



Efecto del Cl^- en la síntesis de polvos de SnO_2 nanocrystalinos obtenidos por gel-combustión

L.B.Fraigi¹, D.G.Lamas², N.E.Walsole de Reca²

¹ Laboratorio Sensores, CITEI-INTI

² PRINSO (Programa de investigaciones en Sólidos), CITEFA-CONICET-UNSAM

Introducción

El óxido de estaño es uno de los semiconductores más ampliamente usado como material activo en sensores de gases. Se han utilizado diferentes métodos para producir los polvos de SnO_2 sub-micrométricos [1], generalmente a partir de SnCl_4 , sin poder evitar la contaminación de los iones cloruro. En una investigación reciente [2] propusimos un nuevo método para preparar polvos de SnO_2

nanocrystalinos por medio de un proceso de gelificación-combustión de nitratos-citratos partiendo de estaño metálico.

En este trabajo se comparan dos rutas de nitratos-citratos para la síntesis de polvos de SnO_2 nanocrystalinos. Los geles fueron preparados con las mismas concentraciones de iones nitratos, iones citratos y estaño.

Procedimiento Experimental

Se estudiaron dos precursores: Sn metálico (Ruta I) y $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ruta II). En ambos casos se preparó una solución acuosa de Sn metálico (Mallinckrodt) o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), ácido nítrico (70%, Merck), ácido cítrico (Merck), e hidróxido de amonio (25%, Merck), con la misma relación molar Sn/combustible de 1:6 y utilizando el procedimiento descrito en [2].

La descomposición térmica en aire de ambos precursores fue estudiada por termogravimetría (TGA) (TA Instrument DuPont 951) y calorimetría de barrido diferencial (DSC) (TA Instrument - DuPont 910).

La estructura cristalina y tamaño de cristalita 'd' fue analizada por difracción de rayos X (XRD) (Philips PW 3710). A través de microscopía electrónica de barrido (SEM) (Philips 505) se examinó la morfología de los polvos. El área específica de los polvos calcinados se determinó por la técnica de isotermas de BET (Brunauer-Emmett-Teller) por adsorción de nitrógeno (Autosorb-1 Quantachrome). La espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) (Philips PW 2400) se usó para la determinación semicuantitativa de aniones cloruro.

Resultados y Discusión

Se obtuvieron polvos de SnO_2 nanoestructurados a partir de ambas rutas. Durante el proceso de combustión ocurre una reacción redox altamente exotérmica con gran desprendimiento de gases.

El análisis termogravimétrico TGA muestra una descomposición similar para ambos geles, con drástica pérdida en peso (> 70%) a 235°C. Sin embargo el DSC presenta algunas diferencias (Fig.1). Los Cl^- pueden ser los responsables de esta diferencia en la velocidad de reacción.

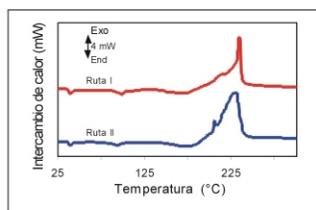


Fig. 1: Curvas DSC de los geles precursores obtenidos por gel-combustión.

Tabla I: Parámetros de red, área específica, tamaño de cristalita 'd' y de partícula <D> de polvos obtenidos por ambas rutas.

Ruta	a (Å)	c (Å)	Area esp. BET (m ² /g)	d (nm)	<D> (nm)
I	4,736 ± 0,001	3,181 ± 0,001	49,4 ± 0,3	10,5 ± 0,5	17,5 ± 0,1
II	4,736 ± 0,001	3,183 ± 0,001	23,1 ± 0,6	21 ± 1	37 ± 1

El análisis XRF confirmó la presencia de iones cloruro en los polvos de SnO_2 obtenidos a partir del $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ruta II), con una concentración de alrededor de 0,1% en peso. Esta contaminación, que no es posible evitar, puede influenciar fuertemente en las propiedades eléctricas de los sensores de gases preparados a partir de estos materiales.

Referencias

- [1] A.Chiorino, G.Ghiotti, F.Prinetto, M.Carotta, D.Gnani and G. Martinelli, Eurosensors XII 2 (1998) 657.
[2] L.B. Fraigi, D.G. Lamas and N.E. Walsøe de Reca, Nanostruct. Mater. 11 (1999) 311.

Los difractogramas XRD de ambos polvos (Fig. 2) presentan la estructura rutilo. El tamaño de cristalita promedio de los polvos de SnO_2 sintetizados por la Ruta I fue de 10.5 ± 0.5 nm, mientras que para aquellos que se obtuvieron por la Ruta II fue de 21 ± 1 nm.

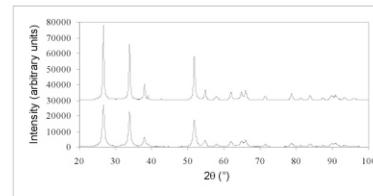


Fig. 2: Espectros XRD de polvos de SnO_2 nanocrystalinos sintetizados por: a) Ruta I, b) Ruta II.

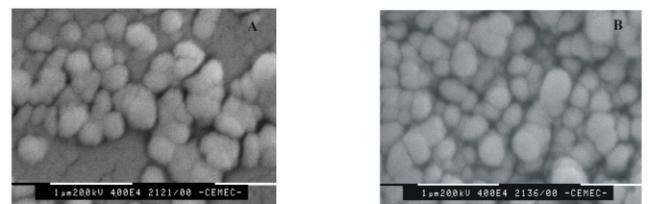


Fig. 3: Micrografías SEM de polvos de SnO_2 sintetizados por: a) Ruta I, b) Ruta II.

La morfología de los polvos obtenidos por ambas rutas fue muy similar, como lo reflejan las micrografías SEM (Fig.3). Sin embargo, el área específica BET mostró una importante diferencia entre la Ruta I y la Ruta II. En la Tabla I se resumen parámetros de red, área específica, tamaño de cristalita y de partícula de polvos obtenidos por ambas rutas.

Conclusiones

- Ambas rutas de citratos-nitratos permiten obtener polvos de SnO_2 nanocrystalinos formados por partículas cuasi-esféricas levemente aglomeradas.
- Los iones Cl^- afectan la naturaleza exotérmica de la reacción, modificando la velocidad del proceso.
- La ruta por Sn metálico permite obtener una mayor área específica ($49,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y menor tamaño de cristalita (10,5 nm)