Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

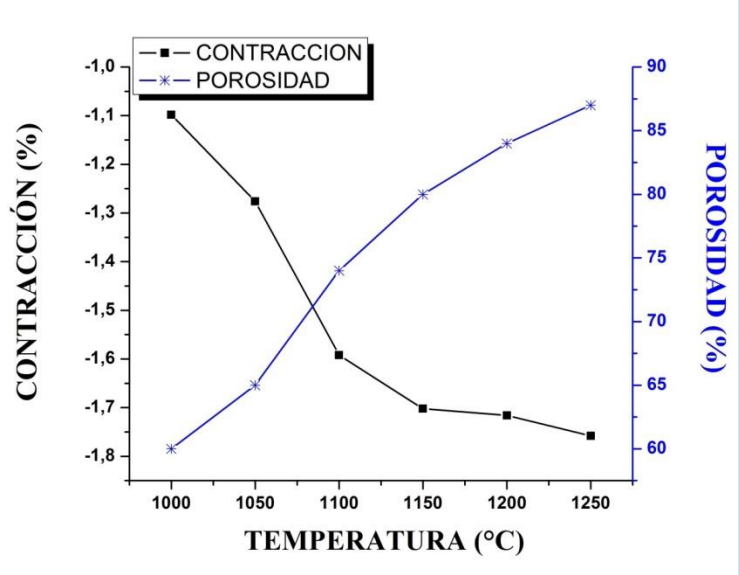
www.rlmm.org

CONFORMACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS UTILIZANDO BARBOTINAS ESTABLES DE NANOPARTÍCULAS DE SnO_2 DOPADAS CON CoO

Carol Julieth Aguilar–Paz, Yasser Halil Ochoa–Muñoz, Jorge Enrique Rodríguez–Páez*

Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC), Departamento de Física – FACNED
Universidad del Cauca. Calle 5 # 4 – 70. Popayán, Cauca–Colombia

**e-mail: yasser8a@gmail.com*



RESUMEN

En este trabajo se describe la obtención de nanopartículas de óxido de estaño dopado con cobalto utilizando el método de precipitación controlada. Los polvos sintetizados se utilizaron para conformar barbotinas estables, usando como solvente agua y un 64% en sólidos, adicionándole a la suspensión 5% de tetraetil ortosilicato – TEOS y poliacrilato de amonio – PAA como defloculante. Con esta barbotina, y empleando el método coloidal (slip casting), se obtuvieron piezas en verde que al sinterizarlas a 1250 ºC, durante 2 horas, presentaron una microestructura porosa uniforme y una densidad del 94% de la teórica, al dopar la muestra con un 2% en peso de Co, microestructura muy adecuada si se considera utilizar estas piezas como material activo en dispositivos sensores de gases.

Palabras Claves: Estaño–Cobalto, precipitación controlada, barbotinas, piezas cerámicas.

FORMATION OF CERAMICS USING STABLE SLURRY OF SnO_2 NANOPARTICLES DOPED WITH CoO

ABSTRACT

This work describes the obtaining of cobalt–doped tin oxide nanoparticles using the method of controlled precipitation. The synthesized powders were used to form stable slurry, using as solvent water and 64% in solids, adding the suspension 5% ammonium polyacrylate – PAA as a deflocculant and tetraetil ortosilicato – TEOS. With this slip, and using the colloidal method (slip casting), were obtained in green pieces to sintering to 1250 °C, 2 hours, presented a uniform porous microstructure and a 94% of theoretical density, to doping sample with 2% by weight of Co, very suitable microstructure considering these parts used as active material in devices gas sensors.

Keywords: Tin–Cobalt, controlled precipitation, slips, ceramics pieces.

Recibido: 23-06-2015 ; **Revisado:** 03-11-2015
Aceptado: 03-06-2015 ; **Publicado:** 07-08-2015
DOI: *10.5281/zenodo.10032035*

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2016; **36** (1): 36-44

1. INTRODUCCIÓN

El óxido de estaño es un material semiconductor, con gran estabilidad química y mecánica. Presenta dos fases cristalinas, romarchita (SnO) y casiterita (SnO_2), siendo esta última la más estable debido a la disposición tetragonal de los átomos [1]. El calor de formación de la estructura de la casiterita es $\Delta H = 1.9x10^3$ $J \cdot mol^{-1}$ y la capacidad calorífica del material es $C_p = 52.59$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; su densidad a 27 ºC es 6.95 $g \cdot cm^{-3}$ y el punto de fusión del material es 1630 ºC [2]. Esta estructura cristalina contiene átomos metálicos en coordinación octaédrica y oxígeno en coordinación planar; los parámetros de red son a = 4.737 Å (a = b en la estructura tetragonal) y c = 3.186 Å.

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 [3], varistores [4], catalizadores [5], dispositivos optoelectrónicos, electrodos electrocatalíticos y celdas fotovoltaicas [6–7]. Con relación a la sensibilidad química del óxido de estaño, ésta se puede considerar desde dos puntos de vista: (1) la función receptora que reconoce o identifica una sustancia química y (2) la función transductora que transforma una señal química en una señal eléctrica de salida; mientras la primera está determinada por la superficie de cada partícula semiconductora, la segunda depende de la microestructura del elemento sensor [8].

Ya que los materiales cerámicos son ampliamente utilizados en las tecnologías actuales, se viene realizando una gran cantidad de investigaciones para incrementar su funcionalidad y extender sus aplicaciones. Concretamente, para ampliar el potencial uso del dióxido de estaño (SnO_2), se busca obtener microestructuras de grano fino con formas diversas. Esto se puede lograr combinando métodos de síntesis que permitan obtener nanopartículas, a utilizar como materia prima [9–10], y el procesamiento coloidal para conformar las piezas [11,12]. Por un lado, es muy importante el método de síntesis que se utilice para obtener la materia prima, ya que de éste dependerán características como el tamaño, distribución de tamaño, morfología y superficie específica que presenten las partículas sintetizadas y que afectarán las propiedades del dispositivo que se conforme con ellas. Entre los métodos más utilizados para la obtención del SnO_2 se tienen: precipitación [13], sol–gel [14], condensación en fase gaseosa, microemulsión, precursor polimérico [15], reacciones en estado sólido a través de la descomposición de carbonatos [16], oxidación del SnO (α) a SnO_2 y técnicas hidrotermales, entre otros. Cuando este material es dopado con otros elementos, como por ejemplo el cobalto, el SnO_2 puede mejorar sus características, especialmente cuando se requiere controlar el incremento de la densidad de las piezas cerámicas conformadas. En todas las etapas del procesamiento, desde la síntesis, conformación, secado y sinterización, existe la posibilidad de que se genere heterogeneidad en el material que, a su vez, puede afectar la microestructura del producto final, dificultando su posterior aplicación [11], por lo que cada paso del procesamiento debe ser cuidadosamente controlado.

Considerando concretamente la técnica de procesamiento coloidal, que involucra la coagulación directa, gelificación, conformado en molde y cinta y el centrifugado del fundido [17,18], se requieren suspensiones coloidales, barbotinas, bien dispersas y con unas características reológicas adecuadas para aumentar la densidad de la pieza en verde y favorecer la densificación de la misma durante su sinterización. Aunque el conformado coloidal es una técnica ampliamente utilizada [17, 18], dada su versatilidad, recientemente se ha comenzado a emplear, con grandes posibilidades, para obtener piezas cerámicas de interés tecnológico usando suspensiones que contienen nanopartículas de óxidos metálicos [19,20].

En este trabajo se sintetizaron polvos de SnO_2 dopados con CoO, usando el método de precipitación controlada, con los que se conformaron barbotinas estables, las cuales fueron utilizadas para obtener piezas cerámicas en verde que posteriormente fueron adecuadamente sinterizadas. En este artículo se realiza una descripción completa del proceso usado para conformar las piezas cerámicas de SnO_2 indicándose, además, las características microestructurales que ellas presentaron.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis y caracterización de las nanopartículas de SnO_2 dopadas con CoO

Para sintetizar el óxido de estaño fase casiterita,

SnO_2, se preparó una solución acuosa con concentraciones 1M del precursor de estaño, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (Mallinckrodt 99.6%), y 0.1M de HNO_3 (Carlo Erba 99%). La solución se agitó 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 (NH_4OH–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 hasta alcanzar un valor de pH 4. Paralelamente, se conformó un precipitado de cobalto utilizando cantidades adecuadas del precursor de éste catión, considerando concentraciones de dopado de 0.5, 1 y 2% de Co en el sistema SnO_2–CoO. Para obtener el precipitado de Co, se partió de una solución de acetato de cobalto (Sigma Aldrich) y se utilizó el NH_4OH como agente precipitante; este sistema se llevó hasta un valor de pH 6. Posteriormente, se mezclaron las suspensiones del sistema de estaño con la de cobalto. En la tabla 1 se muestran los porcentajes de dopado y la nomenclatura utilizada para el sistema SnO_2–CoO de interés para este trabajo.

Tabla 1. Composición de los sistemas SnO_2–CoO, con diferentes porcentajes de dopado, obtenidos por el método de precipitación controlada.

NOMENCLATURA	*SnO_2*		*CoO* [a]	
	Wt.%	M%	Wt.%	M%
SnOCoO–0.5	99.5	99	0,5	1
SnOCoO–1	99	99.8	1	1.99
SnOCoO–2	98	96.96	2	3.94

a: Como se partió del Co (II) en el precursor y no se calentó el sistema a temperaturas entre 680 y 700 ºC, se espera la formación del CoO y no del Co_3O_4.

La suspensión final se mezcló adecuadamente y se filtró al vacío utilizando la bomba Buchi B–169, para eliminar el solvente, separando así la fase sólida de la liquida; el material filtrado obtenido fue un gel húmedo.

En este trabajo se denominó "proceso de lavado" a la redispersión de la suspensión coloidal obtenida, después de filtrar, en un solvente utilizado para tal fin, una solución acuosa de dietilamina en el presente caso; con este proceso se buscó eliminar impurezas o especies químicas no deseadas, por ejemplo el anión que acompañaba al Sn en el precursor. Para ello se preparó una solución de dietilamina (Merck), con concentración de 0.05M en agua. El precipitado se redispersó en esta solución utilizando un equipo de dispersión de alta cizalla, Ultraturrax IKA Modelo T-50, a una velocidad de agitación de 4000 rpm, durante 3 minutos; la suspensión resultante se dejó envejecer 24 horas y se volvió a filtrar. El gel se adicionó a una nueva solución con dietilamina, se redispersó y se dejó nuevamente envejecer 24 horas; este proceso se repitió cuatro veces. El sólido húmedo obtenido, al final del proceso, se secó y pulverizó en un mortero de ágata, y el polvo obtenido se sometió a un tratamiento térmico a 500 °C para luego caracterizarlo utilizando DRX y microscopía electrónica.

2.2 Obtención de la barbotina estable y conformado de las piezas cerámicas

Para obtener la barbotina, que se empleó para conformar las piezas de SnO_2 dopadas con Co (0.5, 1 y 2%), se suspendió una cantidad adecuada de los polvos sintetizados empleando la ruta química descrita anteriormente, suspensión que se estabilizó optimizando el valor de su viscosidad, adicionándole pequeñas cantidades de poli-acrilato de amonio – PAA y un 5% de TEOS (tetraetil ortosilicato – Aldrich). Las cantidades de SnO_2 y agua requeridas para conformar una solución estable de 20 ml, se calcularon utilizando como valor teórico de la barbotina 2.5 g/cm^3, cálculos que permitían un 64% en sólidos en la misma. A la suspensión conformada, usando las cantidades de sólido y agua determinadas, se le adicionó de manera controlada, por goteo, el PAA y se registró, simultáneamente, tanto la variación de la viscosidad (empleando un viscosímetro Brookfield LVT) como del pH del sistema; el 5% en TEOS se adicionó al sistema desde el comienzo del ensayo. Así se obtuvo la curva de viscosidad en función de la cantidad de PAA adicionado al sistema y de ella se determinó la cantidad de defloculante que era necesario adicionar a la suspensión para obtener un valor mínimo de viscosidad en la misma. La barbotina estabilizada con PAA y TEOS (5%), utilizando la cantidad de PAA que garantizaba el mínimo valor de viscosidad en la suspensión, se vació en un molde de yeso para conformar pequeñas piezas rectangulares, las cuales se colocaron en el interior de un desecador durante 3

©2016 Universidad Simón Bolívar

días, para favorecer su secado, obteniéndose así las piezas cerámicas en verde.

La sinterización de las muestras se realizó en un horno Carbolite modelo RHF 1600 y las piezas en verde se sometieron a tratamientos térmicos entre 1000 y 1300 °C, durante 2 horas, para favorecer su densificación; la velocidad de calentamiento fue de 3 °C/min. Sin embargo, las piezas sometidas a 1300 °C se fundieron por lo que la máxima temperatura que se utilizó, para sinterizar estas muestras, fue de 1250 °C. Los datos dimensionales de las muestras, así como su peso y volumen antes y después del tratamiento, se registraron.

2.3 Caracterización microestructural de las piezas sinterizadas

Las piezas de SnO_2 dopadas con cobalto, conformadas por el método coloidal y posteriormente sinterizadas, se analizaron micro-estructuralmente haciendo uso de la microscopía electrónica de barrido; para ello se utilizó el microscopio electrónico de barrido marca Philips 505 con un poder de resolución de 70 Å. Esto permitió conocer la uniformidad y homogeneidad de la microestructura de las muestras, considerando tanto el tamaño de grano y como su porosidad.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los polvos sintetizados de SnO_2 dopados con cobalto.

En la figura 1 se muestran los difractogramas de rayos x de las muestras dopadas con 0.5, 1 y 2% en moles de cobalto, tratadas a 500 °C. En ellos se observan los picos que corresponden al óxido de estaño, fase casiterita.

En la figura 2 se muestran las micrografías MEB que se obtuvieron de las muestras sintetizadas por el método de precipitación dopadas con cobalto, con porcentajes de: 0.5%, figura 2(a), 1%, figura 2(b), y 2%, figura 2(c), tratadas térmicamente a 500 ºC durante 2 horas. En estas se observa gran cantidad de aglomerados, entre 1 y 5 µm, cuya presencia se puede justificar considerando la acción de fuerzas superficiales entre las partículas primarias y la difusión de masa, durante el proceso de calcinación, que favorece la formación de enlaces sólidos entre ellas (cuellos).

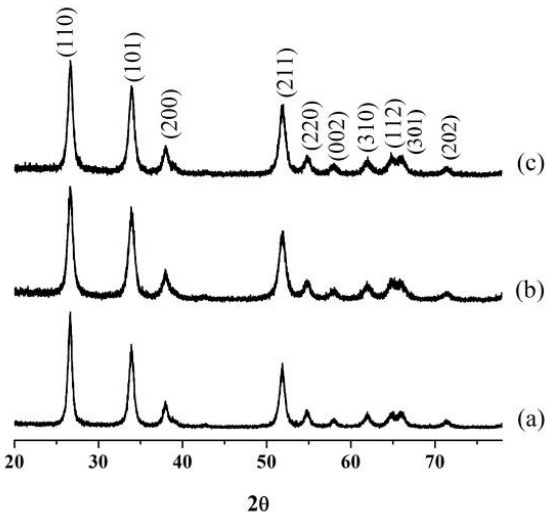
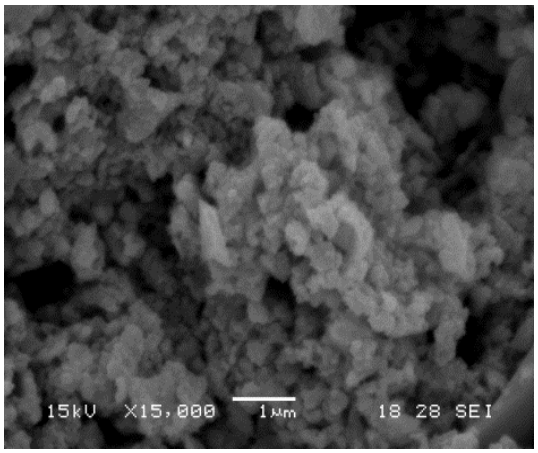


Figura 1. Difractogramas de rayos x correspondientes a muestras sólidas del sistema SnO_2–CoO lavadas con una solución de dietilamina 0.05M, y tratadas térmicamente a 500 °C, obtenidas con porcentajes de dopado de: (a) 0.5% de Co, (b) 1% de Co, (c) 2% de Co.

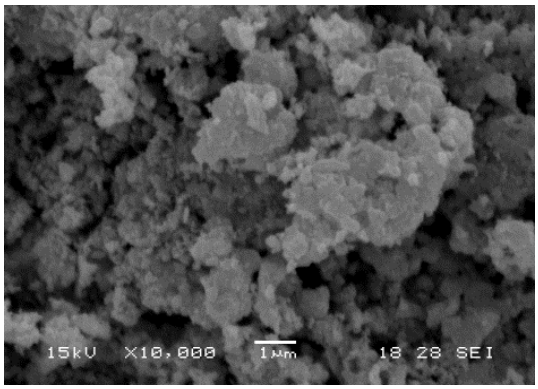
3.2 Obtención de la barbotina estable, utilizando los polvos sintetizados, y conformación de las piezas cerámicas

La figura 3(a) indica la evolución de la viscosidad y la variación del pH para una suspensión concentrada del sistema SnOCoO–0.5, 64% en sólidos y agua, en función de la cantidad de aditivos (PAA y TEOS); el mínimo valor de viscosidad, 0.326 $N{\cdot}s/m^2$ (326 Cp), se logró al adicionarle 0.21 ml de defloculante a la barbotina. En el caso de la suspensión de SnOCoO–1, figura 3(b), la curva indica que con 0.23 ml de PAA es posible obtener una barbotina estable, con una viscosidad de 0.442 $N{\cdot}s/m^2$ (442 cP). Por último, en la curva de viscosidad de la suspensión de SnOCoO–2 (figura 3(c)), se observa como la viscosidad alcanza un valor mínimo de 0.415 $N{\cdot}s/m^2$ (415 cP) al adicionarle 0.22 ml de PAA. Todas las curvas de la figura 3 muestran que la variación del pH de las suspensiones alcanzó su máximo valor cuando el sistema presentó el mínimo valor de viscosidad; esto indica que se presentó en estos sistemas una adecuada combinación de los efectos de estabilización estérico, propiciado por el defloculante, y electrostático, por la carga superficial de las partículas, para garantizar la estabilización de las suspensiones que contienen las nanopartículas de SnO_2 dopadas con cobalto.

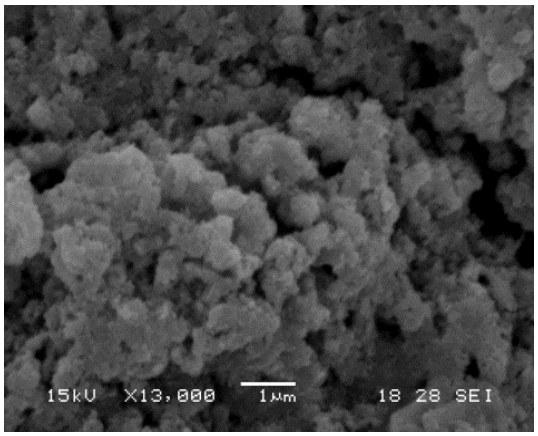
©2016 Universidad Simón Bolívar



(a)



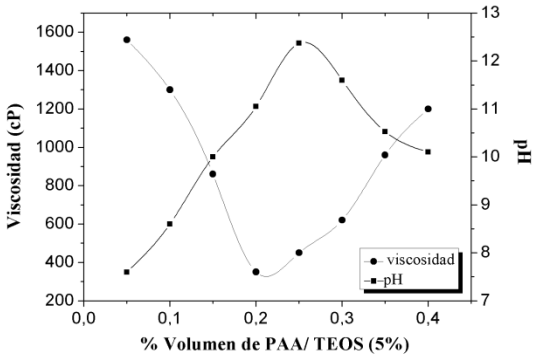
(b)



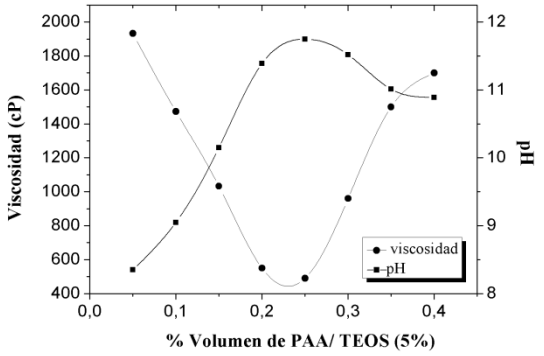
(c)

Figura 2. Fotografías obtenidas con MEB correspondientes a polvos del sistema SnO_2–CoO, con un porcentaje de dopado de Co de: (a) 0.5% (SnOCoO–0.5), (b) 1% (SnOCoO–1) y (c) 2% (SnOCoO–2), tratadas térmicamente a 500 ºC durante 2 horas.

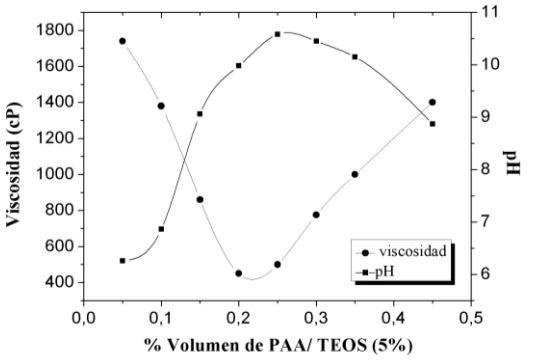
Al tratar térmicamente las piezas cerámicas conformadas, en la etapa de precalentamiento, estas presentaron grandes pérdidas de peso debido, principalmente, a la deshidroxilación de la estructura de la mezcla, figura 4(a). Los porcentajes de pérdida de peso para las tres muestras dopadas con cobalto fueron: 2% para la muestra SnOCoO–0.5, 1.5% para la SnOCoO–1 y 1.2% para la muestra SnOCoO–2.



(a)



(b)



(c)

Figura 3. Curvas de variación de la viscosidad y pH de las suspensiones conformadas utilizando polvos sintetizados por precipitación controlada, con 64% en sólidos en agua destilada, y estabilizadas con PAA y TEOS (5%), de las muestras: (a) SnOCoO–0.5, (b) SnOCoO–1 y (c) SnOCoO–2.

En la segunda etapa de sinterización, entre 1000 y 1250 °C, figura 4(b), el porcentaje de pérdida de peso de la muestra SnOCoO–0.5 no fue tan alta, 0.1%, mientras que las piezas de las muestras SnOCoO–1 y SnOCoO–2 presentaron una pérdida de peso de 0.5% y 0.9%, respectivamente, perdidas que se pueden justificar considerando tanto la salida

©2016 Universidad Simón Bolívar

de oxígeno de la muestra, así como la pérdida de pequeñas cantidades de carbono, que podría existir en la muestra, y a la pérdida de "fase vítrea" proveniente del SiO_2 que se debió formar dentro del material por la existencia inicial del TEOS en el sistema.

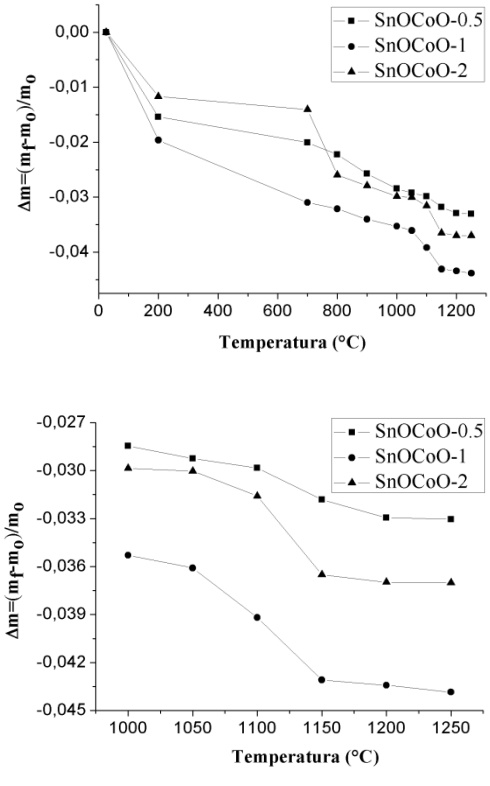


Figura 4. Curvas de pérdida de peso, en función de la temperatura, correspondientes a piezas conformadas con suspensiones estabilizadas con PAA/TEOS (5%), de los sistemas: (■) SnOCoO–0.5, (●) SnOCoO–1 y (▲) SnOCoO–2.

Los tratamientos térmicos también ocasionaron cambios dimensionales en las piezas (figura 5). En esta figura se indican las variaciones dimensionales de las piezas conformadas por colado, para las tres muestras de interés, cambios, principalmente de contracción, que se podrían asociar a la reducción de la porosidad. Las curvas muestran valores de contracción, a una temperatura de 1000 °C, de 1.9% para las muestra de SnOCoO–2, 1.4%, para las muestras de SnOCoO–1, y 1.1% para las piezas del sistema SnOCoO–0.5, contracciones ocasionadas por los mecanismos de sinterización que propician la densificación de las piezas entre los 800 y 1000 °C [21,22]. En el rango de temperaturas entre 900 y 1200 °C, ocurre una reducción apreciable de volumen de las piezas. La muestra SnOCoO–2 presentó un valor máximo de contracción de 2.2%, mientras que para la SnOCoO–1 y la SnOCoO–0.5 sus contracciones fueron de 1.7% y 1.6%, respectivamente. Para las muestras analizadas no se presentó una contracción apreciable en el rango de temperaturas entre 1200 y 1250 °C.

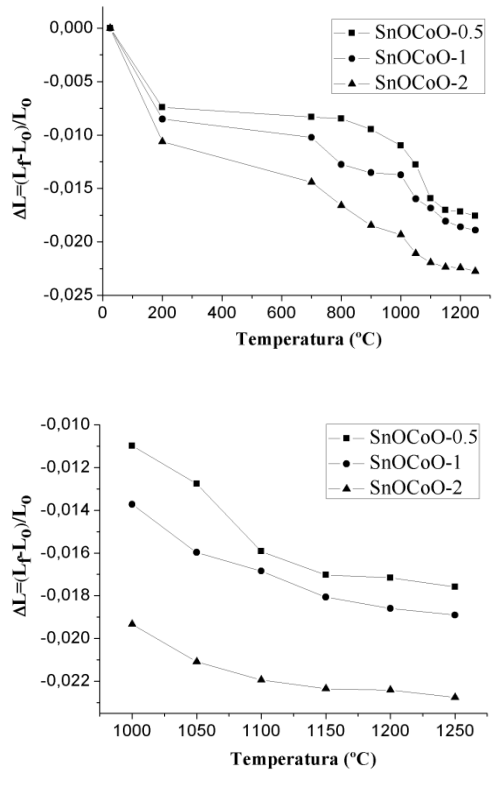


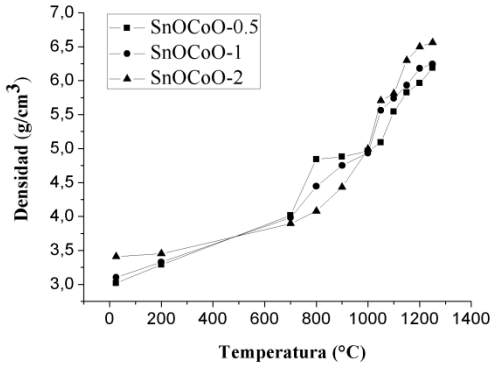
Figura 5. Curvas de contracción, en función de la temperatura, correspondientes a piezas conformadas por colado utilizando suspensiones estabilizadas con PAA/TEOS (5%), con polvos obtenidos por precipitación controlada, de los sistemas: (■) SnOCoO–0.5, (●) SnOCoO–1 y (▲) SnOCoO–2.

Debido a que durante la sinterización de las piezas se debe formar una fase líquida amorfa, por el SiO_2 presente en el sólido, ésta fluirá rodeando las partículas y llenando los poros, debido a fuerzas de tensión superficial. Al enfriar la pieza, ésta fase fundida formaría una matriz vítrea que favorecería la obtención de un cuerpo denso y resistente.

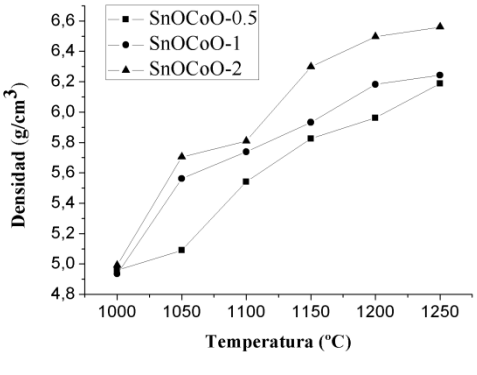
La figura 6 muestra las curvas de densificación de las piezas de interés en función de la temperatura. En estas curvas se observa que a temperaturas entre 700 y 1000 °C, la densidad de las muestras

©2016 Universidad Simón Bolívar

SnOCoO–0.5, SnOCoO–1 y SnOCoO–2 aumento progresivamente hasta alcanzar valores de 4.9, 4.95 y 5 g/cm^3, respectivamente, valores que corresponden aproximadamente al 72% del valor teórico de la densidad del óxido de estaño (6.95 g/cm^3). Estos valores de densidad fueron determinados por el método de Arquímedes. Para temperaturas superiores a 1000 °C ocurre un aumento de la densidad, hasta que se estabiliza entre 1150 y 1250 °C; el mayor valor de densidad alcanzada lo presentó la muestra SnOCoO–2 con un valor de ~6.56 g/cm^3, que corresponde a un 94% de la densidad teórica. Las densidades de las otras piezas, SnOCoO–1 y SnOCoO–0.5, fueron aproximadamente de 6.2 y 6.1 g/cm^3, respectivamente, densidades que corresponden al 89% de la densidad teórica.



(a)



(b)

Figura 6. Curvas de densificación, en función de la temperatura, para piezas conformadas utilizando suspensiones estabilizadas con PAA/TEOS (5%), usando polvos de los sistemas: (■) SnOCoO–0.5, (●) SnOCoO–1 y (▲) SnOCoO–2.

La presencia del cobalto en las piezas fue importante para la densificación de las mismas, tal como se puede observar en las curvas de contracción, figura 5, y densificación, figura 6; el cobalto favoreció la activación de los mecanismos de densificación entre ~1000 y 1250 °C, entre ellos la difusión por el borde de grano y a través del bulk. El efecto del cobalto en las muestras, sobre la densificación de las mismas, se puede justificar considerando la formación de vacancias de oxígeno a través de la siguiente reacción:

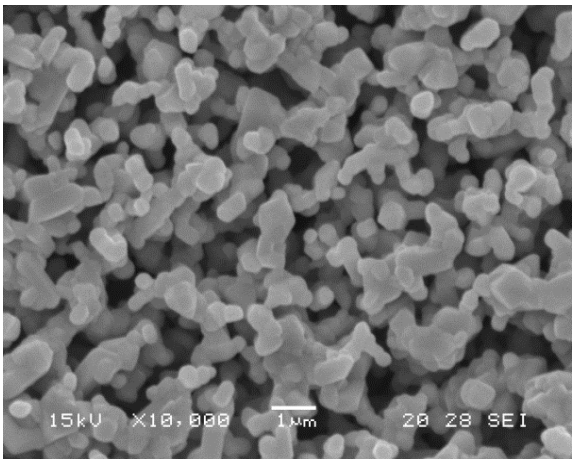
$$CoO \xrightarrow{SnO_2} Co_{Sn}^{''} + V_O^{\cdot\cdot} + O_O^x \qquad (1)$$

donde el Co^{2+} sustituye al Sn^{4+}. Estas vacancias de oxígeno contribuirían al "transporte de masa" y a la rápida difusión del oxígeno por los bordes de grano; otro parámetro que contribuye con el flujo de masa es la concentración de los defectos intrínsecos que predominan en el sistema a ~1000 °C [23,24]. Por otro lado, también son evidentes eventos tipo coarsening que no favorecen el acercamiento de los centros de los granos, lo que lleva a la obtención de una estructura policristalina porosa como lo muestran las micrografías de la figura 7. En conclusión, si el cobalto no estuviera presente, la densificación de la pieza no hubiera sido posible y predominaría el efecto tipo coarsening que propiciaría una muy baja densificación (acercamiento de los centros de los granos). Indudablemente, la competencia entre la densificación y el coarsening está presente pero la presencia del Co hace que la primera sea predominante. En las micrografías se observa un favorecimiento del crecimiento de los cuellos (etapa "late stage neck growth") y no tanto el crecimiento de los granos, que se podría dar si se aumenta la temperatura o el tiempo de sinterización [25].

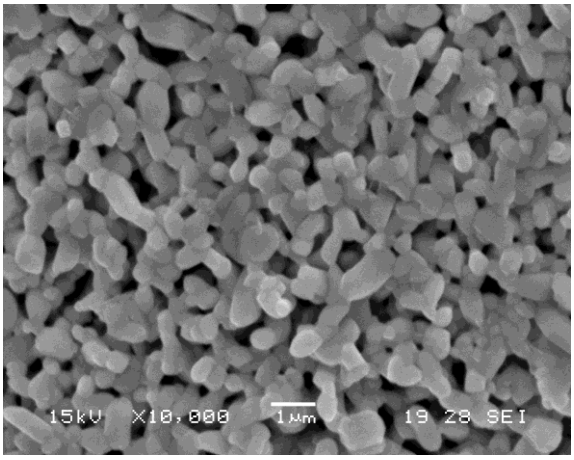
Los resultados de la figura 6 muestran que al adicionar 2% en peso de cobalto al SnO_2, este densifica más, alcanzando valores de ~94% de la densidad teórica. Una mayor densificación de las muestras sinterizadas se podría lograr optimizando el tratamiento al que es sometido el polvo cerámico sintetizado, reduciendo la presencia de aglomerados por ejemplo. Sin embargo, si se considera el uso de estas piezas como sensores de gases es necesario mantener el porcentaje de porosidad controlado para facilitar el mecanismo de sensado del sistema. Por otro lado, la presencia de $V\ddot{o}$ en la estructura del material es, también, favorable para el sensado de los gases porque facilitaría la difusión del oxígeno a través de ella.

©2016 Universidad Simón Bolívar

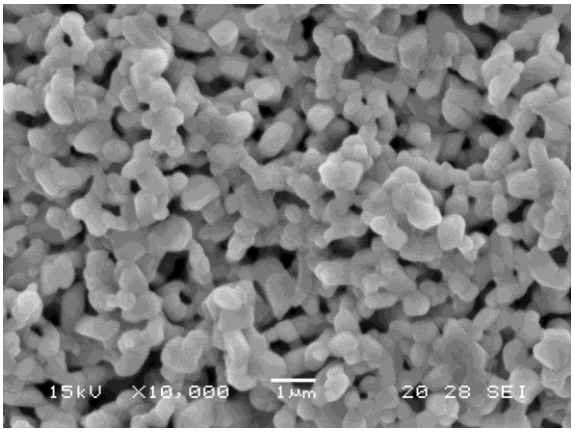
3.3 Microestructura de las piezas de SnO_2 sinterizadas



(a)



(b)



(c)

Figura 7. Micrografías obtenidas con MEB correspondientes a piezas sinterizadas a 1250 °C, conformadas utilizando suspensiones estabilizadas con PAA/TEOS de polvos sintetizados por precipitación, de los sistemas: (a) SnOCoO–0.5, (b) SnOCoO–1 y (c) SnOCoO–2.

En las micrografías de la figura 7 se observa la superficie fracturada, en fresco, de muestras conformadas utilizando suspensiones estabilizadas con PAA/TEOS, usando polvos de SnO_2 sintetizados por el método de precipitación controlada, y que fueron sinterizadas a una temperatura de 1250 °C, durante dos horas. Las micrografías de las muestras dopadas con cobalto, figura 7, presentan una microestructura homogénea, con evidente presencia de poros. El tamaño de grano más pequeño lo presentó la muestra que contenía 1% de cobalto (figura 7(b)), menor a 1 µm. Los resultados de la caracterización microestructural, haciendo uso de la técnica de microscopia electrónica de barrido, figura 7, permite justificar los resultados densificación indicados en la figura 6.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que es posible obtener suspensiones estables con una concentración en sólidos del 64%, utilizando polvos nanométricos de SnO_2 sintetizados por el método de precipitación controlada, adicionándole al sistema TEOS (5%) y PAA como defloculante. Las piezas cerámicas que se conformaron utilizando estas suspensiones, empleando el método coloidal y sinterizándolas posteriormente a 1250 °C (durante 2 horas), presentaron una microestructura porosa homogénea. Los resultados mostraron que al adicionar 2% en peso de cobalto, al sistema SnO_2–CoO, las piezas densificaron mejor, alcanzándose valores del 94% de la densidad teórica, con un tamaño de grano menor a una micra.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la VRI de la Universidad del Cauca, por la financiación del proyecto ID 2731 y su apoyo logístico, y al profesor Marcio Morelli de la Universidad de San Carlos (Brasil). Y. Ochoa agradece a COLCIENCIAS la beca de Joven Investigador que le otorgó y que le permitió su participación activa en este proyecto.

6. REFERENCIAS

[1]. Montenegro A, Ponce M, Castro M, Rodríguez–Páez JE, "SnO_2–Bi_2O_3 and SnO_2–Sb_2O_3 gas sensors obtained by soft chemical method", J. Eur. Cera. Soc. 2007; 27: 4143–4146.

[2]. Jarzebski Z, Marton JP, "Physical properties of SnO_2 materials first part preparation and defect structure", J. Electrochem. Soc. 1976; 7: 199–205.

©2016 Universidad Simón Bolívar

[3]. Barbi GB, Santos JP, Serrini P, Gibson MC, Horrillo L, "Ultrafine grain–size tin–oxide films for carbon monoxide monitoring in urban environments", Sens. Act. B 1995; 24: 559–563.

[4]. Marques V, "Influência do Óxido de Cromo nas Propriedades Varistoras do Óxido de estanho", Tesis de M.Sc. Araraquara (Brasil): Universidade Estadual Paulista, 2003.

[5]. Ararat C, Varela JA, Rodriguez JE, "Uso de métodos químicos para la obtención de polvos cerámicos del sistema $(Sn,Ti)O_2$", Bol. Soc. Esp. Ceram. 2005; 44: 215–222.

[6]. Chopra KL, Major S, Pandya PK, "Transparent conductors – A status review", Thin Solids Films, 1983; 102: 1–46.

[7]. Chatterjee K, Chatterjee S, Banerjee A, Raut M, Pal N, Maiti HS, "The Effect of Palladium incorporation on methane sensitivity of Antimony doped Tin", Mat. Chem. Phys. 2003; 81: 33–38.

[8]. Delgado R. "Sensores de gases basados en óxidos de estaño: una aproximación electroquímica". Tesis doctoral. Barcelona (España): Universidad de Barcelona, 2000.

[9]. Arai Y, "Chemistry of powder production", Powder Technology Series, Chapman y Hall, London SE1 8HN, UK. 1996.

[10]. Ganguli D, Chatterjec M, "Ceramic powders preparation: a handbook", Kluwer, Academic Publisher, 3300 AH Dordrecht, Netherlands, 1997.

[11]. Lewis J, "Colloidal processing of Ceramics", J. Amer. Ceram Soc. 2000; 83: 2341–2359.

[12]. Sánchez-Herencia A, Millán A, Nieto M, Moreno R, "Aqueous colloidal processing of nickel powder", Act Mater. 2001; 49: 645–65.

[13]. Ararat C, Mosquera A, Parra R, Castro MS, Rodriguez–Paéz JE, "Synthesis of SnO_2 nanoparticles through the controlled precipitation route", Mater. Chem. Phys. 2007; 101: 433–440.

[14]. Giuntini JC, Granier WJ, Zanchetta V, Taha A, "Sol–gel preparation and transport properties of a Tin" oxide", J. Mater. Sci. Lett. 1990; 9: 1383–1388.

[15]. Ulrich H, Harald B, Arne F, Kuhner G, Steiner K, Sulz G, "Thin–film SnO_2 sensor arrays controlled by variation of contact potential–a suitable tool for chemometric gas mixture analysis in the TLV range". Sens. Act. B 1997; 44: 429–433.

[16]. Leite ER, Gomez J, Oliveira M, Lee E, Longo E, Varela J, Paskocimas C, "Synthesis of SnO_2 nanoribbons by a carbothermal reduction process. J. Nanosci. Nanotechn. 2002; 2: 125–128.

[17]. Ferreira H, "Effect of solids loading on slip casting performance of silicon carbide slurries", J. Amer. Ceram. Soc. 1999; 82: 1993–2000.

[18]. Pugh RJ, Bergstrom L, "Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing", Surfactant Science Series Vol. 151. Marcel Dekkor Inc. New York, 1994

[19]. Tseg WJ, Wu Ch, "Aggregation, rheology and electrophoretic packing structure of aqueous Al_2O_3 nanoparticle suspensions", Act. Mater. 2000: 50: 3757–3766.

[20]. Khan A, Hag A, Mahmood N, Ali Z, "Rheological Studies of aqueous stabilized nano–zirconia particle suspensions", Mater. Res. Bull. 2012; 15(1): 21–26.

[21]. Metz R, Koumeir D, Morel J, Pansiot J, Houabes M, Hassanzadeh M, "Electrical barriers formation at the grain boundaries of Co–doped SnO_2 varistor ceramics", J. Eur. Ceram. Soc. 2008; 8: 829–835.

[22]. Cerri, JA, Leite ER, Gouvea D, Longo E, Varela, JA, "Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide", J. Amer. Ceram. Soc. 1996; 74: 799–804.

[23]. McAleer JF, Moseley PT, Norris W, Williams DE, Tofield BC, "Tin dioxide gas sensors: The role of surface additives, part 2, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 1988; 84(2), 441–457.

[24]. Yamazoe N, Kurakowa Y, Seiyama T, "Effects of additives on semiconductor gas sensors", Sens. Act. B 1983; 4: 283–289.

[25]. German RM, "Sintering theory and practice", John Wiley &Sons, Inc., New York, 1996.

©2016 Universidad Simón Bolívar