

Uso de métodos químicos para sintetizar nanopartículas de SnO₂-TiO₂

Use of chemical methods to synthesize SnO₂-TiO₂ nanoparticles

*Alejandra Montenegro Hernández**, *Nathalie Marcela Cerón*, *Jorge Enrique Rodríguez Páez*.

Grupo CYTEMAC. Departamento de Física, Universidad del Cauca, Calle 5 N.º 4-70 Popayán, Colombia.

(Recibido el 13 de septiembre de 2007. Aceptado el 29 de Enero de 2008)

Resumen

En este trabajo se utilizaron dos rutas químicas para sintetizar polvos cerámicos del sistema SnO₂-TiO₂: los métodos de precipitación controlada y precursor polimérico (Pechini). Los polvos cerámicos se caracterizaron utilizando Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD/TG), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión (MET). Los polvos cerámicos sintetizados presentaron tamaño nanométrico y alta pureza química.

----- **Palabras Clave:** Nanopartículas, Pechini, precipitación, síntesis, SnO₂-TiO₂.

Abstract

In this work, chemical routes were used to synthesize SnO₂-TiO₂ ceramic powders: precipitation and polymeric precursor (Pechini) methods. The ceramics powders were characterized by Differential thermal and thermal gravimetric analysis (DTA/TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X Ray Diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The synthesized ceramic powders presented nanometric sized and high chemical purity.

----- **Keywords:** Nanoparticles, Pechini, precipitation, synthesis, SnO₂-TiO₂.

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 8 + 20 98 00 Ext. 2410, fax: + 57 + 8 + 20 98 60, correo electrónico: amontenegro@unicauca.edu.co (A. Montenegro).

Introducción

El óxido de estaño es un material semiconductor transparente con gran estabilidad química y mecánica. Presenta propiedades que lo hacen útil como material para sensores de gas [1], catalizadores [2], dispositivos optoelectrónicos, electrodos electrocatalíticos, celdas fotovoltaicas [3, 4, 5] y varistores [6]. Este óxido tiene una fase estable conocida como casiterita y otra denominada romarchita, SnO [7]. El método de síntesis, para la obtención del óxido de estaño, tiene un gran efecto sobre el tamaño de partícula, la morfología de la misma y sus propiedades semiconductoras. Varios estudios [8, 9] tratan explícitamente esta relación. Las propiedades eléctricas de estos cerámicos policristalinos dependen fuertemente de los defectos que ellos presenten, los cuales son definidas por el método de preparación del polvo cerámico, así como por la temperatura y la atmósfera utilizadas para realizar el tratamiento térmico del compuesto.

Los métodos mas importantes que se han utilizado para obtener el SnO₂, son: sol-gel [10, 11, 12], método de precipitación homogénea [13], método de precipitación controlada [14, 15], precursor polimérico [16] y reacciones en estado sólido, a través de la descomposición de carbonatos [17].

Al igual que el SnO₂, el TiO₂ es un semiconductor tipo n. Debido al elevado valor de su índice de refracción, se utiliza en óptica para conformar capas finas con capacidad antirreflejante, espejos dieléctricos para láser y filtros interferenciales [18, 19]. La elevada permitividad dieléctrica de éste material hace que sea considerado como uno de los mejores candidatos para reemplazar el SiO₂ en la puerta de los transistores MOSFET. Este óxido es muy estable, adherente, biocompatible y presenta buenas propiedades mecánicas. Dado que la conductividad eléctrica del TiO_{2-x} se modifica al absorber ciertos gases sobre su superficie, también se estudia su uso como material para fabricar sensores de humedad y de gases [20].

Por otro lado, el sistema SnO₂-TiO₂, permite la obtención de soluciones sólidas dentro de un am-

plio rango de composición [21], de las cuales se ha estudiado su uso como sensor de gas [22 - 24], sensor de humedad y como varistor [22, 25].

En este trabajo se estudió la obtención de polvos cerámicos del sistema óxido de estaño – óxido de titanio a través de los métodos de precipitación controlada y precursor polimérico, Pechini. Los sólidos obtenidos se caracterizaron empleando las siguientes técnicas: Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD/TG), espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de barrido (MEB) y transmisión (MET). Durante el desarrollo de este trabajo se puso en evidencia la importancia del método de síntesis sobre las características estructurales del polvo cerámico obtenido; fue posible obtener romarchita (SnO) utilizando el método de precipitación, óxido de gran interés científico y tecnológico. Los métodos de síntesis empleados, confiables y reproducibles, permitieron obtener polvos cerámicos nanométricos del sistema SnO_x – TiO₂ que se constituyen en una base experimental importante para futuros trabajos que busquen determinar los mecanismos de formación de las partículas.

Metodología

Síntesis de los polvos cerámicos del sistema SnO₂-TiO₂

La síntesis de la materia prima se realizó empleando dos métodos químicos, tal como se detalla a continuación.

Método de precipitación controlada

Para obtener la muestra 50-50, 50% en moles de SnO₂ y 50% en moles de TiO₂, se preparó una solución acuosa 0,1M de ácido nítrico (Carlo Erba 99%) en la que se suspendieron 3,46 g de TiO₂, fase rutilo, y luego se disolvieron 8,22 g del precursor de estaño, SnCl₂ · 2H₂O -Mallinckrodt 99.6%, conformando una solución 0,3M. La suspensión se agitó constantemente a 200 r.p.m. a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionó hidróxido de amonio (Mallinckrodt 28%) a una

velocidad de 0,034 mL/seg utilizando para ello un dosificador (Metrohm Dosimat 685), hasta que el sistema alcanzó un pH de 6,25 [13, 14]. La suspensión coloidal obtenida se dejó envejecer durante 24 horas, se filtró y se lavó en una solución 0,05 M de dietilamina. El lavado consistió en someter la suspensión obtenida, después de depositar el sólido húmedo en la solución con dietilamina, a un proceso de re-dispersión utilizando un equipo dispersor de alta cizalla (Ultra-Turrax T50), con el fin de romper los aglomerados. El sistema se dejó envejecer nuevamente durante 24 horas y al término de este período de tiempo la suspensión resultante se filtró y la fase sólida húmeda obtenida se volvió a re-dispersar en una solución fresca de dietilamina 0,05 M. Este proceso se repitió 5 veces con el fin de eliminar los iones cloruro del sistema. Al finalizar el lavado, el producto obtenido se secó en una estufa a 60 °C durante 24 horas.

Método del precursor polimérico, (Pechini)

La muestra 50-50 se obtuvo calentando 62,07 gramos de etilenglicol (Mallinckrodt 99,5%) al que se le adicionaron 52,5 gramos de 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 suspensión de estaño utilizando el óxido preparado previamente por el método de precipitación controlada (para ello se utilizaron 8,22 gramos de SnCl₂). Esta suspensión y 14,74 gramos de 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 totalmente transparente; cuando se alcanzó esta condición se calentó la solución a 140 °C agitando constantemente hasta que se formó una resina de color negro, la cual se pre-calcinó a 350°C.

Utilizando los métodos anteriormente descritos, se obtuvieron otras composiciones del sistema SnO₂-TiO₂ variando adecuadamente las cantidades de los precursores utilizados de acuerdo al método: 95-5 (95% en moles de SnO₂ y 5% en

moles de TiO₂), 80-20 (80% en moles de SnO₂ y 20% en moles de TiO₂) y 70-30 (70% en moles de SnO₂ y 30% en moles de TiO₂).

Caracterización

Luego de obtener los polvos cerámicos se tomaron muestras para determinar las condiciones óptimas del tratamiento térmico para sintetizar los óxidos de interés; para ello se empleó Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG) haciendo uso del termoanalizador diferencial DTA-50 Shimadzu. Mediante Difracción de rayos X (DRX) se determinaron las fases cristalinas presentes en las muestras y para ello se utilizó un difractómetro marca Phillips, con radiación de longitud de onda de 1,790Å, en el rango de 20 a 70° (2θ). La espectroscopía IR se empleó para conocer los grupos funcionales presentes en los polvos cerámicos en un espectrofotómetro FTIR Nicolet Modelo IR200 spectrometer. Por último, para determinar el tamaño y morfología de las partículas se empleó microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión en un microscopio electrónico de barrido Jeol 6460 LV y microscopio electrónico de transmisión Jeol JEM-1200 EX. Considerando el futuro uso que se le va a dar a la materia prima sintetizada en este trabajo, y que el sistema SnO₂-TiO₂ presenta el fenómeno de descomposición espinoidal, se dió prioridad al análisis de la muestra con una proporción de 50% en moles de titanio.

Resultados

Análisis térmico

Aunque se analizaron diferentes composiciones del sistema SnO₂-TiO₂ (95-5, 80-20, 70-30 y 50-50) la discusión del análisis se centró en las composiciones extremas, 95-5 y 50-50, ya que no se observaron grandes variaciones en las curvas de ATD-TG para las diferentes composiciones.

En la figura 1 se muestran las curvas ATD/TG correspondientes a la muestra con 50% en moles de TiO₂ obtenida por el método Pechini. En la curva TG se observa una pérdida de peso desde

250 °C hasta 500 °C, aproximadamente. Luego el peso de la muestra se mantiene constante. En el intervalo de temperatura mencionado ocurren las reacciones de descomposición de compuestos de carbono del Sn y del Ti, y la cristalización de los óxidos, tal como lo indican los picos exotérmicos que se muestran en la figura 1.

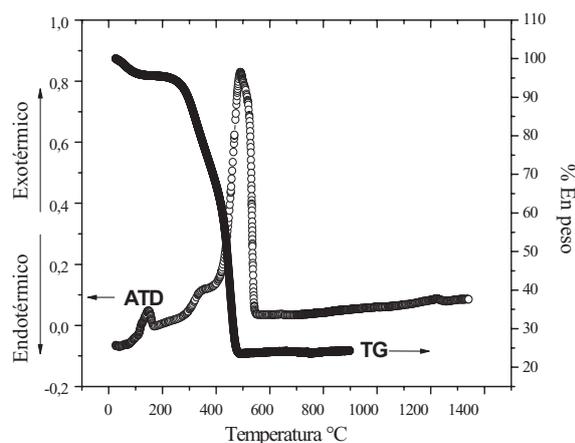


Figura 1 Curvas ATD/TG de la muestra con 5% en moles de TiO₂ obtenida por el método Pechini

Para una muestra con 50 % en moles de TiO₂, obtenida por precipitación controlada, las curvas de ATD y TG se observa en la figura 2.

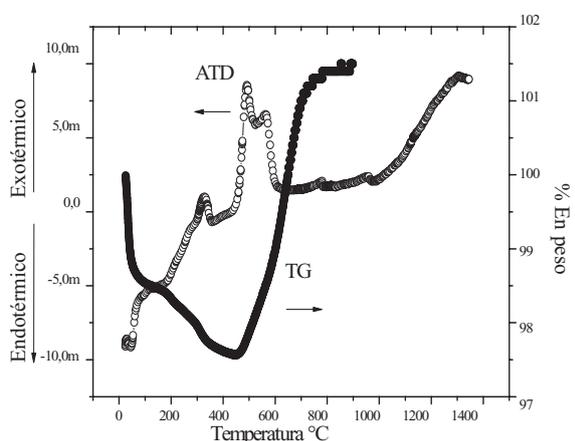


Figura 2 Curvas ATD/TG de la muestra con 50% en moles de TiO₂ obtenida por el método de precipitación controlada

En la figura 2 se observa una disminución de peso por debajo de 450°C debido a la descomposición de compuestos, después ocurre un aumento de peso debido a la oxidación del estaño (paso de Sn²⁺ a Sn⁴⁺) a diferencia de los resultados obtenidos en otros trabajos [2, 21, 26]. La cristalización de la estructura del óxido de estaño se identifica mediante los picos exotérmicos que se observan en este intervalo de temperatura en la curva de ATD.

En la tabla 1, se indican las pérdidas totales en peso que experimentaron las muestras correspondientes a las composiciones SnO₂-TiO₂, 95-5 y 50-50.

Tabla 1 Pérdida total de peso que experimentan las muestras con composiciones SnO₂-TiO₂, 95-5 y 50-50, analizadas térmicamente

Método y composición SnO ₂ -TiO ₂	% Total de modificación en el peso en la muestra
Precursor polimérico 95 - 5	76,14 (disminución)
Precursor polimérico 50 - 50	73,48 (disminución)
Precipitación controlada 95 - 5	5 (aumento)
Precipitación controlada 50 - 50	1,5 (aumento)

Difracción de Rayos X (DRX)

Para identificar las principales fases cristalinas, presentes en las muestras estudiadas, se utilizó Difracción de Rayos X. Para la muestra con 50% en moles de TiO₂, obtenida por el método Pechini pre-calcinada a 350°C, el difractograma indica que la muestra es amorfa, pero al someterla a un tratamiento térmico a 550°C, el difractograma muestra que la única fase cristalina presente es muy cercana al SnO₂ (PDF41-1445), no muy bien cristalizada (Figura 3).

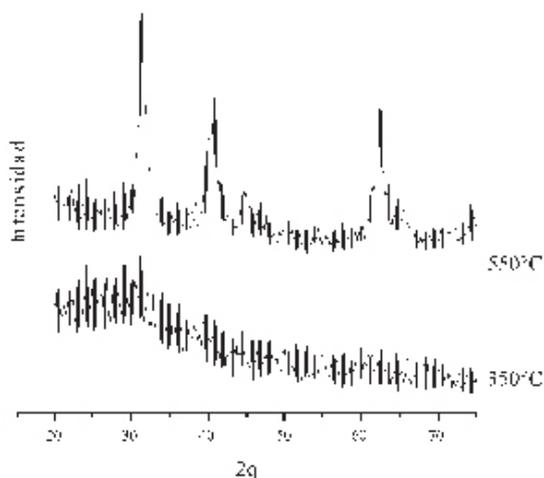


Figura 3 Difractogramas de Rayos X de una muestra obtenida por el método Pechini, que contenía 50% en moles de TiO_2 , precalcina a 350°C y otra tratada térmicamente a 550°C

Para las diferentes composiciones de titanio analizadas se observa algo similar. La ausencia de picos correspondientes al TiO_2 , en alguna de sus fases, es un indicio de la mezcla íntima de los cationes de estaño y titanio que ocurre en este proceso, por lo que se obtiene una solución sólida que prácticamente coincide con la casiterita. Actualmente estamos realizando estudios para determinar las condiciones que favorezcan la descomposición espinoidal del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$. Los difractogramas de rayos X para la muestra obtenida por precipitación controlada se muestran en las figura 4 y 5. En la figura 4 se puede observar el efecto de los lavados en la muestra que contiene 50% en moles de óxido de titanio. A medida que se realiza el proceso de lavado se favorece la obtención de la romarchita SnO (PDF01-0902), como principal fase cristalina, además están presentes la casiterita y el TiO_2 tipo rutilo (PDF78-2585). Para indicar el efecto que tiene la concentración de titanio en el sistema, se muestran los difractogramas de la figura 5.

Para el precipitado que contiene 20% en moles de óxido de titanio, la formación de la fase romarchita bien cristalizada es muy evidente, a diferencia de los resultados obtenidos en otros trabajos [2, 26];

además presenta unos pocos picos de muy baja intensidad que corresponden a la casiterita. Para el precipitado que contiene 50% de TiO_2 es más evidente la presencia de la casiterita, además está presente el TiO_2 tipo rutilo. La presencia del TiO_2 favorece la estabilización a bajas temperaturas de la romarchita, tal como lo indica A. A. Mosquera et al. [27] para concentraciones bajas de este óxido.

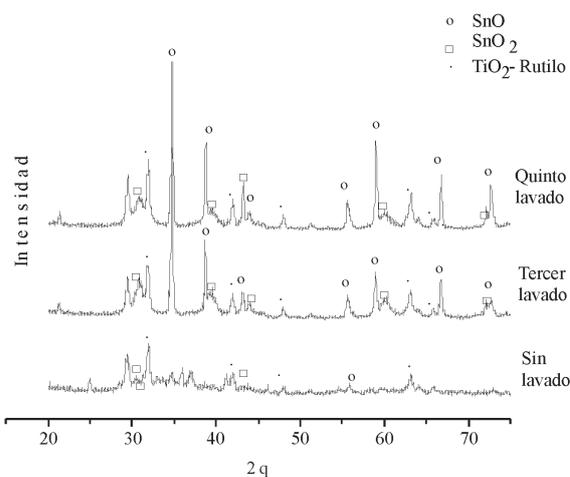


Figura 4 Difractogramas correspondientes a la muestra que contiene 50% en moles de TiO_2 obtenida por el método de precipitación controlada, para diferentes lavados

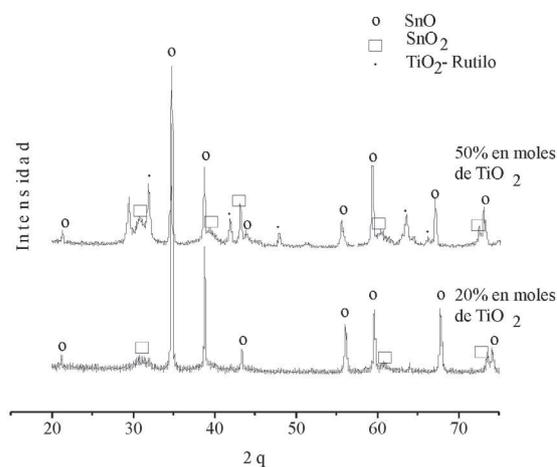


Figura 5 Difractogramas correspondientes a muestras sólidas del precipitado que contienen diferentes concentraciones de TiO_2 obtenidas por el método de precipitación controlada

Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de IR correspondientes a una muestra sólida del sistema estaño-titanio (50-50), obtenida por el método pechini, se indican en la figura 6, tanto el de la muestra pre-calcinada a 350°C como el de la tratada térmicamente a 550°C.

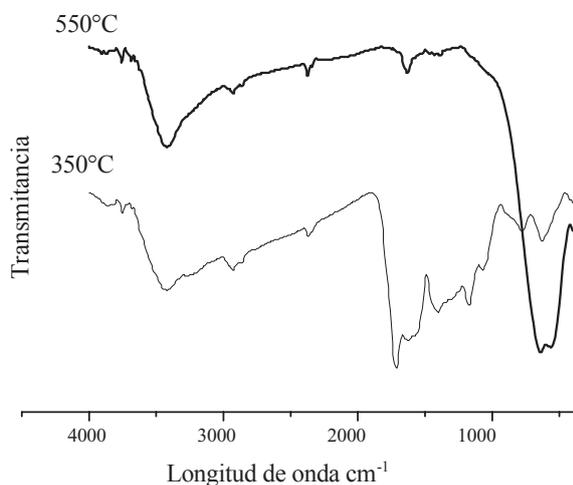


Figura 6 Espectros IR correspondientes a la muestra que contiene 50% en moles de TiO_2 , para el sólido pre-calcinado a 350°C y tratada térmicamente a 550°C, muestra obtenida por el método Pechini

En los espectros de la figura 6 son evidentes las bandas del agua, 3320 y 1627 cm^{-1} , y del grupo funcional C-H, 2953 cm^{-1} . Además, para la muestra tratada a 350°C, están presentes las bandas a 1716 cm^{-1} del grupo carbonilo, así como del grupo funcional COO^- a 1392 cm^{-1} , 1071 cm^{-1} del CO y 779 cm^{-1} del O-H; la banda ubicada a 624 cm^{-1} corresponde al enlace O-Sn-O. En el espectro de la muestra con tratamiento térmico a 550°C están presentes las bandas a 695 cm^{-1} , asociada al enlace Sn-O-Sn, y a 556 cm^{-1} correspondiente al enlace Sn-OH.

Los espectros IR correspondientes a muestras sólidas del sistema estaño-titanio (50-50), obte-

nidas por precipitación controlada y sometidas a diferentes lavados, se ilustran en la figura 7. Para determinar el efecto de la concentración de titanio se utilizaron los espectros de la figura 8.

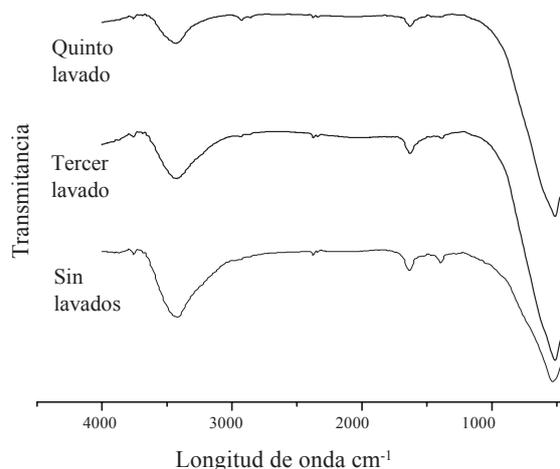


Figura 7 Espectros FTIR correspondientes a la muestra que contiene 50% en moles de TiO_2 , obtenida por el método de precipitación controlada, con diferente número de lavados

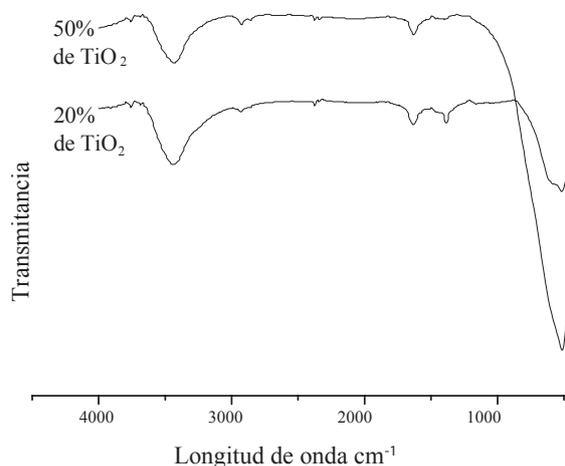


Figura 8 Espectros FTIR correspondientes a muestras que tienen diferentes concentraciones de TiO_2 , obtenidas por el método de precipitación controlada

En los espectros de las figuras 7 y 8, son evidentes las bandas del agua a 3438 y 1635 cm^{-1} , y del grupo funcional C-H a 2923 y 2855 cm^{-1} . Además, están presentes las bandas a 515 y 584 cm^{-1} que corresponden al enlace Sn-O y una banda a 1384 cm^{-1} , no asignada aún, que desaparece durante el proceso de lavado.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La figura 9 muestra una fotografía obtenida con MEB del polvo cerámico del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, con una composición 50% en moles de Ti, obtenida por el método Pechini. El material en polvo es homogéneo y presenta un tamaño de partícula de 100 nm , aproximadamente.

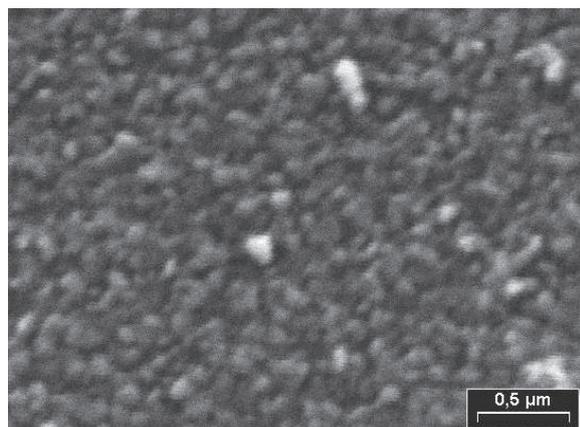


Figura 9 Fotografía obtenida con MEB del polvo cerámico que contenía 50 % en moles de TiO_2 , y que se trató térmicamente a 550°C . Muestra obtenida por el método Pechini

A diferencia del polvo cerámico obtenido por el método del precursor polimérico, el sintetizado por precipitación controlada presentó un mayor grado de aglomeración lo que dificultó la observación de las partículas primarias con MEB, por lo que fue necesario utilizar microscopía electrónica de transmisión para determinar su morfología y su tamaño. En la figura 10 se observa la fotografía obtenida con MET, en campo claro, del

polvo cerámico 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 menor a 100 nm .

Considerando los resultados del presente trabajo y los obtenidos por otros investigadores [3, 21, 23, 26, 28], relacionados con la obtención de los polvos cerámicos de $\text{SnO}_x\text{-TiO}_2$, estos últimos no analizaron las diferentes etapas del proceso de síntesis ya que utilizaron el método convencional, mezcla de óxidos y reacción en estado sólido. Por otro lado, al tomar como reactivos de partida los óxidos (SnO_2 y TiO_2) no es posible obtener romarchita (SnO), como principal fase cristalina, como sí ocurrió en el presente trabajo al utilizar el método de precipitación (más evidente en la muestra con 20% en moles de titania, figura 5) con una estabilidad térmica hasta aproximadamente 450°C (figura 2). Por otro lado, el empleo de rutas químicas de síntesis permite obtener partículas finas $< 100\text{ nm}$ (figuras 9 y 10) muy reactivas, por lo que se pueden utilizar bajas temperaturas de sinterización y se favorecen los efectos superficiales de las partículas (efecto catalítico y sensado de gases, entre otros).

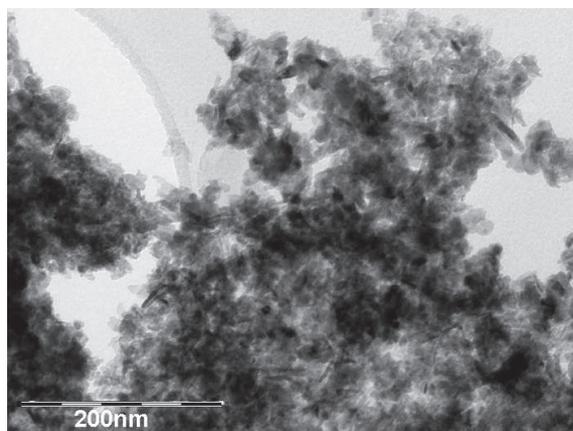


Figura 10 Fotografía obtenida con MET, en campo claro del polvo cerámico con 50 % en moles de TiO_2 antes de tratamiento térmicamente a 550°C . Muestra obtenida por el método de precipitación controlada

Conclusiones

De este trabajo se puede concluir lo siguiente:

- Los métodos químicos utilizados, precursor polimérico y precipitación controlada, permitieron obtener polvos cerámicos del sistema óxido de estaño-óxido de titanio con tamaño nanométrico, verificado con microscopía electrónica de barrido y transmisión. Se observa que los sólidos obtenidos tienen un tamaño de partícula primaria menor a 100 nm y que además es homogéneo. El polvo cerámico sintetizado por precipitación controlada presentó un alto grado de aglomeración.
- Con base en los resultados de análisis térmico realizado a los polvos cerámicos sintetizados por el método Pechini, se puede concluir que a partir de 500°C se elimina la parte orgánica y se cristalizan los óxidos de interés. Para el caso de las muestras obtenidas por precipitación controlada, por encima de 450°C ocurre un aumento de peso debido a la oxidación del estaño. La cristalización de la estructura del óxido de estaño, y por lo tanto la formación del SnO₂, es el principal proceso fisicoquímico.
- Los resultados de DRX, para la muestra obtenida por el método del precursor polimérico (Pechini), indican que el sólido precalcinado a 350°C presenta gran cantidad de fase orgánica que al tratarla térmicamente a 550°C lleva a la formación de la casiterita como única fase cristalina (realmente debe corresponder a una solución sólida de SnO₂ – TiO₂). Para el caso de las muestras obtenidas por precipitación controlada, se puede observar claramente el efecto que tiene la incorporación del óxido de titanio en el sistema: la muestra que contiene 20% en moles de titanio y varios lavados, presenta como fase cristalina principal la romarchita SnO, bien cristalizada, mientras que la muestra con 50% en moles de titanio presenta una mezcla de fases de estaño, casiterita, romar-

chita y titanio, rutilo. Estos resultados, junto con los de ATD/TG, indican que mientras en el proceso de precipitación controlada se favorece la presencia de la romarchita (SnO), por debajo de 450°C, es muy difícil obtener un resultado similar utilizando el método del precursor polimérico debido a la etapa de tratamiento térmico a alta temperatura, aproximadamente 550°C, a la que se debe someter la muestra pre-calcinada para obtener la fase estable (solución sólida de SnO₂ – TiO₂). De acuerdo a esto, se vislumbra un método posible, y relativamente sencillo (precipitación controlada) principalmente para bajas concentraciones de titanio, para sintetizar romarchita, compuesto que también presenta gran interés tecnológico.

- Todo lo mencionado anteriormente vuelve a poner en evidencia la gran importancia que tiene el método de síntesis sobre las características estructurales finales que presenta la materia prima obtenida.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el proyecto COL-CIENCIAS código 1103-14-17900. Agradecimiento especial a la VRI de la Universidad del Cauca por la administración de los recursos del proyecto y al proyecto Prosur-CNPq que financió la pasantía del Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez para completar la caracterización de los polvos cerámicos obtenidos.

Referencias

1. A. Montenegro, M. Ponce, M. Castro, J. E. Rodríguez. "SnO₂-Bi₂O₃ and SnO₂-Sb₂O₃ gas sensors obtained by soft chemical method". *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 27. 2007. pp. 4143-4146.
2. C. Ararat, J. A. Varela, J. E. Rodríguez. "Uso de métodos químicos para la obtención de polvos cerámicos del sistema (Sn, Ti)O₂". *Bol. Soc. Esp. Ceram.* Vol. 44. 2005. pp. 215-222.
3. K. L. Chopra, S. Major, P. K. Pandya. "Transparent conductors—A status review". *Thin Solid Films*. Vol. 102. 1983. pp. 63-66.

4. 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.* Vol. 81. 2003. pp. 33-38.
5. V. Marques. "Influência do óxido de cromo nas propriedades varistoras do óxido de estanho". *Tesis de Maestría. Instituto de química de Araraquara.* 2003. UNESP.
6. J. G. Fagan; V. R. Amarakon. "Reliability and reproducibility of ceramic sensors-III". *Ceram. Soc. Bull.* Vol. 72. 1993. pp. 119-129.
7. J. M. Jarzebski, J. P. Marton. "Physical properties of SnO₂ materials-II". *Electrochem.* Vol. 129. 1976. pp. 299-310.
8. N. Sergent, P. Gélin, L. Périer- Camby, H. Praliaud, G. Thomas. "Preparation and characterization of high surface area stannic oxides: structural textural and semiconducting properties". *Sensors and actuators B.* Vol. 84. 2002. pp. 176-188.
9. M. Ristic, M. Ivanda, S. Popovic, S. Music. "Dependence of nanocrystalline SnO₂ particle size on synthesis route". *J. Non- Cryst. Solids.* Vol. 303. 2002. pp. 270-280.
10. C. J. Brinker , G. W. Scherer. "Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing". Academic Press. San Diego. C.A. 1990. pp. 21-95.
11. J. P. Jolivet. *Metal Oxide Chemistry and synthesis: from solution to solid State.* Wiley-VCH, Weinheim. 2000. pp. 53-140.
12. 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.* Vol. 12. 2002. pp. 2396-2400.
13. K. Ch. Song, Y. Kang. "Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method". *Materials letters.* Vol. 42. 2000. pp. 283-289.
14. C. Ararat, A. Mosquera, M. S. Castro, R. Parra, J. E. Rodríguez "Synthesis of SnO₂ nanoparticles through the controlled precipitation route". *Materials Chemistry and Physics.* Vol. 101. 2007. pp. 433-440.
15. A. Montenegro, M. Ponce, M. S. Castro, J. E. Rodríguez. "Nanopartículas de SnO₂ obtenidas por el método de precipitación controlada". *Revista Latinoamericana de Metalurgia y materiales.* Vol. 26. 2006. pp. 51-60.
16. A. Montenegro, M. Ponce, M. Castro, J. E. Rodríguez. "Uso de métodos químicos para la obtención de sensores de gas del sistema Sn-Sb" *Dyna.* Vol. 74. 2007. pp. 97-105.
17. E. R. Leite, J. W. Gomes, M. M. Oliveira, E. J. H. Lee, E. Longo, J. A. Varela, C. A. Paskocimas, T. M. Boschi, F. Lanciotti, P. S. Pisan, P. C. Soares. "Synthesis of SnO₂ nanoribbons by a carbothermal reduction process" *J. Nanosci. Nanotechn.* Vol. 2. 2002. pp. 125-128.
18. F. Torres. "Películas delgadas basadas en TiO₂ y MO_x/TiO₂ con aplicaciones fotoelectroquímicas y ópticas" *Tesis doctoral, Instituto de ciencia de materiales de Sevilla,* 2005.
19. E. Longo, C. O. Paiva-Santos. "Sintering and mass transport features of (Sn,Ti)O₂ polycrystalline ceramics" *Journal of the European Ceramic Society.* Vol. 23. 2003. pp. 887-896.
20. W. Gopel, K. D. Shierbaum. "Current status and the future prospects" *Sens. Actuators.* Vol. 26-27. 1995. pp. 1-12.
21. M. Park, T. E. Mitchell, A. H. Heuer. "Subsolidus equilibria in the TiO₂-SnO₂ system" *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 58. 1975. pp. 43-47.
22. T. Yamamoto, H. Shiumizu. "Some considerations on stability of electrical resistance of the TiO₂/SnO₂ ceramic Moisture sensor". *IEEE transactions on components, hybrids and manufacturing technology.* Vol. 5. 1985. pp. 238-241.
23. W. J. Moon, J. H. Yu. "Selective Gas detection of SnO₂-TiO₂ Gas sensors" *J. Electroceramics.* Vol. 13. 2004. pp. 707-713.
24. S. Arakawa, K. Mogi, K. Kikuta, T. Yogo. "Gas-sensing properties of spinodally decomposed (Ti, Sn)O₂ thin films" *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 82. 1999. pp. 225-228.
25. P. R. Bueno, M. R. Cassia-Santos, E. R. Leite. "Low-voltage varistor based on (Sn,Ti)O₂ ceramics" *J. Eur. Ceram. Soc.,* Vol. 23. 2002. pp. 887-896.
26. C. Ararat, J. A. Varela, J. E. Rodríguez. "Efecto del método de síntesis sobre la sinterabilidad de los polvos cerámicos de (Sn,Ti)O₂". *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* Vol. 29. 2005. pp. 271- 281.
27. A. A. Mosquera, J. A. Varela, J. E. Rodríguez. "Síntesis de nanopartículas de SnO₂ y su uso en la conformación de varistores". *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* Vol. 39. 2007. pp. 33 - 41.
28. W. Chaisan, R. Yimmirun, S. Ananta, D. P. Cann, "The effects of the spinoidal microstructure on the electrical properties of TiO₂- SnO₂ ceramics". *J. Sol. State Chem.* Vol. 178. 2005. pp. 613- 620.