

Respuesta eléctrica de películas gruesas del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, conformadas con polvos cerámicos obtenidos a través del método pechini

A. MONTENEGRO^{1*}, N. CERÓN¹, M. PONCE², M. S. CASTRO², J. A. VARELA³, J. E. RODRÍGUEZ¹

1. Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC)

Universidad del Cauca, Calle 5 N° 4-70 Popayán, Cauca, Colombia.

2. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA, CONICET-UNMdP)

J.B. Justo 4302, B7608FDQ-Mar del Plata, Argentina.

3. LIEC. Universidad Estadual Paulista. Instituto de Química, Araraquara –Brasil.

El óxido de estaño, SnO_2 , es el compuesto más utilizado en la fabricación de sensores de gas, principalmente para gases reductores como el CO y H_2 . Dado que la respuesta de estos sensores depende fuertemente de su superficie, es de gran interés desarrollar métodos de síntesis que permitan obtener nanopartículas de estos compuestos para utilizarlas posteriormente en la conformación de películas. En el presente trabajo se describe adecuadamente el método del precursor polimérico utilizado para obtener nanopartículas de $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$. Los polvos cerámicos obtenidos se caracterizaron mediante ATD/TG, DRX, FTIR, y MEB. Además, se analizó el comportamiento eléctrico de las películas gruesas obtenidas, cuando son expuestas a atmósferas de O_2 y CO.

Palabras clave: Respuesta eléctrica, $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$; nanopartículas, Pechini.

Electrical answer of the $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ thick films shaping with ceramics powders obtained by Pechini method.

Tin oxide is the compound more used in the gas sensor production, mainly to reduce gases like CO and H_2 . Their electrical properties are strongly dependent of its surface. For this is of great importance to synthesize nanoscale tin oxide particles to use they later in the films conformation. The synthesis of $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ nanoparticles by polymeric precursor method is reported in this work. The particles were characterized by DTA/TG, FT-IR, XRD and SEM. Also, the electrical response of thick films measured under oxygen and carbon monoxide atmospheres is was analyzed.

Keywords: Electrical answer, $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$; nanoparticles, Pechini.

1. INTRODUCCIÓN

El óxido de estaño es un material semiconductor tipo n con gran estabilidad química y mecánica. Este óxido tiene una fase estable, conocida como casiterita, y otra denominada romarchita, SnO (1). Al igual que el óxido de cinc, el SnO_2 es un semiconductor con banda prohibida ancha y presenta una adecuada combinación de propiedades químicas, electrónicas y ópticas que lo hacen útil como material para sensores de gas (2), varistores (3), catalizadores (4), dispositivos optoelectrónicos, electrodos electrocatalíticos y celdas fotovoltaicas (5-7). Las propiedades eléctricas de los cerámicos policristalinos de SnO_2 dependen fuertemente de la química de defectos que pueda ocurrir en ellos, las cuales se ven afectadas por el método de síntesis del polvo cerámico, la temperatura y la atmósfera utilizada para realizar el tratamiento térmico del compuesto. Considerando concretamente la síntesis de los polvos cerámicos de SnO_2 , puro o dopado, los métodos mas importantes utilizados para obtenerlos son: sol-gel (8-10), método de precipitación homogénea (11), precipitación controlada (12, 13), precursor polimérico (4), y reacciones en estado sólido a través de la descomposición de carbonatos (12).

Al igual que el SnO_2 , el TiO_2 en su fase tipo rutilo, estructura tipo tetragonal, es también un semiconductor tipo n; se encuentra de forma natural en tres fases cristalinas: brookita, anatasa y rutilo (14). Debido al elevado valor de índice de refracción que presenta, se utiliza en óptica como capas finas, para obtener películas antirreflejantes, espejos dieléctricos para láser y filtros interferenciales (15, 16). La elevada permitividad dieléctrica de este material permite que, en forma de película de unos pocos nanómetros de espesor, sea uno de los mejores candidatos para reemplazar el SiO_2 en la puerta de los transistores MOSFET. Dado que la conductividad eléctrica del TiO_{2-x} se modifica al absorber ciertos gases, también se estudia su uso como material para fabricar sensores de humedad y de gases (17).

Por otro lado, el sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ presenta un intervalo de miscibilidad a ciertas temperaturas, dependiendo de la composición química y de la descomposición espinoidal; en este sistema se obtienen soluciones sólidas dentro de un amplio rango de composición (18). Además se han realizado trabajos donde el $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ ha sido utilizado como sensor de gas, sensor de humedad y como varistor (19-22). A pesar de la

importancia científica y tecnológica que presenta este sistema, no se han realizado estudios encaminados a analizar el efecto del método de síntesis sobre las características y propiedades finales de los polvos cerámicos de $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$.

En este trabajo se estudió la obtención de polvos cerámicos de óxido de estaño-óxido de titanio utilizando el método del precursor polimérico, Pechini. Los polvos cerámicos obtenidos, se caracterizaron mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG), espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de barrido (MEB) y curvas de la respuesta eléctrica transitoria cuando se cambia la atmósfera de exposición. Estos resultados permitieron determinar el efecto del método de síntesis, Pechini, sobre las propiedades eléctricas de las películas gruesas de $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, considerando que el uso de este método permite una distribución uniforme de los cationes, a nivel atómico para garantizar una adecuada distribución de los óxidos, y obtener un tamaño de partícula nanométrico. Además, la información contenida en este trabajo es importante si se considera que actualmente el sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ no solo es de interés como sensor de gas y humedad, como se mencionó anteriormente, sino también por el efecto de fotocatalisis que él presenta (23-26).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Método del precursor polimérico (Pechini).

Para la obtención de los polvos cerámicos de $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, se utilizó el método Pechini, tal como se describe a continuación. Se calentó etilenglicol (Mallinckrodt 99,5%) y se le adicionó ácido cítrico (Carlo Erba 99%) manteniendo constante la temperatura del sistema a 70°C; la mezcla se agitó continuamente hasta obtener una solución transparente. Separadamente se preparó una solución acuosa, 0.1M de ácido nítrico (Carlo Erba 99%), de $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt 95%) 0.3M, la cual se agitó constantemente a 200 r.p.m. a temperatura ambiente. Luego se adicionó hidróxido de amonio (Mallinckrodt 28%) a una velocidad de 0.034ml/seg utilizando para ello un dosificador (Metrohm Dosimat 685), hasta que la mezcla alcanzó un valor de pH 6.25; la suspensión coloidal obtenida se filtró y se redispersó en una solución 0.05M de dietilamina. La suspensión resultante se sometió a la acción de un equipo dispersor de alta cizalla (Ultra-Turrax T50); este proceso se repitió 5 veces. La suspensión de estaño obtenida y el Tetrabutóxido de Titanio-TBT (SIGMA, 97%) se adicionaron a la mezcla de etilenglicol y ácido cítrico. Posteriormente se adicionó hidróxido de amonio hasta que la mezcla se tornó transparente, tal que, al alcanzarse esta condición la solución se calentó a 140°C, en agitación constante, hasta que se formó una resina de color negra; la resina obtenida se pre-calcinó a 350°C. Aunque se tomaron varias composiciones del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, se seleccionó la de 50:50, en moles, para realizar el estudio.

2.2 Caracterización de la materia prima.

Luego de obtener los polvos cerámicos, se tomó una muestra para determinar las condiciones óptimas para tratarlos térmicamente y obtener el compuesto de interés. Para ello se realizó el Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG), haciendo uso del termoanalizador diferencial

DTA-50 Shimadzu, en una atmósfera de aire seco con flujo de 7l/min y a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Con Difracción de rayos X (DRX) se determinaron las fases cristalinas presentes en las muestras, utilizando para ello un difractómetro marca Phillips, (40KV y 30mA, con ánodo de cobalto y filtro de Fe, $\lambda = 1.790\text{\AA}$); los difractogramas se tomaron en el rango de 20 a 70° (2 θ). La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se empleó con el fin de conocer los grupos funcionales que existen en los polvos cerámicos; para ello se utilizó el espectrofotómetro FTIR Nicolet Modelo IR200 spectrometer. Por último, para conocer el tamaño y morfología de las partículas se empleó microscopia electrónica de barrido, utilizando el microscopio electrónico de barrido JEOL 6460 LV.

2.3 Caracterización eléctrica de las películas gruesas.

Para la conformación de las películas gruesas se utilizaron sustratos de alúmina a los que previamente se les depositó una fina capa de oro, en forma de caminos interdigitales, empleando la técnica "de sputtering". Los polvos de óxido de estaño dopados con titanio, luego de ser calcinados a 550°C, fueron mezclados con glicerol (ligante orgánico) hasta obtener una pasta. Esta pasta se depositó sobre los sustratos de alúmina mediante la técnica de "screen printing". Una vez depositada la película, con el fin de lograr una buena adherencia de la misma, ésta se trató térmicamente a 500°C durante dos horas, siguiendo el programa de calentamiento indicado en la literatura (27). El enfriamiento de las películas se llevó a cabo de manera rápida, extrayendo las muestras de la mufla, llevándolas rápidamente a temperatura ambiente.

Una vez obtenidas las películas, se realizaron las mediciones de sus propiedades eléctricas: cambio de la resistencia eléctrica del sistema en función del tiempo de exposición a una atmósfera de oxígeno o de monóxido de carbono. Para ello se introdujeron los sustratos de alúmina, que soportaban las películas, en una celda diseñada para la realización de este ensayo y se elevó la temperatura hasta alcanzar el valor deseado, 250 o 350°C. Se realizó vacío en la celda para permitir la desorción de los gases que estuvieran adsorbidos en la película, posteriormente se permitió la entrada de los gases de interés, oxígeno o monóxido de carbono; el instante en que comenzó el gas a ingresar en la celda se tomó como el tiempo inicial $t=0$ de la medida. Las medidas se llevaron a cabo hasta que el valor de la resistencia alcanzó un estado estacionario; luego se realizó vacío y se continuó con la toma de datos. La presión del gas fue de aproximadamente 45 mmHg.

La adquisición de datos se realizó con un multímetro HP Agilent el cual fue conectado a un computador, sistema que permitió registrar los cambios que presentó la resistencia de la película cada segundo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Efecto del tratamiento térmico.

En la figura 1, se indica la curva ATD/TG correspondiente a la muestra con 50% en moles de TiO_2 . En esta figura se observa que la muestra sufre una pérdida de peso desde los ~250°C hasta los 500°C, y a partir de allí el peso de la muestra se mantienen constante. En este intervalo de temperatura se destacan dos picos exotérmicos que deben corresponder a

reacciones de descomposición de compuestos de carbono, y a la cristalización de los óxidos.

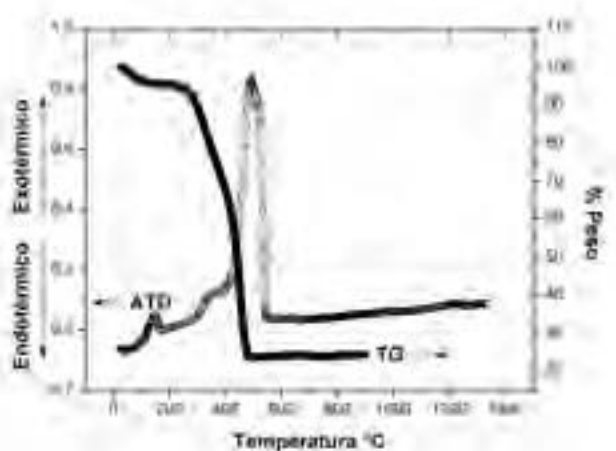


Fig. 1- Curvas ATD/TG de la muestra $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ con 50% en moles de TiO_2 .

3.2- Fases cristalinas presentes en las muestras.

Para identificar las principales fases cristalinas presentes en las muestras estudiadas, se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X; los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras de interés se indican en la figura 2.

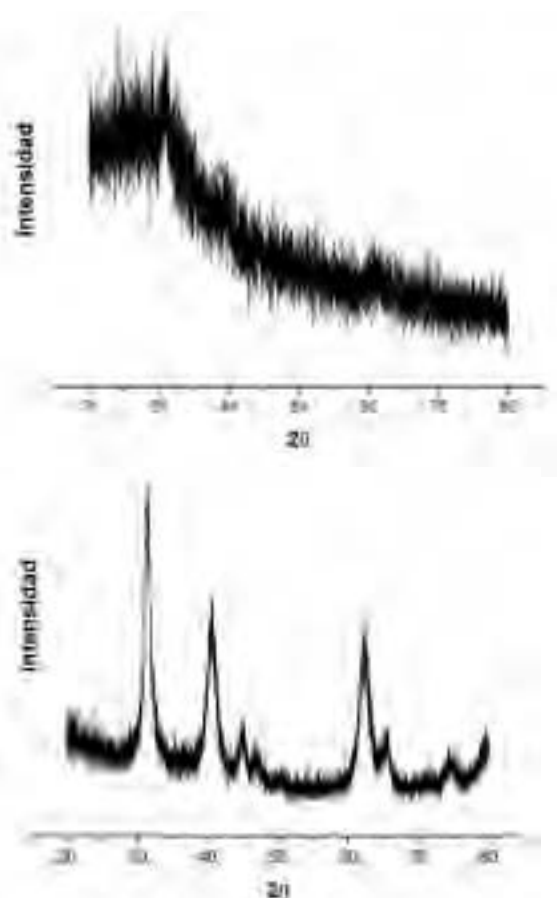


Fig. 2- Difractogramas de Rayos X de la muestra $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ que contiene 50% en moles de TiO_2 , precalcinada a 350°C(a) y tratada térmicamente a 550°C (b).

El difractograma de la figura 2(a) indica que la estructura del sólido precalcinado a 350°C es amorfa. En la figura 2(b) se observa el difractograma correspondiente a la muestra sometida a un tratamiento térmico a 550°C; la única fase cristalina presente en el sólido es el SnO_2 (PDF41-1445), no muy bien cristalizado. Resultados similares se obtuvieron para las otras composiciones de TiO_2 . Un aspecto a destacar, con relación a este resultado, es que ella no presenta separación de fases a pesar de la alta concentración de TiO_2 que contiene, como sí se observa en las muestras sintetizadas por el método de precipitación controlada (28).

3.3- Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Los espectros de IR correspondientes a las muestras de los sólidos obtenidos del sistema de estaño-titanio (50-50), para la muestra precalcina a 350°C y posteriormente tratada térmicamente a 550°C, se indican en la figura 3.

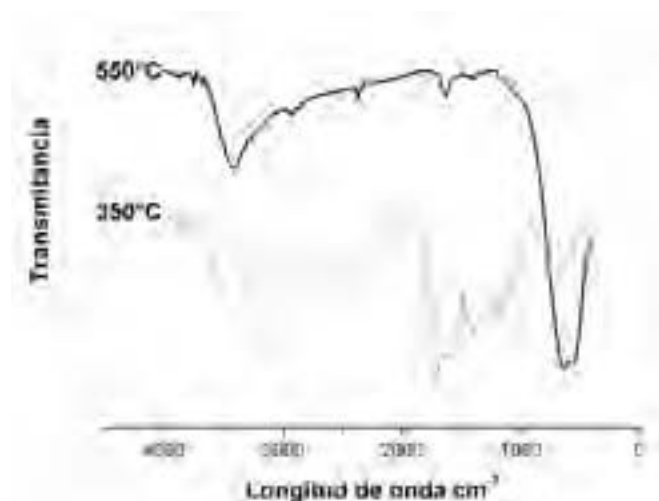


Fig. 3- Espectros FTIR correspondientes a la muestra que contiene 50% en moles de TiO_2 , para el sólido pre-calcinado a 350°C y su posterior tratamiento térmico a 550°C.

En estos espectros son evidentes: las bandas correspondientes al agua, 3320 y 1627 cm^{-1} , al grupo funcional C-H, 2953 cm^{-1} (28, 29). Tanto para la muestra tratada a 350°C como para la tratada a 550°C. Además, para la muestra a 350°C, está presente la banda a 1716 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo, 1392 y 1071 cm^{-1} al CO, 779 cm^{-1} al O-H, y a 624 cm^{-1} que se puede asociar el enlace O-Sn-O. En el espectro de la muestra que fue sometida a tratamiento térmico, están presentes las bandas a 695 cm^{-1} , correspondientes al enlace Sn-O-Sn y a 556 cm^{-1} al enlace Sn-O-H.

3.4. Tamaño y morfología de las partículas.

La figura 4 muestra la micrografía obtenida con MEB del polvo cerámico sintetizado del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, con una composición 50% en moles de Ti; se observa que el material en polvo es homogéneo y que presenta un tamaño de partícula de ~ 100nm.

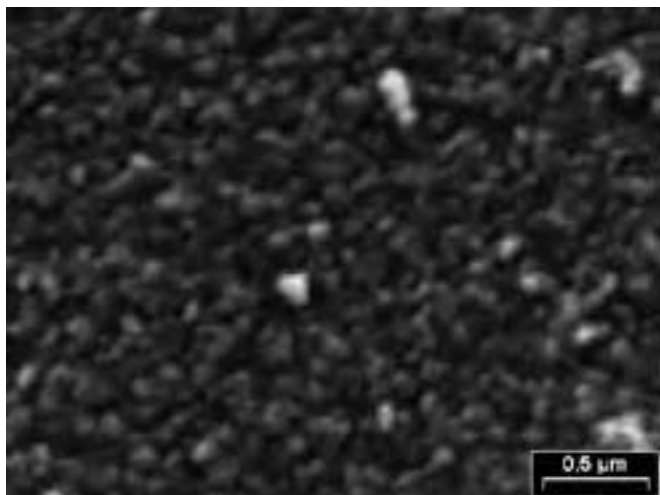


Fig. 4- Micrografía obtenida con MEB, del polvo cerámico que contiene 50 % en moles de TiO_2 , material tratado térmicamente a 550°C .

3.5-Respuesta eléctrica de las películas gruesas de SnO_2 - TiO_2 .

Para determinar el comportamiento eléctrico de las películas gruesas, conformadas con los polvos cerámicos sintetizados del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, se registró la variación de la resistencia de las películas en presencia de una atmósfera

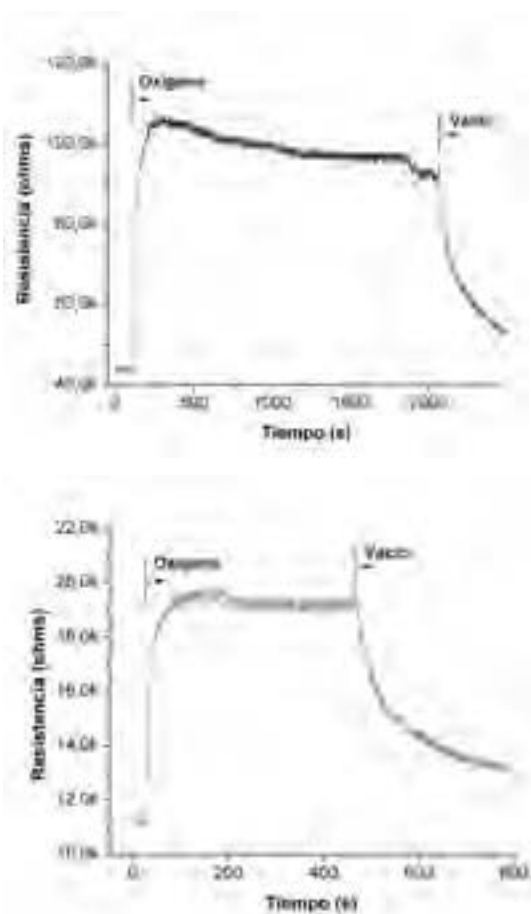


Fig. 5- Curvas de resistencia eléctrica en función del tiempo al exponer películas de $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ con 50 % en moles de TiO_2 , a una atmósfera de oxígeno a las temperaturas de (a) 250°C y (b) a 350°C .

predeterminada, O_2 o CO , a una cierta temperatura.

En la figura 5, se indica la respuesta eléctrica de las películas gruesas de SnO_2 dopado con TiO_2 , durante la exposición a oxígeno a las temperaturas de 250 y 350°C . Estas curvas muestran que la respuesta de la película en presencia de O_2 es rápida, 200s; la variación de la resistencia eléctrica del material esta relacionada, principalmente, con la eliminación de vacancias de oxígeno sobre la superficie de los granos, lo que ocasiona la transferencia de electrones desde el interior del sólido a la superficie de los granos, originando la disminución de la conductividad. Cuando se realizó vacío en el recinto, donde se encontraba la película, se observó que la resistencia disminuía de manera rápida debido a que el

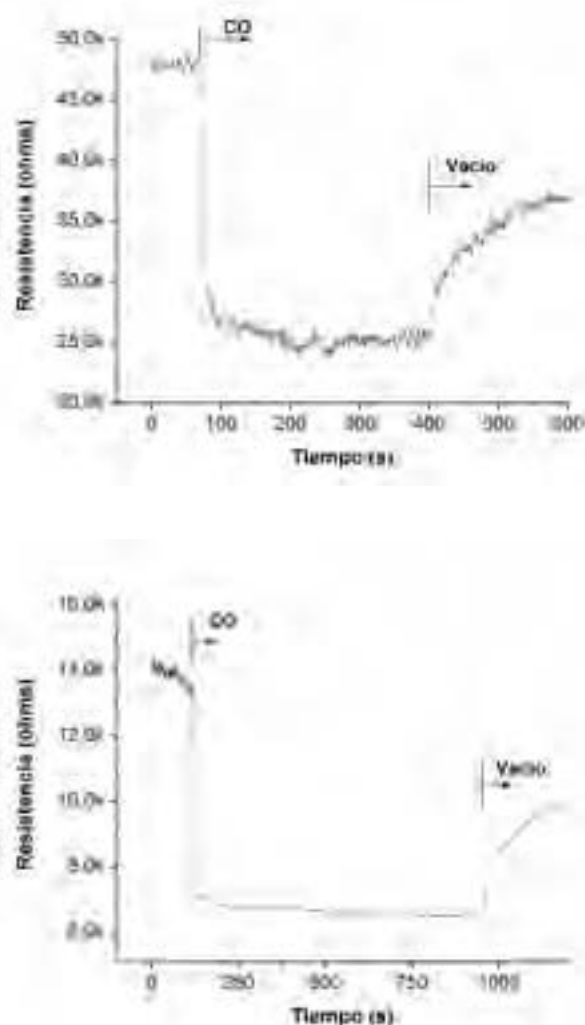


Fig. 6- Curvas de resistencia eléctrica en función del tiempo al exponer películas de $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ con 50 % en moles de TiO_2 , a una atmósfera de monóxido de carbono a las temperaturas de (a) 250°C y (b) a 350°C .

oxígeno es desorbido y el sistema se enriquece nuevamente en electrones.

En la figura 6 se ilustra el comportamiento de la película al someterla a una atmósfera reductora, CO , a las temperaturas de 250 y 350°C ; el valor de su resistencia disminuyó debido a

que el CO reaccionó con los oxígenos adsorbidos, formando CO_2 que se volatilizó, proceso que ocasionó un incremento en la concentración de electrones en el "bulk" del semiconductor, lo que generó un aumento en la conductividad de la película.

Los resultados indican que la sensibilidad del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ es comparable con la del SnO_2 sin dopantes (29), presentando además una respuesta rápida, por lo tanto la presencia del TiO_2 no desfavorece la capacidad sensora del sistema pero sí puede aportar nuevas características al mismo, tal como el efecto de fotocatalisis propio de este óxido. Por otro lado, como el método de síntesis utilizado no favorece la descomposición espinoidal, no fue posible determinar si este fenómeno afecta favorable o desfavorablemente la capacidad sensora del sistema. Se deberían considerar temperaturas elevadas de tratamiento térmico de los polvos sintetizados, por tiempos prolongados, para que se evidencie la descomposición espinoidal, tal como se indica en la literatura (30). Estos estudios se realizan actualmente en el laboratorio del grupo CYTEMAC.

4. CONCLUSIONES

De este trabajo se puede concluir lo siguiente:

1 – El método del precursor polimérico, Pechini, permite obtener polvos cerámicos del sistema óxido de estaño-óxido de titanio de tamaño nanométrico, con un tamaño promedio de aproximadamente 100nm, que además es homogéneo. El análisis indicó que a partir de 500°C se elimina la parte orgánica y se cristaliza el óxido de interés. El estudio de espectroscopia infrarroja indicó que la muestra pre-calcinada a 350°C presentaba bandas asociadas a enlaces con el carbono, mientras que para la muestra tratada térmicamente, a 550°C , las principales bandas del espectro se pueden asociar a enlaces que involucran al estaño, principalmente las relacionadas con el SnO_2 .

2 – Aunque el material pre-calcinado a 350°C presento una estructura amorfa, al tratarlo térmicamente por encima de los 500°C se favoreció la presencia del SnO_2 como única fase cristalina. A la temperatura de 550°C no es evidente la descomposición espinoidal en el sistema con 50% en moles de TiO_2 . Estos resultados son coherentes con los obtenidos de los estudios de ATD/TG y FTIR.

3 – Las películas conformadas con el material en polvo del sistema Sn-Ti, sintetizado en este trabajo, fueron sensibles a la presencia de O_2 y CO en la atmósfera circundante. Los resultados obtenidos indican un cambio rápido y representativo, en la conductividad de la película, así como características muy particulares, aumento o disminución de la resistencia, dependiendo de la naturaleza de la atmósfera en que está inmerso el dispositivo, oxidante a reductora respectivamente. Con lo mencionado se justifica que este sistema se puede utilizar como sensor de gas.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue realizado en el marco del proyecto COLCIENCIAS código 1103-14-17900 y Prosur-CNPq código 490291/2004-0. Los autores agradecen al proyecto PROALERTA VIII.13 de la Red CyTED de Materiales Electrocerámicos, por la ayuda económica brindada a la Srta. Alejandra 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.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. M. Jarzebski, J. P. Marton, Physical properties of SnO_2 materials-II, Marton. Electrochem. Soc, 129, 299-310 (1976).
2. A. Montenegro, M. Ponce, M. S. Castro, J. E. Rodríguez, Uso de métodos químicos para la obtención de sensores de gas del sistema Sn-Sb, Dyna, 74, (151) 97-105 (2007).
3. A. A. Mosquera, J. A. Varela, J. E. Rodríguez, Métodos químicos para obtener varistores basados en SnO_2 , Bol. Soc. Esp. Ceram, 45, (6), 372-378 (2006).
4. C. Ararat, J. A. Varela, J. E. Rodríguez, Uso de métodos químicos para la obtención de polvos cerámicos del sistema $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 44, 215-222 (2005).
5. K. L. Chopra, S. Major, P. K. Pandya, Transparent conductors-A status review, Thin Solids Films, 102, 63-66 (1983).
6. K. Chatterjee, S. Chatterjee, A. Banerjee, M. Raut, N. Pal, H.S. Maiti, The effect of palladium incorporation on methane sensitivity of antimony doped Tin, Mater. Chem. & Phys, 81, 33-38 (2003).
7. J. G. Fagan; V. R. Amarakon, Reliability and reproducibility of ceramic sensors-III, Ceram. Soc. Bull, 72, 119-129 (1993).
8. C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, San Diego, C.A. 1990.
9. J. P. Jolivet, Metal Oxide Chemistry and synthesis: from solution to solid State, Wiley- VCH, Weinheim, 2000.
10. S. de Monredon, A. Cellot, F. Ribot, C. Sanchez, L. Armelao, L. Gueneaw, L. Delattre, Synthesis and characterization of crystalline tin oxide nanoparticles, J. Mater. Chem, 12, 2396-2400 (2002).
11. K. Ch. Song, Y. Kang, Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method, Materials Letters, 42, 283-289 (2000).
12. A. Montenegro, M. S. Castro, J. E. Rodríguez, Efecto del lavado con etilendiamina sobre las propiedades de las nanopartículas de óxido de estaño, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 46, 4, 177-183 (2007).
13. C. Ararat, A. Mosquera, M. S. Castro, R. Parra, J. E. Rodríguez, Synthesis of SnO_2 nanoparticles through the controlled precipitation route, Mater. Chem & Phys, 101, (2-3), 433-440 (2007).
14. J. H. Lee, Y. S. Yang, Effect of hydrolysis conditions on morphology and phase content in the crystalline TiO_2 nanoparticles synthesized from aqueous TiCl_4 solution by precipitation, Mater. Chem. & Phys; 93, 237-242 (2005).
15. F. Torres, Películas delgadas basadas en TiO_2 y MO_x/TiO_2 con aplicaciones fotoelectroquímicas y ópticas, Tesis doctoral, Instituto de ciencia de materiales de Sevilla (2005).
16. E. Longo, C. O. Paiva-Santos, Sintering and mass transport features of $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ polycrystalline ceramics, J. Eur. Ceram. Soc, 23, 887-896 (2003).
17. W. Gopel, K. D. Shierbaum, Current status and the future prospects, Sens. Actuators, 26-27, 1-12 (1995).
18. M. Park, T. E. Mitchell, A. H. Heuer, Subsolidus equilibria in the $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ system, J. Am. Ceram. Soc, 58, 43-47 (1975).
19. T. Yamamoto, H. Shiumizu, Some considerations on stability of electrical resistance of the $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ceramic Moisture sensor, IEEE, 5 (2), 238-241 (1985).
20. W. J. Moon, J. H. Yu, Selective Gas detection of $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ Gas sensors, J. Electroceramics, 13, 707-713 (2004).
21. S. Arakawa, K. Mogi, K. Kikuta, T. Yogo, Gas-sensing Properties of spinodally Decomposed $(\text{Ti, Sn})\text{O}_2$ Thin films, J. Am. Ceram. Soc, 82 (1), 225-228 (1999).
22. P. R. Bueno, M. R. Cassia-Santos, E. R. Leite, Low-voltage varistor based on $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ ceramics J. Eur. Ceram. Soc, 23, 887-896 (2002).
23. C. Wang, X. Wang, B. Xua, J. Zhaoc, B. Mai, P. Peng, G. Sheng, J. Fu, Enhanced photocatalytic performance of nanosized coupled ZnO/SnO_2 photocatalysts for methyl orange degradation, J. Photochem. Photobiol. A. Chem, 168, 47-52 (2004).
24. A. I. Martínez, D. R. Acosta, G. Cedillo, Effect of SnO_2 on the photocatalytic properties of TiO_2 films, Thin Solid Films 490, 118-123 (2005).
25. F. Fresno, C. Guillard, J. M. Coronado, J. M. Chovelon, D. Tudela, J. Soria, J. M. Herrmann, Photocatalytic degradation of a sulfonylurea herbicide over pure and tin-doped TiO_2 photocatalysts, J. Photochem. Photobiol. A. Chem, 173, 13-20 (2005).
26. K. Melghita, A. K. Mohammed, I. A. Amri, C. D. Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline SnO_2 , Mater. Sci. Eng. B, 117, 302-306 (2005).
27. M. Ponce, Preparación y evaluación de sensores de gases de SnO_2 , Tesis de Doctorado en Ciencia de Materiales, Universidad Nacional de Mar del Plata, (2005).
28. A. Montenegro, M. Cerón, J. E. Rodríguez, Uso de métodos químicos para sintetizar nano-partículas de $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, aceptado para publicación, (2007).

29. A. Montenegro, M. Ponce, M. S. Castro, J. E. Rodríguez, $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ gas sensors obtained by soft chemical, J. Eur. Ceram. Soc., 27 (13-15), 4143-4146 (2007).

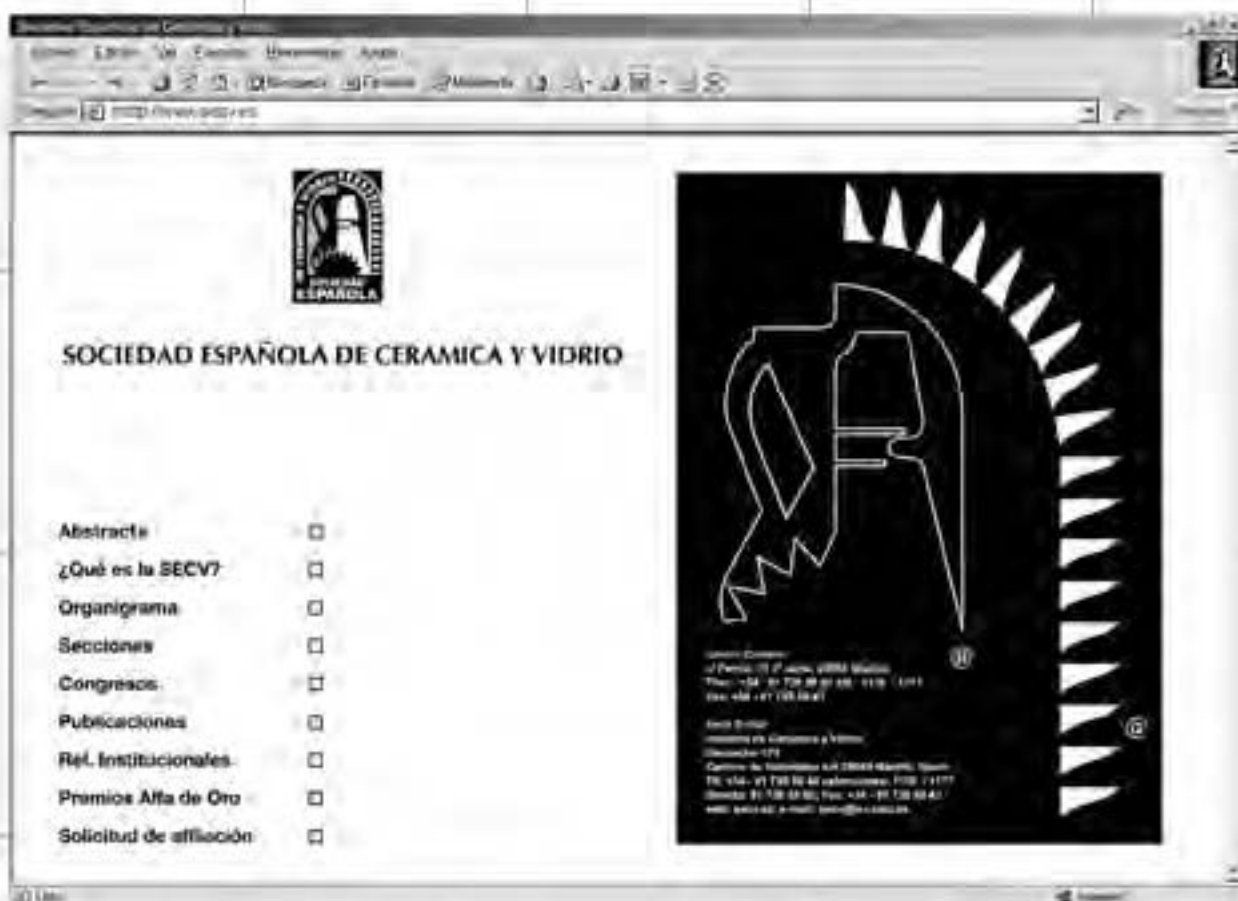
30. W. Chaisan, R. Yimnirun, S. Ananta, D. P. Cann, The effects of the spinoidal microstructure on the electrical properties of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ ceramics, J. solid state chem, 178, 613-620 (2005).

Recibido: 09.07.07

Aceptado: 08.11.07



www.secv.es



www.secv.es

