso de lavado.; al tratar térmicamente la muestra se observa el aumento de la cristalización del sólido. En los difractogramas de la figura 4b se observa que después de lavar las muestras 3 veces con agua se elimina el nitrato de amonio NH_4NO_3 (PDF73-1518) y el sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (PDF84-0127), sin embargo no es posible eliminar totalmente el ion sulfato ya que el $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ (PDF30-1376) sigue presente al final del proceso de lavado. Por otro lado, el tratamiento térmico a 600 °C, favorece la presencia del SnO_2 como principal fase cristalina en los sólidos, aunque sigue presente la fase cristalina $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ en muy poca cantidad.

Espectroscopia infrarroja FTIR

Los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas obtenidas de la suspensión de estaño a diferentes valores de pH,

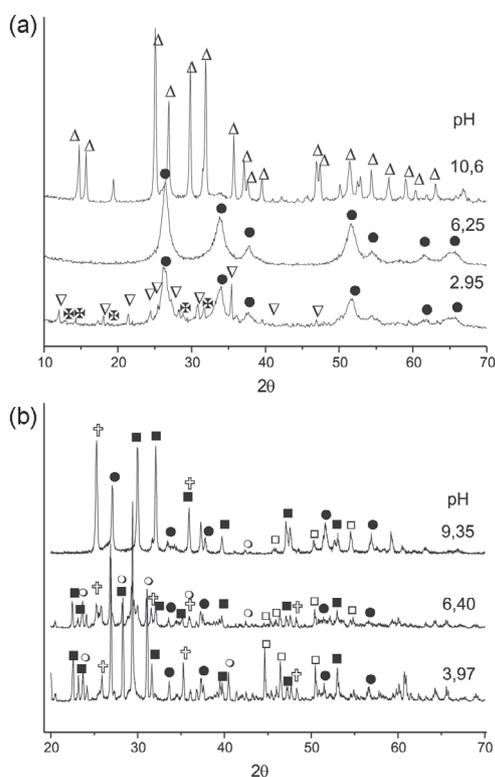


Figura 3. Difractogramas de rayos X a las muestras obtenidas a diferentes valores de pH para los sistemas a) SnCl_2 , b) SnSO_4 . Las fases Cristalinas indicadas son: $\nabla \text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})$; $\triangle \text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$; $\nabla \text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$; $\bullet \text{SnO}_2$; $\square \text{NH}_4\text{NO}_3$; $\circ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\blacksquare \text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$; $\dagger \text{SnO}$

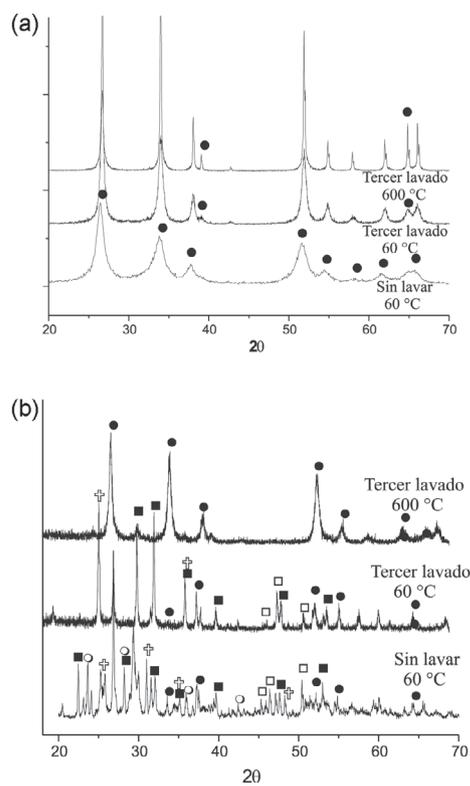


Figura 4. Difractogramas rayos X correspondientes a sólidos obtenidos durante las diferentes etapas de lavado y a una muestra tratada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ para los sistemas de a) SnCl_2 , b) SnSO_4 . Las fases Cristalinas indicadas son: $\nabla \text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})$; $\triangle \text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$; $\nabla \text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$; $\bullet \text{SnO}_2$; $\square \text{NH}_4\text{NO}_3$; $\circ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\blacksquare \text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$; $\dagger \text{SnO}$

para una concentración 0,3 M, se indican en la Figura 5. En la Tabla 1 se resumen las principales bandas presentes en los espectros y la asignación de las mismas a los posibles grupos funcionales presentes en las muestras. Los espectros de infrarrojo de la Figura 5a, para el sistema con cloruro de estaño, muestran la evolución del sistema en función del pH y en la Tabla 1a se indica la asignación de las bandas. Las bandas corresponden principalmente, a las vibraciones de tracción de los grupos hidroxilo así como del agua adsorbida. Además, a valores de pH bajos, se observan bandas correspondientes a NH_4^+ del NH_4Cl o algunos estannitos o estannatos formados, también al ión nitrato NO_3^- que puede existir en la red y el amoníaco, $\nu_r \text{NH}_3$ ¹⁹. Las bandas por debajo de los 900 cm^{-1} son atribuidas a los grupos funcionales que contienen estaño, Sn-O-Sn, Sn-O-H y que existen en las sales hidratadas formadas y los complejos que presentan puentes hidroxilados; las bandas alrededor de 550 cm^{-1} correspondientes Sn-O-H y Sn-O^{5,20} de los oxihidróxidos libres. A medida que aumenta el pH, las bandas a estas frecuencias desaparecen, fortaleciéndose los modos de vibración asociados a O-Sn-O^{19,20} del SnO_2 . Como se puede observar en la Figura 5b, y en el resumen de la Tabla 1b, independiente del valor de pH existen grupos funcionales que contienen sulfato.

Los espectros de FTIR de la Figura 6, corresponden a muestras que fueron sometidas al proceso de lavado; la Figura 6a y la Tabla 2a corresponden a las obtenidas del sistema de cloruro de estaño, los espectros indican que con el lavado disminuye la presencia de los iones NO_3^- y NH_4^+ en las muestras, así como la existencia de los grupos funcionales Sn-O y Sn-O-Sn que evidencia la formación del SnO_2 . Se resalta en el espectro del sólido tratado térmicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ para el sistema de sulfato de estaño, Figura 6 y Tabla 2b, se observa que el proceso de lavado permite reducir el contenido de complejos de sulfato. Si la muestra se trata térmicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$, el sulfato no se elimina, si no que se forman complejos

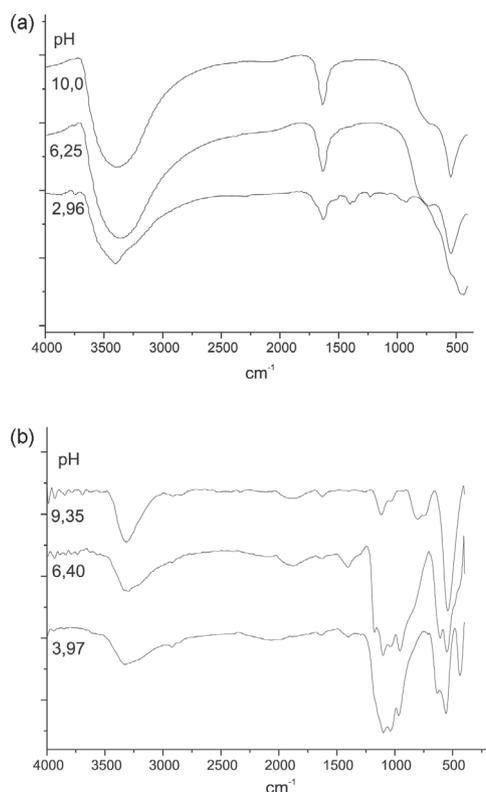


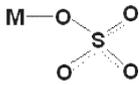
Figura 5. Espectros infrarrojos (FTIR) de los sólidos obtenidos a diferentes valores de pH para los sistemas: (a) SnCl_2 y (b) SnSO_4

Tabla 1. Resumen de las principales bandas de los espectros de la Figura 5 y su asignación a grupos funcionales que pueden existir en las muestras (a) SnCl₂ y (b) SnSO₄

Tipo de vibración	pH 2,93	pH 6,25	pH 10,0
Sn-O-Sn	434 _m	—	541 _{mf}
Sn-O-H	545 _d	552 _{mf}	—
H-O-H	1635-1629	1629 _d	1633 _d
O-H	1696-1629 _{md}	1633 _{md}	1663
	3429-3401 _f	3362 _f	3400 _f
O-Sn-O	—	727	735 _d , 796 _m
NO ₃ ⁻	1402-1368 _d	1401-1369 _d	1390 _d
NH ₃	925 _{md}	—	—
NH ₄ ⁺	—	1464 _{md}	—

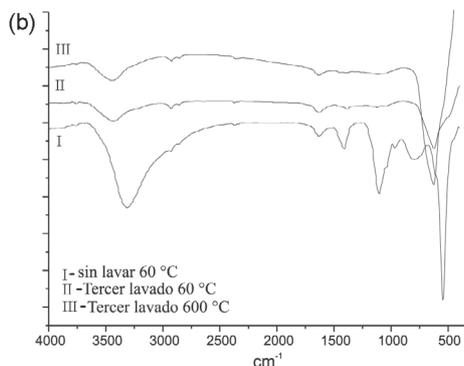
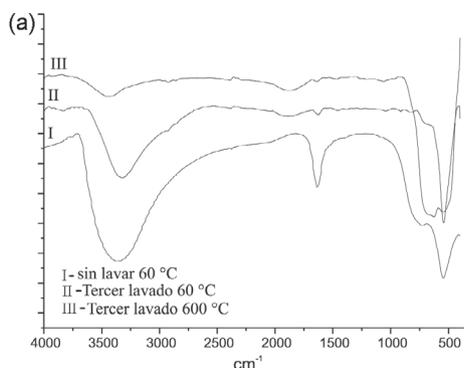
mf, muy fuerte; f, fuerte; m, medio; d, débil; md, muy débil

(a)

Tipo de vibración	pH 3,7	pH 6,40	pH 9,35
Sn-O-Sn	431 _m	—	541 _{mf}
Sn-O-H	553 _f	552 _{mf}	—
	622 _f , 952 _{mf}	613 _f , 953 _{md}	1038 _d
	1034 _{mf} , 1102 _{mf}	1038 _m , 1111 _d	1122 _m
(NH ₄) ₂ SO ₄	1402 _d	1402 _d	—
H-O-H	1632 _{md}	1632 _d	1620 _d
O-H	3342 _m	2917 _{md} , 3306 _f	2844 _d , 3317 _f
C-O	—	—	2335 _{md}
O-Sn-O	—	—	735 _d , 796 _m

mf, muy fuerte; f, fuerte; m, medio; d, débil; md, muy débil

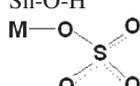
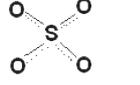
(b)

**Figura 6.** Espectros de infrarrojo (FTIR) Correspondientes a sólidos obtenidos durante el proceso de lavado y tratados térmicamente para los sistemas: (a) SnCl₂ y (b) SnSO₄**Tabla 2.** Resumen de las principales bandas de los espectros de la Figura 6 y su asignación a grupos funcionales que pueden existir en las muestras (a) SnCl₂ y (b) SnSO₄

Tipo de vibración	Sin lavar	3er lavado	Tercer lavado y calcinada a 600 °C
Sn-O-H	545 _m	545 _{mf}	—
H-O-H	1632 _d	1631 _d	1633 _d
O-H	3406 _f	3390 _f	3451 _m
NO ₃ ⁻	1402 -1368 _d	1369 _{md}	—
NH ₃	925 _{md}	—	—
NH ₄ ⁺	1464 _{md}	1464 _{md}	—
O-Sn-O	797 _d	796 _{mf}	630 _{mf} , 781

mf, muy fuerte; f, fuerte; m, medio; d, débil; md, muy débil

(a)

Tipo de vibración	Sin lavar	3er lavado	Tercer lavado y calcinada a 600 °C
Sn-O-Sn	—	541 _{mf}	—
Sn-O-H	552 _{mf}	—	—
	613 _f , 953 _{md}	1111 _{md}	638 _{mf} , 1098 _{md}
	1038 _m , 1111 _d	—	—
	—	—	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	1402 _d	1402 _{md}	—
H-O-H	1632 _d	1632 _d	1644 _{md}
O-H	2917 _{md} , 3306 _f	2230 _{md} , 3330 _f	2930 _d , 3451 _f
CO	—	—	2348 _{md}
NO ₃ ⁻	—	—	—
O-Sn-O	795 _d	796 _m	638 _{mf} , 780 _s

mf, muy fuerte; f, fuerte; m, medio; d, débil; md, muy débil

(b)

donde se encuentra el ion sulfato como “libre”; por otro lado, se fortalecen los enlaces Sn-O-Sn y Sn-OH. Independiente del valor de pH, las bandas correspondientes al complejo unidentado de sulfato, en la muestra lavada, no son tan evidentes como en el espectro de la muestra sin lavar. La banda a 620 cm⁻¹ se asigna principalmente al SnO₂ aunque puede contener información del sulfato unidentado ó libre; por otro lado, al calcinar las muestras se destacan las bandas correspondientes al SnO₂.

Microscopia electrónica de transmisión

La Figura 7 corresponde a fotografías obtenidas con MET del SnO₂ sintetizado, lavado con agua y tratado térmicamente a 600 °C durante 2 h. Para el polvo obtenido del cloruro de estaño a pH 6,25, Figura 7a, se observa la presencia de partículas nanométricas formando aglomerados tipo esponja con un tamaño de ~ 5 µm. Por otra lado, la muestra contiene partículas primarias muy homogéneas con un tamaño medio entre ~20-30 nm.

El polvo cerámico sintetizado del sistema con sulfato de estaño a un valor de pH 6,40, Figura 7b, al igual que el sistema anterior presenta partículas de tamaño nanométrico aglomeradas más fuertemente, debido a la sinterización de las partículas dada a su alta superficie específica, que las hace más reactivas. Estudios realizados utilizando sedigrafía, indican que el polvo cerámico tiene

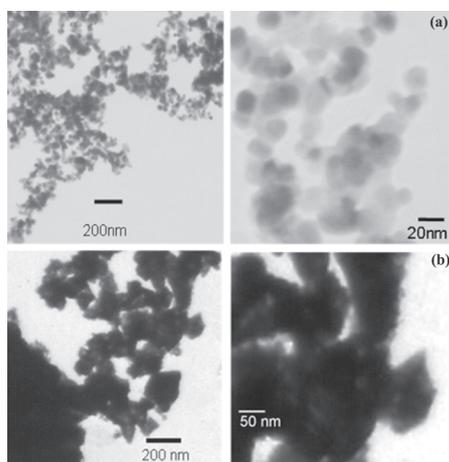


Figura 7. Micrográficas por TEM del sólido obtenido para los sistemas: (a) SnCl_2 y (b) SnSO_4 calcinados a 600°C

un valor medio de tamaño de partícula de $\sim 2\ \mu\text{m}$ y el 20% y 80% de la distribución presenta un tamaño entre $\sim 0,07\ \mu\text{m}$ y $\sim 0,13\ \mu\text{m}$ respectivamente, distribución muy ancha debido a la presencia de aglomerados

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados de este trabajo se puede concluir que el método de precipitación controlada permite obtener polvos cerámicos de SnO_2 nanométricos con diferente morfología, dependiendo de la clase de precursor. El conocimiento de los mecanismos de formación de las partículas, adquirido al analizar las curvas de valoración potenciométrica, permiten garantizar la reproducibilidad de este método de síntesis. Dentro de las fases cristalinas presentes en los sólidos obtenidos para cada uno de los sistemas con una concentración 0,3 M del precursor y 0,1 M de HNO_3 , se encontró que para el polvo cerámico obtenido del cloruro de estaño, a valores de pH alrededor de 6,25, la casiterita es la fase cristalina mayoritaria en el sistema, sin embargo, para la materia prima obtenida del sistema con sulfato de estaño presenta otras fases cristalinas como el $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ (PDF30-1376), que permanece aún después del proceso de lavado y luego desaparece después del tratamiento térmico a 600°C .

Las fotografías obtenidas con microscopía electrónica de transmisión muestran partículas de tamaño manométrico. Además, son evidentes aglomerados visualmente blandos para los sistemas

con precursor de cloruro de estaño, que son mucho más compactos para los sistemas con sulfato; la presencia de estos aglomerados justificaría el rango ancho en la distribución de tamaño de partícula observado en el estudio de sedimentación.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue realizado en el marco del convenio CIAM-COLCIENCIAS. Los autores agradecen al proyecto PROALERTA VIII.13 de la Red CyTED de Materiales Electrocerámicos y al proyecto PROSUR-CNPq/Brasil, por la ayuda económica brindada a A. Montenegro para que pudiera realizar su pasantía en la División Cerámicos del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales-INTEMA/Mar del Plata- Argentina y al C. Ararat para que pudiera realizar su pasantía en el LIEC – Araraquara/Brasil. Los fondos para la adquisición de reactivos y pago de servicios en este proyecto fueron obtenidos del proyecto COLCIENCIAS código # 1103-05-1365.

REFERENCIAS

- Jarzebski, J. M.; Marton, J. P.; *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *129*, 299.
- Huamán, F.; Reyes, L.; Estrada, W.; Gutarra, A.; *Tecnia* **1998**, *8*, 77.
- Delgado, R.; *Tesis doctoral*, Universidad de Barcelona, España, 2001.
- Marques, V.; *Tesis de Maestría*, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2003.
- Ararat, C.; Varela, J. A.; Rodríguez-Paéz, J. E.; *Bol. Soc. Esp. cerám. Vidr.* **2005**, *44*, 215.
- Chopra, K. L.; Major, S.; Pandya, P. K.; *Thin Solid Films* **1983**, *102*, 1.
- Chatterjee, K.; Chatterjee, S.; Banerjee, A.; Raut, M.; Pal, N.; Maiti, H. S.; *Mater. Chem. Phys.* **2000**, *81*, 33.
- Fagan, J. G.; Amarakon, V. R. W.; *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1993**, *72*, 119.
- Ararat, C.; *Tesis de pregrado*, Universidad del Cauca, Colombia, 2005.
- Giuntini, J. C.; Granier, W. J.; Zanchetta, V.; Taha, A.; *J. Mat. Sci. Lett.* **1990**, *9*, 1383.
- Bernardi, M. I. B.; Soledade, L. E.; *Thin Solid Films* **2002**, *405*, 228.
- Leite, E. R.; Gomes, J. W.; Oliveira M. M.; Lee, E. J. H.; Longo, E.; Varela, J. A.; Paskocimas, C. A.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 125.
- Matišević, E.; *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 412.
- Rodríguez, J. E.; Caballero, A. C.; Villegas, M.; Fernández, J. F.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, *21*, 925.
- Vidal, A.; *Tesis de pregrado*, Universidad del Cauca, Colombia, 2003.
- Ararat-Ibarguen, C.; Mosquera, A.; Parra, R.; Castro, M. S.; Rodríguez-Paéz, J. E.; *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *101*, 433.
- Stumm, W.; Morgan, J. J.; *Aquatic chemistry*, John Wiley & Sons Ltd: New York, 1996.
- Greenwood, N. N.; Earnshaw A.; *Chemistry of the elements*, Butterworth, Heinemann Ltd.: Oxford 1995.
- Nakamoto, K.; *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc.: New York - London, 1962.
- Farmer, V. C.; *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society: London, 1974.