

Síntesis de polvos de $\text{SnO}_2:\text{Sb}^{3+}$

González Penguelly Brenely¹, Rosas García Víctor Miguel¹, Morales Ramírez Ángel de Jesús¹,
Rodríguez Nava Celestino Odín², Sánchez Méndez Miguel¹, Marín Flores Citlali Alejandra¹

¹Instituto Politécnico Nacional- CIITEC Departamento de Materiales, Cerrada de CECATI S/N, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02250. México.

²Instituto Politécnico Nacional- ENCB Departamento de Ingeniería de Sistemas Ambientales, Av. Wilfrido Massieu S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738. México.

*Autor para correspondencia: bgonzalezp1002@alumno.ipn.mx

Recibido:

23/Mayo/2016

Aceptado:

8/Julio/2016

Palabras clave

Sol-gel, óxido de estaño,
antimonio

Keywords

Sol-gel, tin oxide, antimony

RESUMEN

Se sintetizó oxalato de estaño (SnC_2O_4) como precursor, a partir de cloruro de estaño (SnCl_2) y ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), el nitrato de antimonio ($\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$) como dopante, partiendo de cloruro de antimonio (SbCl_3) y ácido nítrico (HNO_3), con los cuales se prepararon polvos de óxido de estaño dopados con antimonio (III) ($\text{SnO}_2:\text{Sb}^{3+}$) mediante el método sol-gel, utilizando una solución acuosa mezclando ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) y trietanolamina (TEA). Oxalato de estaño (SnC_2O_4) y nitrato de antimonio ($\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$) fueron utilizados como reactivos principales. La caracterización de los polvos se hizo con difracción de rayos X (DRX), el óxido de estaño es un material altamente estudiado por sus aplicaciones tecnológicas.

ABSTRACT

Tin oxalate (SnC_2O_4) was obtained as precursor from tin chloride (SnCl_2) and oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), antimony nitrate ($\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$) as doping agent from antimony chloride (SbCl_3) and nitric acid (HNO_3), with both were prepared tin oxide powder, doped with antimony (III) ($\text{SnO}_2:\text{Sb}^{3+}$) by sol-gel method, using citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) and triethanolamine (TEA) mixing aqueous solution. Stannous oxalate (SnC_2O_4) and antimony nitrate ($\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$) were used as principal reagents. Powder characterization was made with X-ray diffraction (XRD), tin oxide is a material highly studied because it has applications in technology.

Introducción

Las propiedades físicas y químicas que tienen los materiales cerámicos son de gran interés en el campo de la innovación. El tamaño, forma, superficie, y estructura cristalina dependen mucho de los métodos utilizados en la síntesis de óxidos cerámicos (Montenegro y Rodríguez, 2009).

En consecuencia, un estudio detallado de los métodos de síntesis de polvos cerámicos es necesario para obtener las propiedades idóneas, dependiendo del material que se pretende fabricar.

El óxido de estaño ha despertado gran interés pues muestra tener diversas aplicaciones, como en baterías recargables donde su elevada capacidad teórica de almacenar energía es de 991 mAh/g para estaño y 1491 mAh/g para óxido de estaño (Xiaowei et al. 2015).

Por otro lado, la alta transparencia que tienen las películas delgadas de óxido de estaño dopadas con antimonio, estas se pueden utilizar en dispositivos photoelectrónicos y materiales electrocrómicos (Hyungsub et al. 2016).

Utilizado como un material conductor, el óxido de estaño muestra tener una amplia banda prohibida (band-gap), siendo de 3.6 eV a 300K (27°C), y con pequeñas cantidades de antimonio como dopante, se puede elevar considerablemente, como consecuencia mejorar su conductividad para aplicaciones electrónicas (Ying et al. 2015).

En el presente estudio se describen las síntesis de óxido de estaño dopado con antimonio (III) ($\text{SnO}_2\text{:Sb}^{3+}$), así mismo se describe la síntesis de su precursor, que es oxalato de estaño (SnC_2O_4), obtenido a partir de cloruro de estaño (SnCl_2) y ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), mientras el antimonio se obtiene a partir de cloruro de antimonio (SbCl_3) o nitrato de antimonio ($\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$).

Metodología

El procedimiento utilizado para la síntesis del óxido de estaño dopado con antimonio (III) fue sol-gel.

El método sol-gel es un proceso de síntesis con el cual, partiendo de sales inorgánicas y alcóxidos de metales, se pueden obtener óxidos de metales a bajas temperaturas. Esto permite síntesis que son controlables incluso desde la producción del precursor hasta el producto, abriendo posibilidades de sintetizar nuevos materiales (Rojas, 2015).

Consiste principalmente en obtener un sol o suspensión de partículas coloidales de tamaño inferior a los 100 nm en un líquido, el gel se forma una vez que el sol es secado (Jiménez, 2011).

Se requirió preparar el precursor de oxalato de estaño (SnC_2O_4) debido a que el trabajar con cloruro de estaño (SnCl_2) provoca impurezas de cloruros en la preparación del óxido de estaño.

Los reactivos requeridos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1.- Reactivos utilizados en la reacción

Reactivo	Fórmula	Pureza
Cloruro de estaño	SnCl_2	98%
Ácido oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	99.5%
Cloruro de antimonio	SbCl_3	98%
Ácido Nítrico	HNO_3	70%
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99%
Trietanol amina (TEA)	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	99.4%
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99.9%

Los equipos requeridos fueron:

Bascula analítica marca OHAUS modelo PIONEER con exactitud de 0.0001g.

2 parrillas con agitación magnética marca THERMO SCIENTIFIC modelo CIMAREC.

Equipo de difracción de rayos X marca BRUKER modelo ECO 08 ADVANCE con tubo de cobre de 1.54Å y detector de alta velocidad de SSD160.

Mufla marca THERMO SCIENTIFIC modelo THERMOLYNE.

Se trabajó a condiciones normales de presión y temperatura.

La agitación de las parrillas fue a la mitad de su máxima velocidad.

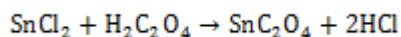
Las condiciones de la caracterización por difracción de rayos X fueron de 20 a 80 grados, con velocidad de 0.3s y rejilla de 1.0.

La mufla se utilizó para el secado a 100°C, para lograr la estructuración del óxido de estaño dopado se calentó a 450°C.

Síntesis del precursor Preparación de Oxalato de Estaño (SnC_2O_4)

La síntesis del precursor, oxalato de estaño (SnC_2O_4), depende de la pureza de los reactivos iniciales, para obtener este producto sin impurezas.

Partiendo de cloruro de estaño al 98%, y ácido oxálico al 99.5%, se diluyó por separado en 100 mL de agua destilada, con una concentración de 0.252 M para el cloruro de estaño y 0.264 M de ácido oxálico.



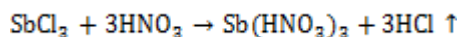
Se colocó ambas soluciones en agitación durante una hora hasta la dilución total de los reactivos.

Posteriormente al sistema de cloruro de estaño, se le adiciona por goteo la solución de ácido oxálico, los 100 mL tuvieron que haberse agregado en 15 minutos, sin dejar de agitar, no existen cambios en el sistema mientras permanece en agitación. Se procedió a filtrar, el residuo resultó ser un líquido transparente, mientras que el polvo de oxalato de estaño se retuvo en el filtro, este último se lavó en agua destilada 10 veces para quitar los excesos de cloruro, tras el lavado, se procedió a lavar con etanol 3 veces.

Terminados los lavados, el polvo se llevó a secar a 100°C por 24 horas, tras secarlo se revisa que no queden trozos de papel filtro, de tenerlos se lleva a tratamiento térmico por una hora a 800°C, después se pulveriza con mortero y se caracteriza mediante difracción de rayos X (Taib y Sorrell, 2007).

Preparación de nitrato de antimonio

Se requirió preparar nitrato de antimonio, porque el cloro tiende a producir impurezas en la cristalización. Para su preparación, sólo se realiza una reacción sencilla de cloruro de antimonio (SbCl_3) con ácido nítrico (HNO_3), preparándose pequeñas cantidades.



Se diluyó 1g de cloruro de antimonio en 0.76mL de ácido nítrico, debido a la liberación de gas causada por la reacción exotérmica, esta se debe llevar a cabo bajo una campana de extracción. Tras haber reaccionado, se lleva a secar a 100°C por 24 horas y se obtiene un polvo de nitrato de antimonio.

Síntesis del sol de Estaño

Se pesaron 2.5g de oxalato de estaño y se diluyen en agua, con una proporción de 1:2, y se pone en agitación durante 1 hora.

Se preparó una solución de ácido cítrico 1.16 M, de la cuál se agregan 10mL a la solución de oxalato y se dejan en agitación por 12 horas, tras esto se adiciona TEA gota a gota, sin detener la agitación hasta que la solución se aclare, se requieren aproximadamente 6mL de TEA, finalmente se adicionan 5mL de etanol para formar el óxido de estaño (Tong et al. 2008).

Ya formado el sol de óxido de estaño se introduce el dopante, mediante nitrato de antimonio, en una concentración de 1, 5 y 10% en peso.

Ensamble del electrodo

Utilizando la técnica de inmersión (dip-coating) se ensambla el electrodo. La placa de titanio se sumerge en el sol de óxido de estaño ya dopado hasta que éste lo recubre perfectamente y después extraerlo a una velocidad controlada. De esta forma, una parte de la solución queda adherida al sustrato en forma de película y otra pasa de nuevo a la solución. Una vez obtenido el recubrimiento se procede a su secado y posterior tratamiento térmico (Castro, 2003).

Se seca durante 10 min a 100°C, finalmente se estructura a 450°C por 10 min (Acero Gutiérrez, 2016).

Resultados y discusión

Obtención de precursores

Oxalato de estaño y nitrato de antimonio

Se observó que hay problemas de síntesis en caso de que el tiempo de goteo del ácido oxálico sea excedido o demasiado corto, impidiendo la formación de oxalato de estaño.

Cuando se utilizó más ácido oxálico la síntesis del oxalato de estaño no se llevó a cabo correctamente, por lo que se deben respetar las proporciones.

Si se observan residuos de papel filtro y no se da tratamiento térmico, aparecen impurezas en el compuesto. Por lo que no se debe exceder el tiempo de secado debido a que el papel filtro comienza a carbonizarse.

Se caracterizó el oxalato de estaño con difracción de rayos X, y los resultados obtenidos coinciden con los obtenidos por Vittorio Berbenni, 2015.

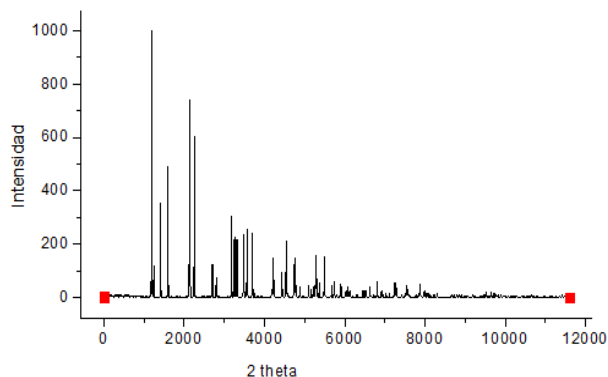


Figura 1. Difracción de rayos X de SnC_2O_4 (carta 00-0510614)

Con la síntesis de nitrato de antimonio, sólo hay que tener cuidado con los vapores de cloro que se despiden por la reacción.

Sol de óxido estaño

El sol de óxido de estaño no tuvo problemas de síntesis, no obstante, hay que ser cuidadosos cuando se adicionan los reactivos y respetar las proporciones, de lo contrario no se formará correctamente. La adición del dopante tiene que ser muy cuidadosa, para evitar reacciones violentas.

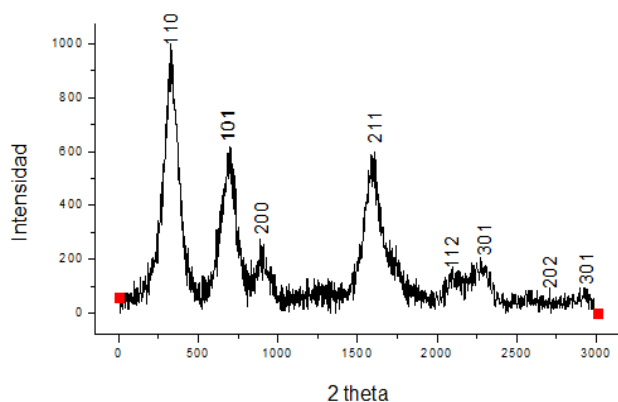


Figura 2. Difracción de rayos X del SnO_2 .

Conclusiones

El proceso de sol-gel resultó ser un mecanismo sencillo para llevar a cabo la síntesis de polvos cerámicos de óxido de estaño dopado con antimonio (III) ($\text{SnO}_2:\text{Sb}^{3+}$), en condiciones de pH 6.5-7.0 utilizando oxalato de estaño como precursor y nitrato de antimonio como agente dopante.

El sol claro y estable se pudo obtener en la mezcla de ácido cítrico y trietanolamina que ayudaron a dispersar la mezcla y regular el pH, el gel formado tras el secado a 100°C fue muy estable y la estructuración del óxido se llevó a cabo tras 450°C .

Agradecimientos

Al Dr. Ángel Ramírez Morales que proveyó de asistencia, recursos y cuya dirección permitió el dominio de los métodos utilizados.

Al CIITEC que cuenta con los recursos humanos y tecnológicos que hicieron posible esta síntesis y la caracterización de los materiales.

A la M. Ana Karen que guio la etapa de la síntesis del sol de estaño.

Referencias

Acero Gutiérrez Ana Karen (2016). Protección contra la corrosión de acero inoxidable 304 a partir de recubrimientos con SnO_2 . Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, México.

Berbenni V, Milanese C., Bruni G., Girella A, Marini A. (2015). Synthesis of calcium metastannate (CaSnO_3) by solid state reactions in mechanically activated mixtures calcium citrate tetra hydrate [$\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] –tin (II) oxalate (SnC_2O_4). *Thermochimica Acta.*, 608: 59-64.

Castro Martín M. Y. (2003). Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel. Tesis de Doctorado, Instituto de Cerámica y Vidrio, España.

Jiménez González Antonio E. (2011) Depósito químico sol-gel. Curso de química, Centro de Investigación en Energía UNAM.

Kim H., Park Y., Choi D., Ahn S.-H., Lee C. S. (2016). Novel fabrication of an electrochromic antimony-doped tin oxide film using a nanoparticle deposition system. *Applied Surface Science.* 377: 370-375.

Li Y., Wang J., Feng B., Duan K., Weng J. (2015). Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles with high conductivity using a facile ammonia-diffusion co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 634: 37-42.

Liu T. J., Jin Z. G., Feng L. R., Wang T. (2008). Conducting antimony-doped tin oxide films derived from stannous oxalate by aqueous sol-gel method. *Applied Surface Science*, 254: 6547-6553



Montenegro Hernández A., Rodríguez Páez J. E. (2009). Síntesis de óxido de estaño altamente reactivo utilizado como precursor de etilhexanoato de estaño. *Ingeniería e Investigación.*, 29: 47-52.

Rojas Cervantes M. L. (2015). Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método de sol-gel. Ed. UNED, p.2-6.

Taib H., Sorrell C. C. (2007). Preparation of tin oxide. *J. Aust. Ceram. Soc.* 43: 56-61.

Zhao X., Zhang J., Zhang J., Gong C., Gu X., Ma Z., Zhou J., Yu L., Zhang Z. (2015). Construction of spongy antimony-doped tin oxide/graphene nanocomposites using commercially available products and its excellent electrochemical performance. *Journal of Power Sources*, 294: 223-231.