

Obtención de nano-estructuras bi-dimensionales de SnO₂ utilizando el método pechini: estudio de la conformación de la resina

A. MOSQUERA, J.E. RODRIGUEZ-PAEZ

Grupo CYTEMAC. Departamento de Física/FACENED. Universidad del Cauca.

A pesar que el método de precursor polimérico, Pechini es ampliamente utilizado en la síntesis de óxidos, los procesos fisicoquímicos que ocurren durante el mismo no se han discutido en detalle; tal es el caso de la conformación de la resina que se obtiene en una de las etapas del proceso. Conociendo la evolución de esta resina, y como se modifican los parámetros más importantes de la misma, se podrían determinar las condiciones más adecuadas para conformar películas delgadas a través de este método. En este trabajo se estudio la evolución de la resina del sistema de estaño considerando parámetros como pH, viscosidad, tiempo y temperatura de calentamiento de la misma. Para este estudio se utilizó espectroscopía infrarroja (FTIR) y medidas de viscosidad de la resina en diferentes instantes del proceso. Los resultados de espectroscopía IR indican que a medida que avanza el tiempo de envejecimiento de la resina, a una temperatura entre 80 y 100°C y un pH de ~6,5, se fortalecen los enlaces Sn-O. Con esta resina se conformaron recubrimientos definiéndose un valor de 110cP como el más adecuado para favorecer la homogeneidad y adherencia de los mismos. El tamaño de grano en la película fue de ~110nm lo que indica que el proceso realizado permite obtener nano-estructuras bidimensionales.

Palabras clave: SnO₂, Pechini, Resina, películas delgadas, nano-estructura.

Bidimensional nanostructures of SnO₂ obtained by the pechini method: study of the resin conformation

Pechini method has been widely used in the synthesis of oxides, but the physicochemical process that happens during this one have not been discussed in detail, for example the resin conformation that is obtained in one of the stages of the process. Knowing the resin evolution and since the most important parameter of this one are modified, it could determinate the most appropriate conditions to conform thin films though the Pechini method. In this work the resin evolution of the tin system considering parameters like pH, viscosity, time and temperature of heating were studied. Infrared spectroscopy (FTIR) and viscosity measures in differents steps of the process were used. The IR spectroscopy results shows that as it advances the aging time of the resin, to a temperature between 80 and 100°C and a pH of 6,5, Sn-O bonds are strengthen. Films were conformed with the resin obtained during the pechini process, it being defined a value of 110cP as the most appropriate to favor the homogeneity and adherence of this ones. The grain size film was of ~110nm what indicates that the realized process allows to obtain bidimensional nano-structures.

Keywords: SnO₂, Pechini, Resin, Thin films, Nano-structure.

1. INTRODUCCIÓN

El nombre dado al óxido de estaño, SnO₂, proviene del griego kassiteros que significa casiterita (1). El SnO₂ presenta una estructura cristalina tetragonal, tipo rutilo, donde cada átomo de estaño está ligado a seis átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno tiene tres estaños como vecinos más próximos, en los vértices de un triangulo aproximadamente equilátero (2). Los parámetros de red del SnO₂ son a=b=4,737Å y c=3,185 Å. Su apariencia física es el de un sólido cristalino de color blanco, o gris, con punto de fusión 1927°C y de ebullición 1900°C; su densidad teórica es de 6,95 g/cm³ (3).

El SnO₂ es un material semiconductor tipo n, debido a las vacancias de oxígeno que él presenta, y es ampliamente usado en diferente tipo de aplicaciones tales como catalizador (4), varistor (5-6), sensor de gas (7-8), electrodo transparente para celdas solares (9-10), principalmente.

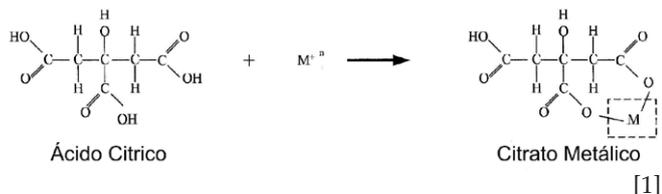
Debido a los requerimientos actuales, en tecnología plana, se han sintetizado películas delgadas de SnO₂ utilizando

diferentes técnicas entre las que se destacan sol-gel (4), spray pirolisis (11), magnetron sputtering (12) y el método de precursor polimérico Pechini (13). Este último es utilizado ampliamente (11) debido a que permite controlar la estequiometría y composición de un sistema, garantizando una mezcla íntima de los iones, permitiendo además control sobre el tamaño de grano (14).

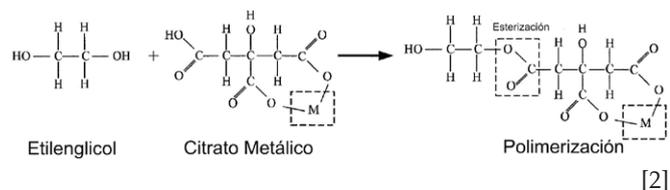
El proceso Pechini (15-16), también denominado mezcla de líquidos (17), resina intermedia (18) o complejo polimerizable (19), es un método que permite, de manera general, obtener un polímero homogéneo organo-metálico en el cual el metal se ubica en la cadena principal de polímero. El proceso utiliza la capacidad de ciertos ácidos débiles (ácido piroxicarboxílicos α) de formar quelatos ácidos polibásicos con cationes de los elementos Ti, Zr, Cr, Mn, Ba, La, Sn, etc (20). Los quelatos que se forman pueden experimentar poliesterificación al calentarlos en presencia de un alcohol

polihidroxílico generando un polímero transparente, resina, en la que los cationes estarían distribuidos uniformemente. La resina retiene la homogeneidad, a escala atómica, de los iones del sistema debido a su alta viscosidad y al calcinarla a una temperatura relativamente baja, entre 500 y 650°C, se obtienen óxidos con partículas finas y una composición química que ha sido controlada de manera precisa durante el proceso.

Comúnmente, en el proceso Pechini, se utiliza una solución de ácido cítrico y etilenglicol de tal manera que la quelación del metal, que ocurre también por la acción de la temperatura, se puede esquematizar así (21):



Por otro lado, la poliesterificación del citrato metálico con el etilenglicol, que también ocurre por acción de la temperatura se puede representar así (21):



En la práctica no se ha determinado si la reacción (1), formación del citrato metálico, y la reacción (2), polimerización, ocurren simultáneamente o en secuencia. El calentamiento de la solución se debe realizar continuamente hasta que toda el agua y el ácido acético se destilen dando como resultado el polímero. Aparentemente, la presencia del grupo hidróxido α , del ácido carboxílico en el ácido cítrico, es muy importante porque permite la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa (21). Si esta reacción no ocurre de manera completa se produciría la precipitación del ion metálico que ocasionó, ocasionando segregación del metal en el sistema.

En el trabajo de Fang y Tsay (22) se hace evidente que la esterificación tiene una gran influencia sobre la reacción entre el ion del metal, M^{n+} , y el ácido cítrico. Por otro lado, se conoce que la esterificación del ácido cítrico y el etilenglicol, y la formación del citrato metálico, depende del valor del pH al que los procesos fisicoquímicos ocurren en la solución precursora. Específicamente en la obtención de BaTiO_3 por el método Pechini, Khmer y Messing (23) consideraron que la formación de este compuesto no era afectada significativamente por el pH, mientras que Fang y Tsay (22,24) encontraron que el valor de este parámetro afectaba tanto la formación del citrato metálico como de la resina.

Para el caso concreto de obtener películas de SnO_2 , Rodríguez y Olivi (25) conformaron recubrimientos de óxido de estaño dopados con antimonio para incrementar la concentración de vacancias de oxígeno y por lo tanto la conductividad de la misma. Para la obtención de las películas de SnO_2 , ellos utilizaron el método Pechini y encontraron que las condiciones de preparación afectaban la cristalinidad, morfología de los granos y su funcionalidad, las películas que obtuvieron estos investigadores presentaron una muy buena estequiometría.

Otros investigadores que han utilizado el método Pechini para obtener películas de SnO_2 fueron Bernarndi y colaboradores (26). Ellos encontraron que para recubrimientos de SnO_2 , dopados con Sb, el número de capas, el nivel de dopado y la viscosidad de la resina definen las propiedades eléctricas y ópticas de los mismos; ellos trabajaron con viscosidades de 4cP y 6cP que las modificaron adicionando agua al sistema. Los resultados que obtuvieron les llevo a concluir que usando una viscosidad adecuada de la resina, durante la deposición de la película, les permitía obtener recubrimientos con un pequeño número de capas que garantizaría una buena funcionalidad de los mismos. Considerando lo anterior es necesario realizar un estudio más cuidadoso de la conformación de la resina para determinar como variaría su estructura interna con el pH y el tiempo de envejecimiento, así como para conocer el efecto de estos parámetros sobre la viscosidad de la resina y por lo tanto sobre el apilamiento de las capas, aspectos que afectan y son determinantes para la optimización de las propiedades eléctricas y ópticas de las películas (26).

En este trabajo, se empleó el método de precursor polimérico, Pechini, para conformar películas delgadas de SnO_2 . Se estudio especialmente la evolución de la resina, específicamente se analizó el efecto del pH, la viscosidad, tiempo y temperatura de calentamiento sobre la estructura de la misma. Para ello se utilizó espectroscopía infrarroja y las medidas de viscosidad de la resina en diferentes instantes del proceso. Con la resina obtenida a un valor de pH de $\sim 6,6$, una temperatura de 80°C y con una viscosidad de $\sim 110\text{cP}$ se conformaron películas nanoestructuradas, con un tamaño de grano de $\sim 110\text{nm}$. La caracterización de la película obtenida se complemento utilizando difracción de rayos X (DRX) y Microscopía óptica (MO).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Conformación de la Resina

Previo a la obtención de la resina se sintetizó SnO_2 través del método de precipitación controlada descrito previamente (27), utilizando como precursor el $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. El SnO_2 sintetizado se utilizó como precursor de estaño para conformar la resina que se genera durante el método Pechini. Para ello se mezclaron ácido cítrico (Merck) y etilenglicol (Mallinckrodt) en una relación 1:4. La mezcla se calentó a una temperatura de 70°C para favorecer la disolución del ácido cítrico (AC) en el etilenglicol (EG). Se dejo enfriar la mezcla y se adicionó el SnO_2 libre de cloro, sintetizado previamente. Se adicionó hidróxido de amonio (NH_4OH , Mallinckrodt) al sistema y se llevó la solución a diferentes valores de pH para tomar muestras y analizarlas con espectroscopía infrarroja para determinar la evolución de los grupos funcionales, empleando para ello el espectrofotómetro marca Nicolet, modelo IR200. Durante la conformación de la resina, con composición similar a la indicada, se realizó un estudio de la evolución de su viscosidad utilizando dos temperaturas 80 y 100°C. Para ello se tomaron periódicamente muestras de la resina las cuales se dejaron enfriar y se les midió la viscosidad con un Reometro Brookfield DV-111. El objetivo de este estudio fue el determinar el efecto de la temperatura y el tiempo de tratamiento de la resina sobre sus características, y por lo tanto el efecto sobre las características de los recubrimientos que posteriormente se conformaron con ello. A estas muestras (ver tabla I) se les registró su valor de pH y se les tomo el espectro IR.

2.2 Conformación de las películas delgadas

Inicialmente se determinó el valor de la viscosidad adecuada para conformar las películas delgadas. Las condiciones se determinaron sumergiendo sustratos de vidrio en el sistema, a diferentes valores de viscosidad y analizando la adherencia y uniformidad de los recubrimientos. Obtenido el valor más adecuado de la viscosidad, los recubrimientos de SnO_2 se conformaron sobre sustratos de vidrio, empleando el método de inmersión-extracción, "dip coating", y los sustratos fueron extraídos a las velocidades de $4,54 \times 10^{-3}$ y $6,99 \times 10^{-3}$ m/s. Los recubrimientos obtenidos se secaron a 120°C , durante 3h, y la materia orgánica presente en los recubrimientos fue removida realizando un programa de calentamiento constituido por 3 etapas durante el proceso de calentamiento: $150^\circ\text{C}/1\text{h}$, $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ y $(400^\circ\text{C}/1\text{h}$ o $450^\circ\text{C}/1\text{h})$ a una velocidad de 2°C por minuto.

Con el fin de observar la textura y uniformidad de los recubrimientos se utilizó Microscopía Óptica (MO). La estructura cristalina de las películas se determinó utilizando Difracción de Rayos X, DRX. Para ello, se usó un difractor de rayos X marca Siemens modelo D-5000 barriendo entre 10 y 70° . Para obtener más información sobre la micro y nanoestructura del recubrimiento se observaron utilizando microscopia de fuerza atómica, MFA.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis de la resina

Con el fin de conocer la evolución de la resina, al variar el pH del sistema y con el tiempo de envejecimiento del sistema, se determinó el cambio en los grupos funcionales presentes en la resina durante el desarrollo del proceso; para este estudio se utilizó espectroscopia infrarroja. Los espectros de infrarrojo que se muestran en la figura 1 fueron tomados al sistema posterior a la adición del SnO_2 , y para diferentes valores de pH del mismo, condiciones que se establecieron adicionando NH_4OH a la suspensión. En los espectros de figura 1, la banda ubicada a 3400cm^{-1} , en el espectro correspondiente a la muestra mezcla Etilenglicol-ácido cítrico, se puede asociar al modo vibracional de tensión del O-H en dímeros de grupos hidroxilos enlazados intermolecularmente (15), después de variar el pH del sistema, por la adición de NH_4OH , esta se desplaza ligeramente. En esta misma región, y a partir de un valor de pH de 3,55, comienza a hacer evidente una banda ubicada a 3150cm^{-1} la cual se consolida totalmente después de dejar envejecer la solución 24 horas. Esta banda se puede asociar al modo de tensión del O-H en dímeros de ácidos carboxílicos enlazados por puente de hidrogeno y puede contener además información del enlace N-H (modo tensión) (15). Al adicionar el NH_4OH al sistema, y dejándolo envejecer, las bandas ubicadas alrededor 2950cm^{-1} (asociadas a modos vibracionales de tensión del C-H en grupos CH_2 y CH_3) se van haciendo menos visibles.

La banda a 1710cm^{-1} , que corresponde al modo de tensión del C=O en dímeros de ácidos carboxílicos alifáticos saturados (15), va disminuyendo su intensidad con el aumento del pH del sistema y durante su envejecimiento, transformándose finalmente en un hombro del espectro. Por otro lado, el hombro ubicado a 1650cm^{-1} , y que se puede asociar al modo de tensión asimétrico del COO de un complejo unidentado (16,17), se comienza a desplazar hacia bajos números de onda

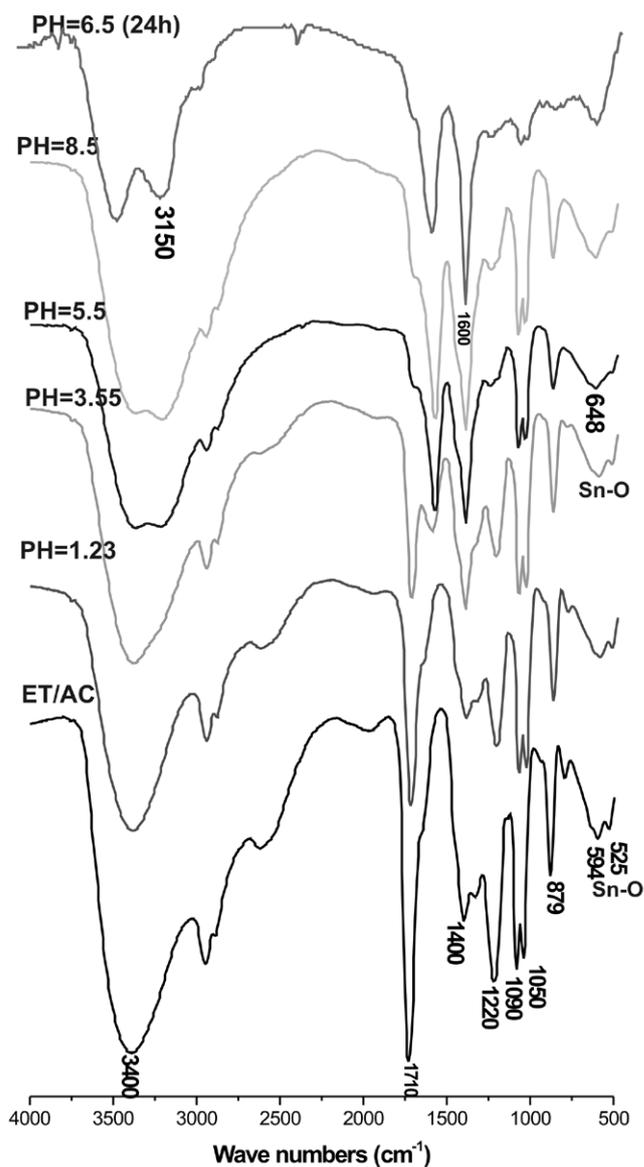


Fig. 1- Espectros de Infrarrojo de la resina sintetizada por el método Pechini, durante su evolución considerando la variación del pH de la misma.

durante el proceso hasta que se consolida en una banda a 1600cm^{-1} que se puede asociar al mismo modo vibracional pero en un complejo bidentado tipo puente (16,17).

Las bandas a 1400 y 1330cm^{-1} pueden corresponder al modo de tensión simétrico del COO de complejos bidentados. Adicionalmente, la banda a 1400cm^{-1} puede tener información del grupo funcional NH_4^+ . Otra banda que va desapareciendo al incrementar el pH de la solución, así como con el tiempo de envejecimiento, es la ubicada en 1220cm^{-1} y que corresponde al modo de tensión del C-O en el éster del ácido acético (CH_3COOR). Al variar el pH del sistema, el doblete ubicado a 1090 y 1050cm^{-1} y la banda de 879cm^{-1} que corresponden al modo de tensión del C-O en acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados (15) y a flexiones fuera del plano del grupo C-H, respectivamente, permanecen siempre presentes; estas bandas disminuyen en intensidad hasta prácticamente desaparecer con el envejecimiento del sistema. Adicionalmente, las bandas a 1050 y 879cm^{-1} , contienen información sobre el NH_4OH adicionado. Las bandas a bajo número de onda,

concretamente las ubicadas a 630 , 594 y 525 cm^{-1} , corresponden al enlace del Sn con el oxígeno y con el OH.

El modo vibracional $\nu(\text{O-Sn-O})$ se ve fortalecido a medida que se aumenta el valor del pH en el sistema y durante su envejecimiento. Cuando el valor del pH es $4,50$, espectro que no se muestra en la figura 1, la banda asociada a este modo vibracional, típica del SnO_2 , se encuentra en 617 cm^{-1} , posteriormente se desplazó a 648 cm^{-1} cuando el sistema alcanzó un pH de $5,5$ por la adición de NH_4OH (figura 1).

Considerando lo anteriormente indicado, el estudio muestra que al variar el pH de la suspensión etilenglicol-ácido cítrico-óxido de estaño, por la adición de NH_4OH , durante su envejecimiento, se favorece la formación de dímeros de ácidos carboxílicos, la de un complejo bidentado por parte del grupo COO y el fortalecimiento del enlace Sn-O.

Por otro lado, también es evidente la formación de un ester durante el proceso si se considera que el hombro ubicado en el espectro a 1710 cm^{-1} puede corresponder al modo tensión del C=O; de esteres no saturados α,β (15). La frecuencia del modo vibracional de tensión del C-O-C del ester ocurre en el rango de $1300 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ (15), por lo que la banda ubicada a 1220 cm^{-1} podría contener información de este grupo funcional. Además, los esteres no saturados α,β , tienen una banda debida a la vibración "wagging" del C=O entre $695 - 645 \text{ cm}^{-1}$, que en el presente caso estaría contenida en la banda ancha alrededor de 648 cm^{-1} . La banda a 879 cm^{-1} puede contener información del grupo CO-O del ester (15).

Los espectros IR de la figura 2 muestran lo que ocurre al calentar la solución anterior, a 80°C , para obtener la resina. Durante el calentamiento 1 hora, el valor de pH de la misma cambio, pasando de pH $8,5$ a pH $6,57$, debido muy probablemente, a la eliminación parcial del etilenglicol y del NH_4OH . Observando los espectros es evidente la variación de la intensidad relativa de las bandas ubicadas a 3400 y 3150 cm^{-1} , resultado que era de esperar ya que la segunda banda contiene información del NH_4OH , compuesto que se va volatilizando a la temperatura de tratamiento. El doblete alrededor de los

1500 cm^{-1} asociado al grupo COO, se mantiene mientras que la banda a 879 cm^{-1} , que corresponde al modo tensión del C-O, se va desvaneciendo. Al dejar envejecer la resina durante 24 horas, a temperatura ambiente (figura 3), se desvanece completamente esta última banda.

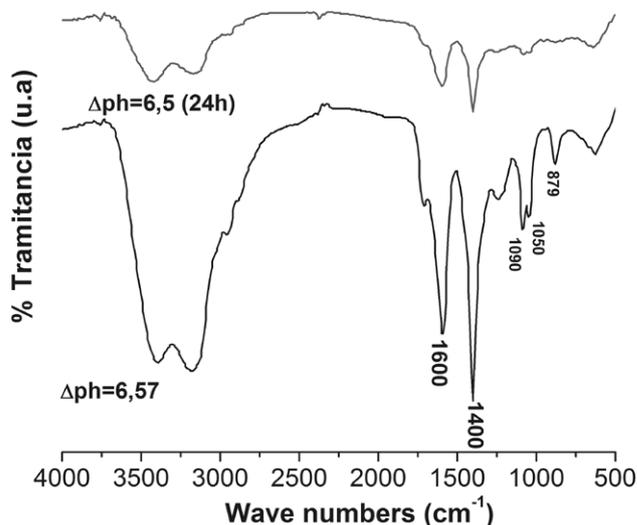


Fig. 3- Espectros de Infrarrojo de la resina envejecida 24 horas a temperatura ambiente.

Debido a que la viscosidad de la resina es un parámetro importante para la obtención de las películas, se estudio, durante la conformación de la resina la variación de este parámetro en función de la temperatura (80 y 100°C), para diferentes tiempos de tratamiento, con el fin de determinar las condiciones más adecuadas para conformar los recubrimientos de SnO_2 . En la tabla I se indican los valores de viscosidad obtenidos para los diferentes tiempos y temperaturas de calentamiento considerados en el estudio de las muestras de resina obtenidas por el método Pechini; se indica, además, la viscosidad final (η) del sistema al enfriarlo y llevarlo a temperatura ambiente.

TABLA I. VALORES DE LOS PARÁMETROS CONSIDERADOS EN EL ESTUDIO DE CONFORMACIÓN DE RESINAS SINTETIZADA POR PECHINI.

# Muestra	Tiempo de Calentamiento	Temperatura Calentamiento	η (25°C) (cP)	η_0 (cP)
1	80 min	80°C	132,5	22
2	60 min	80°C	232,5	25
3	190 min	80°C	467,5	52,5
4	30 min	100°C	32,5	12
5	50 min	100°C	800	22

* Menor cantidad de muestra sintetizada (60ml) en comparación con muestra 1 (100ml).

En la figura 4 se observa que, para las diferentes muestras de resina estudiadas, a medida que la resina se iba enfriando y alcanzaba la temperatura ambiente, después de su calentamiento a 80 o 100°C , su viscosidad(η) se incrementó hasta alcanzar un valor estable. Los resultados de la muestra tratada a 80°C , figuras 4(a) a 4(c), indican que el valor de la viscosidad inicial del sistema, η_0 , era baja, pero al variar el tiempo de calentamiento y dejando enfriar la resina la viscosidad fue diferente, mayor para la que se trató a 80°C durante 190 min ($\sim 52\text{cp}$) y luego se dejó enfriar, $\sim 468\text{cp}$, (figura 4(c)). Para el caso de la muestra tratada a 100°C , el

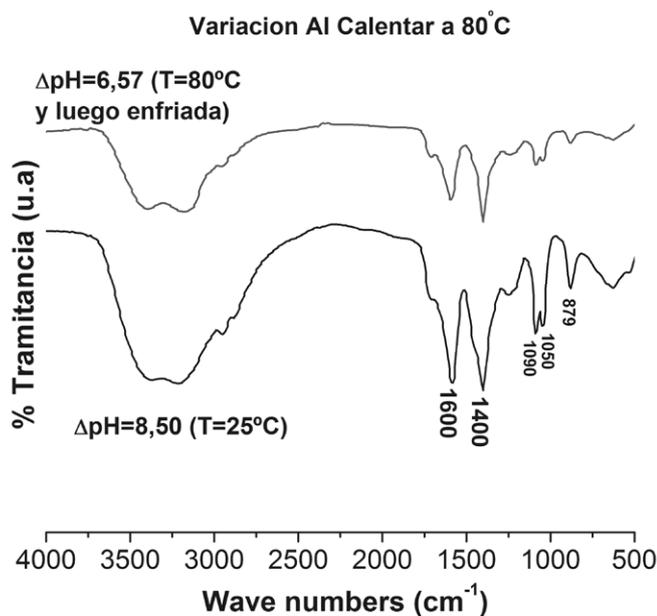


Fig. 2- Espectros de IR de la solución obtenida durante el proceso Pechini y que fue tratada térmicamente a 80°C durante 60 minutos para obtener la resina.

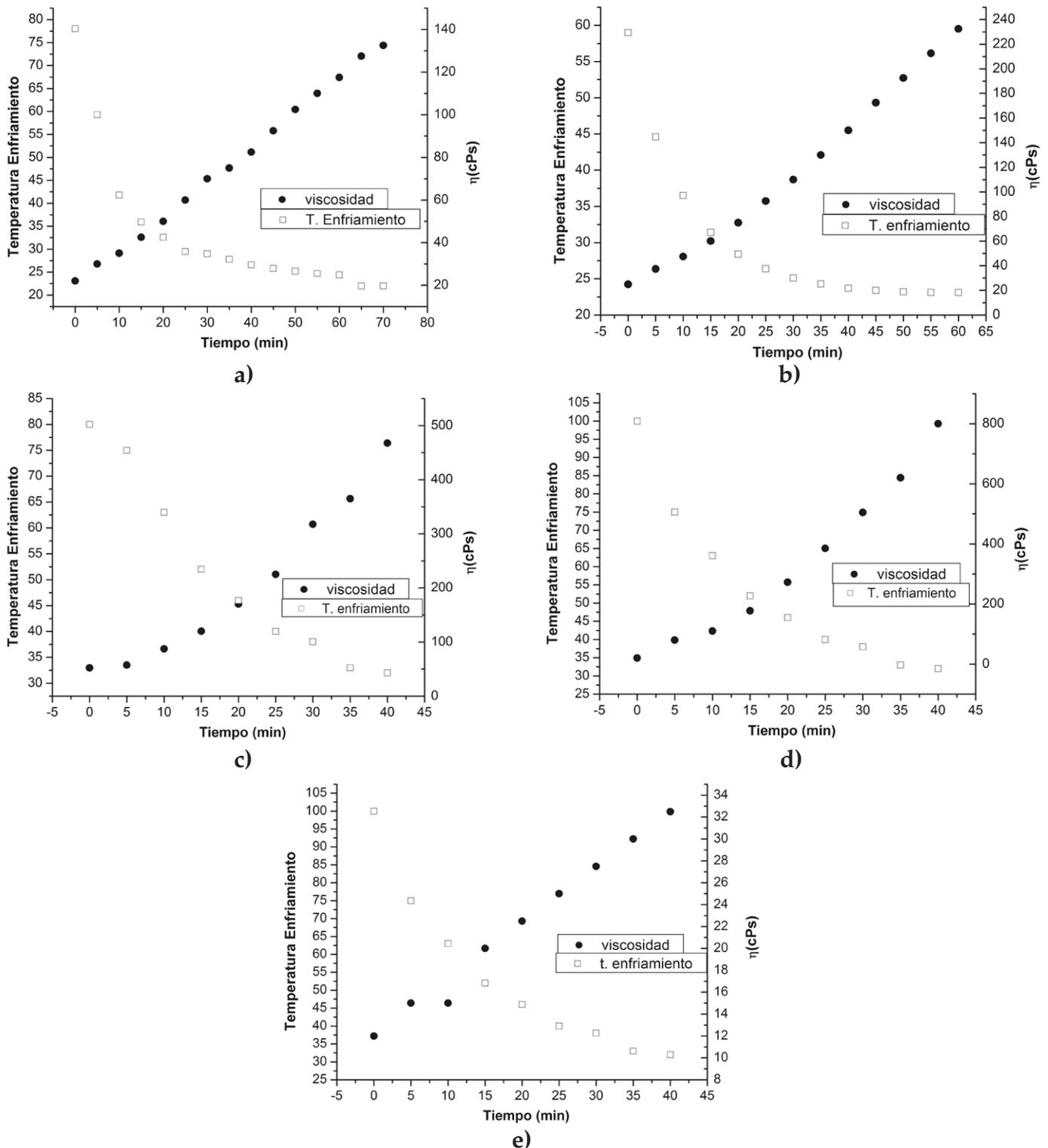


Fig. 4- Graficas de temperatura de enfriamiento y viscosidad del sistema en función del tiempo de enfriamiento para las diferentes resinas estudiadas, calentados a: 80°C durante (a) 80min, (b) 60min y (c) 190min así como a 100°C durante (d) 30min y (d) 50min.

valor de la viscosidad de la resina al enfriarse, η , fue mucho más alto aún para tiempos de calentamiento cortos: para un tiempo de calentamiento de 50 minutos la viscosidad de la resina adquirió un valor de ~ 800 cp al enfriarse y alcanzar la temperatura ambiente, figura (4d), lo que dificultaría la conformación de películas por inmersión del sustrato en la resina. Al dejar envejecer las muestras calentadas y luego llevadas a temperatura ambiente, se encontró que el valor

de viscosidad permaneció constante con el tiempo. Esta es una condición favorable para la obtención de recubrimientos ya que permitiría conformarlos con cierta independencia del tiempo, es decir, es posible obtener recubrimientos de SnO_2 de la resina inicial varias horas después. Como se observa en la figura 4 (d), a temperaturas altas, por ejemplo 100°C, se obtienen valores altos de viscosidad que no permitirían conformar recubrimientos ya que la resina tendría poca fluidez

imposibilitando la inmersión del sustrato en la misma. Con base en estos resultados, para la temperatura de 80°C se tienen viscosidades bajas en el sistema, lo que la hace una temperatura muy favorable para la obtención de los recubrimientos (28). Por lo indicado hasta el momento, la región óptima para obtener recubrimientos de SnO₂ estaría alrededor de los 100 cP, si la temperatura de calentamiento de la resina fuera de 80°C (ver figura 5). En la misma figura 5 se observa que el tiempo requerido para alcanzar una viscosidad de ~100cP es corto. Este tiempo de calentamiento puede variar dependiendo de la cantidad de resina que se utilice para obtener los recubrimientos de SnO₂. Experimentalmente se encontró que disminuyendo la cantidad de muestra sintetizada, por ejemplo, la viscosidad de la misma se incrementó apreciablemente, tanto así que para 60 min de calentamiento, y luego enfriamiento, la resina alcanzó un valor de ~233cP frente al valor de ~133cP que adquirió la muestra que contenía la cantidad de 100ml de resina (ver tabla I).

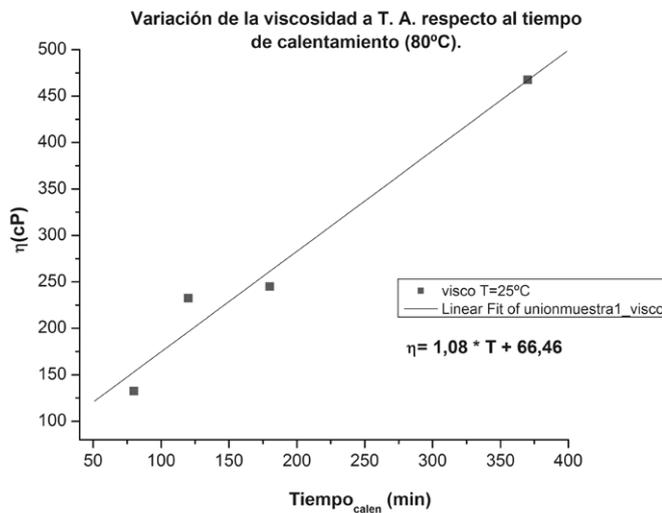


Fig. 5- Viscosidad del sistema obtenida a temperatura ambiente, para diferentes tiempos de calentamiento, de la resina a 80°C (ver tabla I).

3.2 Análisis microestructural de los recubrimientos de SnO₂

Se obtuvieron recubrimientos del sistema estaño utilizando resinas cuyos valores de viscosidad final, al enfriarse y alcanzar la temperatura ambiente, se indican en la tabla II.

En las figuras 6 y 7 se ilustran fotografías de la superficie de recubrimientos obtenidos sumergiendo y extrayendo sustratos de vidrios en resinas con diferentes valores de viscosidad, 35cP (M2), 45cP (M1) y 55cP (M3), que luego fueron tratadas a 400°C (figura 6) y 450°C (figura 7), durante 1 y 3 horas respectivamente.

Los diferentes recubrimientos obtenidos, figuras 6 y 7, presentaron poca homogeneidad y fueron muy “delgados” (no se observaban a simple vista, lo que indicaría que el espesor debería ser <200nm). Los mejores recubrimientos obtenidos, fueron los de la muestra M3 (figura 7b y 7c) con una velocidad de inmersión y extracción del sustrato de 4,54

x10⁻³ m/s y tratados térmicamente a 450°C/3h; sin embargo en ellos persiste la falta de homogeneidad. En la figura 7 se observa la presencia tanto de fisuras como de regiones donde el recubrimiento es homogéneo, figuras 7b y 7c, sin embargo esta última condición no persistió a lo largo de toda la película. Para los recubrimientos tratados a 400°C/1h, figura 6, se presentó el mismo fenómeno por lo que fue necesario modificar las condiciones de conformado para garantizar una mejor homogeneidad de los recubrimientos de óxido de estaño. Actualmente, se están estudiando recubrimientos obtenidos de la resina M4, que presenta una viscosidad

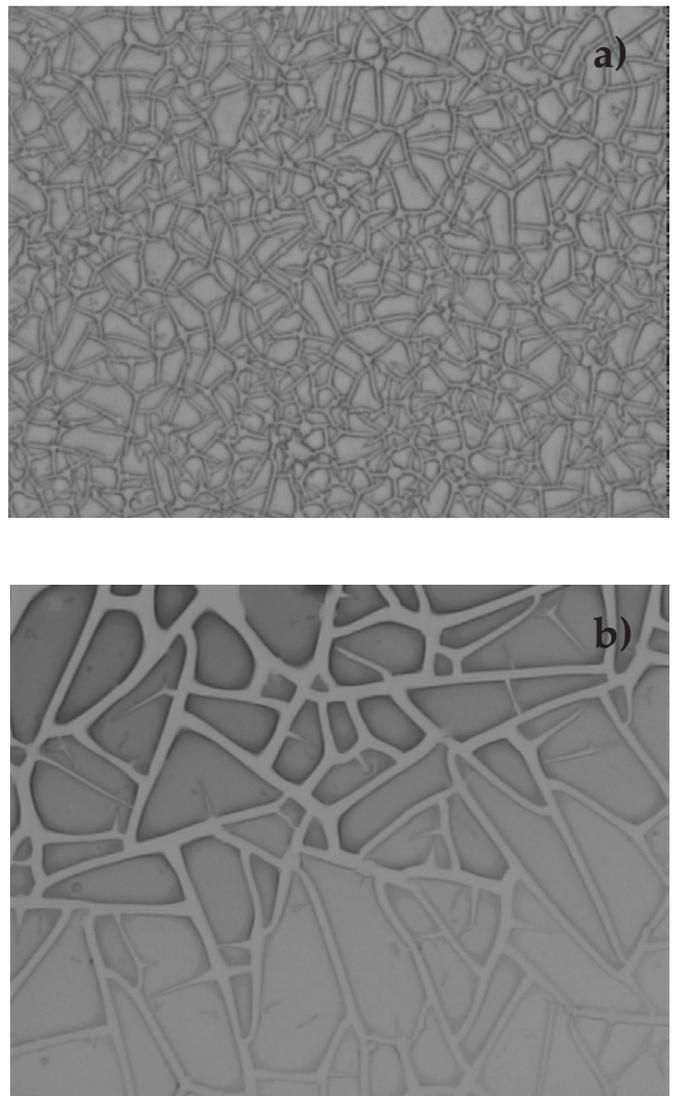


Fig. 6- Fotografías obtenidas con Microscopía óptica de recubrimientos de estaño conformados de resinas con valores de viscosidad de (a) 35cP (M2) y (b) 55cP (M3), tratados térmicamente a 400°C durante 1 hora.

de 110cP y fue tratada a 400°C durante 60 min, los cuales presentan homogeneidad a lo largo de toda la extensión del sustrato, no contienen fisuras pero sí porosidad (figura 8).

Para determinar la estructura cristalina de las películas obtenidas de la resinas M2 (35cP) y M3 (55cP), (ver condiciones

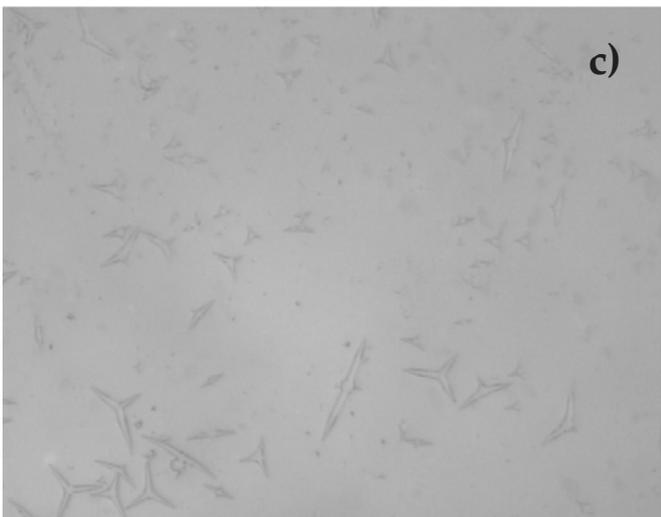
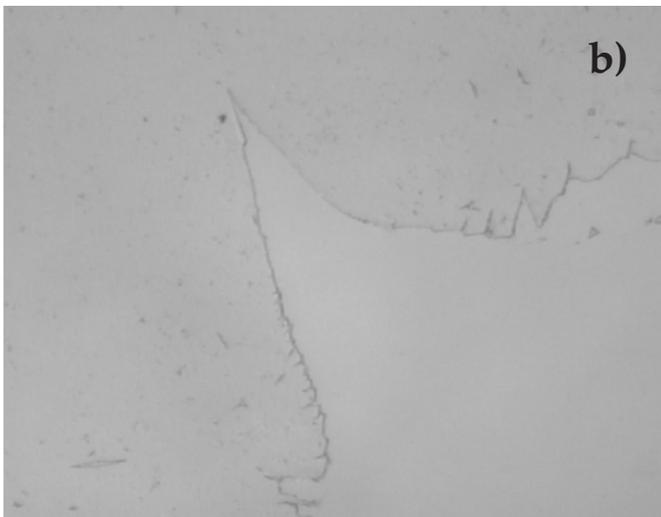
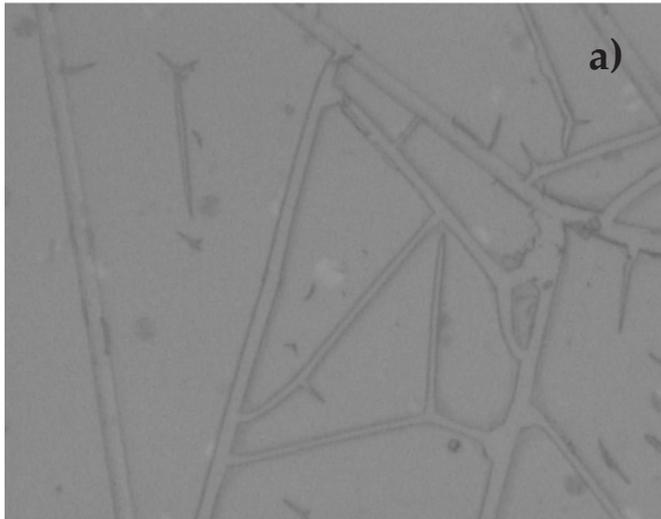


Fig. 7- Fotografías obtenidas con Microscopía óptica de recubrimientos de estaño conformados utilizando resinas con valores de viscosidad de (a) 35cP (M2), (b) 55cP (M3) y (c) 45cP (M1), tratados térmicamente a 450°C durante 3 horas.

de obtención tabla I y II), tratadas a 450°C, se utilizó DRX con ángulo rasante. En ellas no se evidenció la presencia de fase cristalina alguna tal como lo ilustran los difractogramas de la figura 9. Pero surge una inquietud con relación a estos resultados debido al pequeño espesor de las películas. La amorficidad que reflejan los difractogramas de rayos X, figura 9, puede ser debida a la naturaleza de la película o a la del sustrato ya que siendo el espesor de la película tan pequeño se puede también obtener información del sustrato de vidrio. Es necesario, por lo tanto, optimizar las condiciones de trabajo con la técnica de ángulo rasante para que el haz de rayos X solo incida sobre la película y no interactúe con el sustrato; este trabajo se está realizando.

Con el fin de tener más información sobre la microestructura de las películas conformadas por el método Pechini, se utilizó la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica, MFA. La figura 10 ilustra varias fotografías de la superficie de la película conformada con M2 (ver tabla II).

En las fotografías obtenidas con MFA, figura 10, se observa que el recubrimiento del sistema de estaño presenta granos de alrededor de 100nm, y porosidad, distribuidos de manera homogénea y uniforme. Este resultado indica que las películas obtenidas se pueden considerar como sistemas nanoestructurados (tamaño de grano < 200nm).

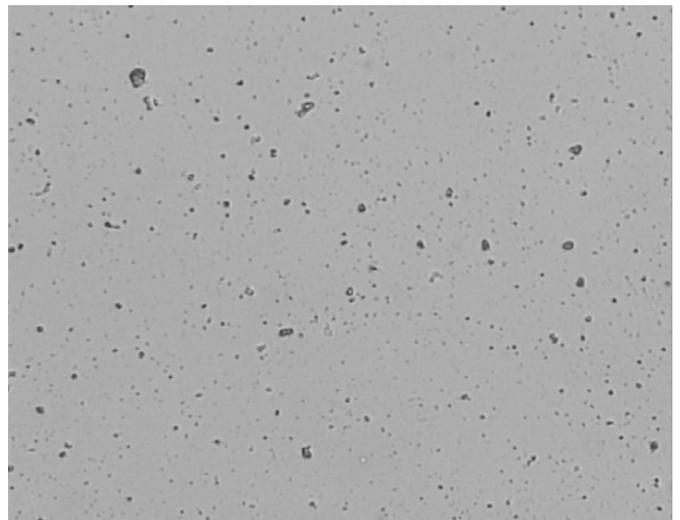


Fig. 8- Fotografía obtenida con Microscopía óptica de recubrimientos de estaño obtenidos de la resina M4, con viscosidad de 110cP, y tratados térmicamente a 400°C durante 1hora.

TABLA II. VALORES DE VISCOSIDAD UTILIZADOS PARA SINTETIZAR, POR EL MÉTODO PECHINI, PELÍCULAS DE SnO_2 .

Muestra	Tiempo de Calentamiento	η (cP)
M1	10 min	45
M2	20 min	35
M3	40 min	55
M4	60 min	110

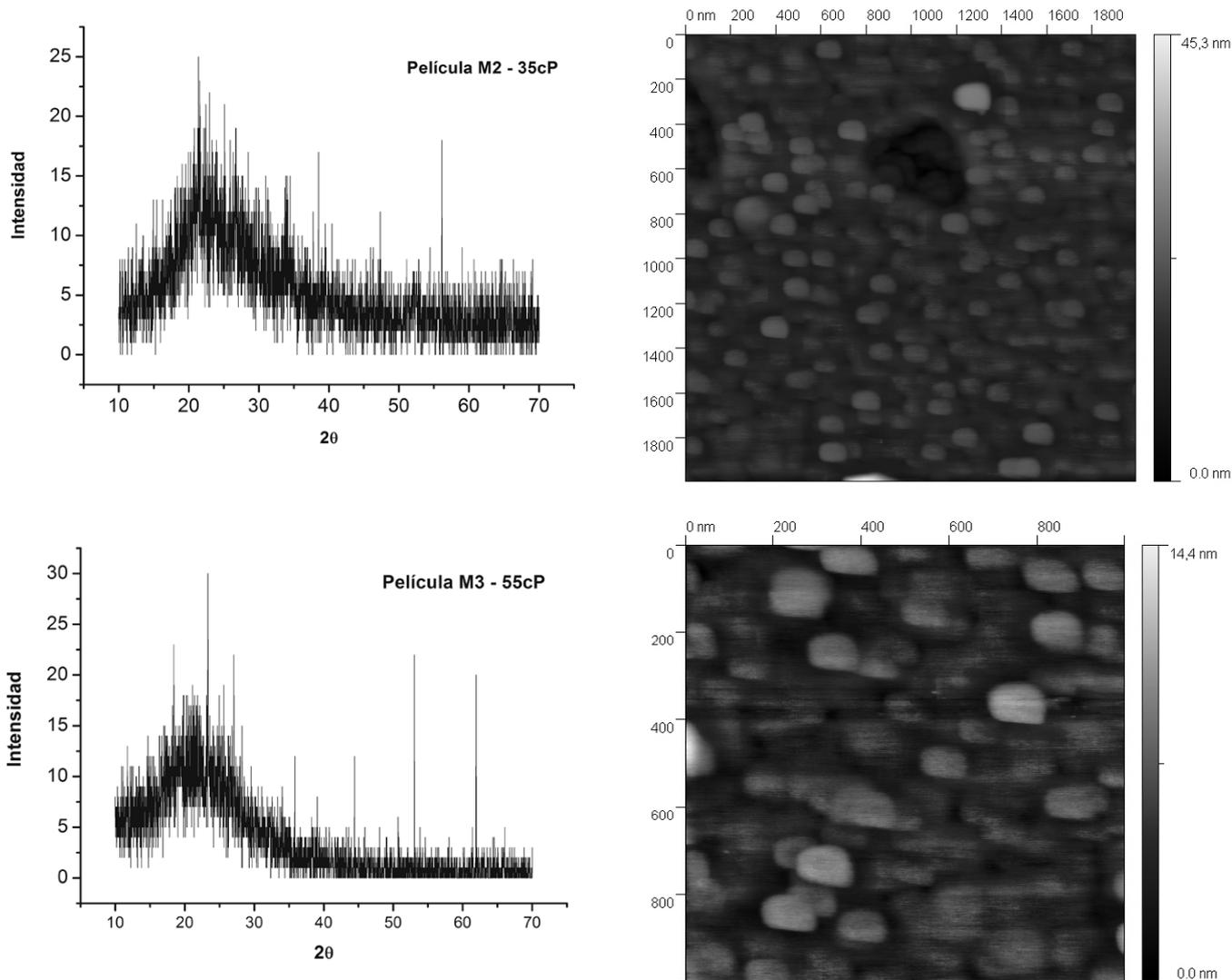


Fig. 9- Difractogramas de rayos x de los recubrimientos conformados con M2 (35cP) y M3 (55cP) y tratados a 450°C, obtenidos con la técnica de ángulo rasante.

4. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir que es posible obtener sistemas bidimensionales nanoestructurados de óxido de estaño utilizando el Método pechini. El estudio básico realizado a la conformación de la resina permitió determinar que los principales fenómenos que ocurren en ella durante el proceso son la formación de dímeros de ácidos carboxílicos, la de un complejo carboxílico bidentado y el fortalecimiento del enlace Sn-O; y el ester que se forma en la resina es del tipo no saturado α,β . Los diferentes estudios realizados, espectroscopía IR y viscosidad, permitieron conocer más sobre la formación del compuesto tipo ester metálico y el proceso de poliesterificación. Los valores más adecuados de los principales parámetros para la conformación de recubrimientos de óxido de estaño fueron: temperatura de tratamiento térmico para obtención de la resina 80°C, viscosidad 110cp, y una temperatura de tratamiento de la película a 400°C. Los recubrimientos obtenidos bajo estas

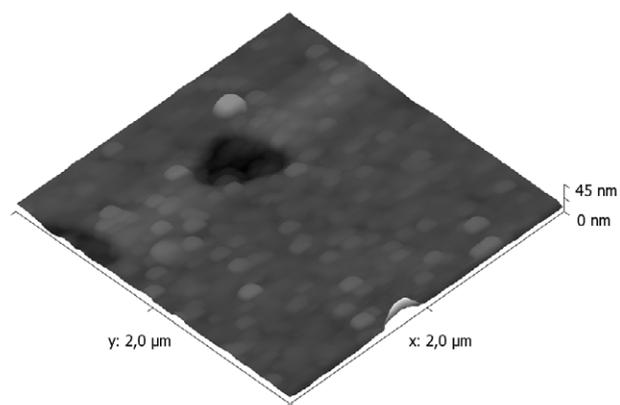


Fig. 10- Fotografías obtenidas con MFA de películas del sistema de estaño, conformada de la resina M2 (35cP), tratada térmicamente a 450°C durante 1 hora.

condiciones presentaron buena homogeneidad, sin fisuras, aunque en ellos existía porosidad. Estos recubrimientos son nano-estructuados ya que el tamaño de grano obtenido fue de ~100nm. Los resultados de DRX indican que las películas no presentan una estructura cristalina, son amorfas.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue realizado en el marco del proyecto COLCIENCIAS Código 1103-14-17900 Nanocerámicos Funcionales: Uso de nanopartículas de SnO₂ para conformar dispositivos de interés tecnológico. Los autores agradecen a la Universidad del Cauca y a Colciencias por la oportunidad brindada al Ing. Adolfo Mosquera para desarrollar actividades de Joven Investigador.

BIBLIOGRAFÍA

1. P.J. Smith, Chemistry of tin. Blackie academic & professional. Second edition, (1998).
2. V. Marques, Influência do óxido de cromo nas propriedades varistoras do óxido de estanho. Tesis de Maestría. Instituto de química de Araraquara, UNESP (2003).
3. W.H. Baur, Acta Crystallográfica. 32, 515-520 (1960).
4. R.S. Nirnanjan, Y.K. Hwang, D.K. Klim, S.H. Jhung, J.S. Chang, I.S. Mulla, Nanostructured tin oxide: Synthesis and gas-sensing properties. Mater. Chem. Phys, 92, 384-388 (2005).
5. A. Mosquera, J.E. Rodriguez-Paez, J.A. Varela, P.R. Bueno, Synthesis of SnO₂ by chemical routes and its use in varistors production. J. Eur. Ceram. Soc, 27, 3893-3896 (2007).
6. A. Fort, S. Rocchi, M.B. Serrano-Santos, M. Mugnaini, V. Vignoli, A. Atrei, R. Spinicci, CO sensing with SnO₂-based thick film sensors: Surface state model for conductance responses during thermal-modulation. Sens. Actuators B, 116, 43-48 (2006).
7. A. Montenegro, N. Ceron, M. Ponce, M.S. Castro, J.A. Varela, J.E. Rodriguez-Paez, Respuesta eléctrica de películas gruesas del sistema SnO₂-TiO₂, conformadas con polvos cerámicos obtenidos a través del método pechini. Bol. Soc. Esp. Ceram, 46, 316-321 (2006).
8. W. Moon, J. Haeng YU, G. Choi, Selective Gas Detection of SnO₂-TiO₂ Gas Sensors., J. Electroceram, 13, 707-713 (2004).
9. T.E. Moustafid, H. Cachet, B. Tribollet, D. Festy, Modified transparent SnO₂ electrodes as efficient and stable cathodes for oxygen reduction, Electrochem. Acta, 47 (8), 1209-1215 (2002).
10. M. Okuya, S. Kaneko, K. Hiroshima, I. Yaggi, K. Murakami, Low temperature deposition of SnO₂ thin films as transparent electrodes by spray pyrolysis of tetra-n-butyltin(IV), J. Eur. Ceram. Soc, 21 (10-11), 2099-2102 (2001).
11. R.S. Nirnanjan, K.R. Patil, S.R. Sainkar, K. Vijayamohanam, I.S. Mulla. Morphological and sensing properties of spray-pyrolysed Th:SnO₂ thin films. Mater. Chem. Phys, 84, 37-45 (2004).
12. J. Huang, Y. Pan, J.Y. Chang, B.S. Yau, Annealing effects on properties of antimony tin oxide thin films deposited by RF reactive magnetron sputtering. Surf. Coat. Technol, 184, 188-193 (2004).
13. A. Mosquera, J.A. Varela, J.E. Rodriguez-Paez, Métodos químicos para obtener varistores basados en SnO₂. Bol. Soc. Esp. Ceram, 45, 372-378 (2006).
14. C. Ibarguen Ararat, A. Mosquera, R. Parra, M.S. Castro, J.E. Rodriguez-Paez, Synthesis of SnO₂ nanoparticles through the controlled precipitation route. Mater. Chem Phys, 101, 433-440 (2007).
15. K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, Inc. 1962.
16. M.P. Pechini, US Patent No. 3,330,697 (11 July 1967).
17. P.S. Lessing, Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. Am. Ceram. Soc. Bull, 68, 1002-1007 (1989).
18. L.W. Tai, P.A. Lessing, Modified Resin-Intermediate processing of perovskite powders: part I. Optimization of polymeric Precursor. J. Mater. Res, 7, 502-510 (1992).
19. M. Kakihana, Sol-gel preparation of high-temperature superconducting oxides. J. Sol-gel Sci. Tech, 6, 7-55 (1996).
20. G. Nicholas, U. Harlan, H.U. Anderson, Polymeric precursor synthesis of ceramic materials. Mat. Res. Soc, 73, 571-577 (1996).
21. M.S. Thompson, G.H. Wiseman, Synthesis and microstructure of gel derived varistor precursor powders. Ceram. Int, 15, 281-288 (1989).
22. T.T. Fang, J.D. Tsay, Effect of pH on the chemistry of the barium titanium citrate gel and its thermal decomposition behavior. J. Am. Ceram. Soc, 84, 2475-2478 (2001).
23. S. Kumar, G.L. Messing, Synthesis of barium titanate by based pH pechini process. Mater. Res. Soc. Symp. Proc, 271, 95-100 (1992).
24. J.D. Tsay, T.T. Fang, Effect of molar ratio of citric acid to cations and of pH value on the formation and thermal decomposition behavior of barium titanium citrate. J. Am. Ceram. Soc, 82, 1409-1415 (1999).
25. E.C.P.C. Rodriguez, P. Olivi, Preparation and characterization of Sb-doped SnO₂ films with controlled stoichiometry from polymeric precursors. J. Phys. Chem. Solid, 64, 1105-1112 (2003).
26. M.I.B. Bernardi, L.E. Soledade, I.A. Santos, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela, Influence of the concentration of Sb₂O₃ and the viscosity of the precursor solution of the electrical and optical properties of SnO₂ thin films produced by the Pechini method. thin solid films, 445, 228-233 (2002).
27. A. Mosquera, J.E. Rodriguez-Paez, J.A. Varela, Síntesis de nanopartículas de SnO₂ y su uso en la conformación de varistores. Revista de la Facultad de Ingeniería, 39, 33-41 (2007).
28. S.M. Rozati, The effect of substrate temperature on the structure of tin oxide thin films obtained by spray pyrolysis method. Mater. Charac, 57, 150-153 (2006).

Recibido: 31.03.08

Aceptado: 21.08.08

