

Efecto en las características microestructurales y texturales de la impregnación de Ni y Sn sobre nanopartículas de SnO₂

Effect of the Ni and Sn impregnation in the microstructural and textural properties of SnO₂ nanoparticles

Carlos E. Ararat^{*}, Julián D. Urresta^{**}, Gerardo A. Torres^{***},
Jorge E. Rodríguez^{****}, Alfonso E. Ramírez^{§*}

^{*} Grupo de Investigación en Catálisis, Departamento de Química, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia. cararat@unicauca.edu.co ,
[§]aramirez@unicauca.edu.co

^{**} Laboratorio de Investigación en Catálisis y Procesos LICAP, Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia.
julian.urresta@correounivalle.edu.co

^{***} Unidad de Microscopía Electrónica, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia.
gator@unicauca.edu.co

^{****} Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos CYTEMAC, Departamento de Física, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia.
jnpaez@unicauca.edu.co

(Recibido: Agosto 24 de 2010- Aceptado: Octubre 14 de 2011)

Resumen

En este trabajo se estudió la síntesis y la caracterización de SnO₂ y el efecto que tiene el Ni y Sn, al ser incorporados a la estructura del SnO₂ por impregnación. La obtención del SnO₂ se realizó utilizando el método de precipitación controlada y el Sn y el Ni se adicionaron empleando el método de impregnación. Las técnicas TEM, EDX, XRD y área superficial se usaron para caracterizar los sólidos preparados. Se encontró que la impregnación con Ni conlleva a la formación de soluciones sólidas sustitucionales, dentro del rango de dopado empleado (hasta 3% en moles), y segregación sobre la superficie de las partículas de SnO₂, lo que explica los efectos generados sobre las propiedades texturales del SnO₂.

Palabras Clave: Óxido de estaño, Impregnación de Ni y Sn, Soluciones sólidas, Nano partículas.

Abstract

In this work, it was carried out the synthesis and characterization of SnO₂ and determination of the microstructural and textural properties of SnO₂ after Ni and Sn incorporation. The SnO₂ nanoparticles were obtained by precipitation method and the incorporation of the Sn and Ni by impregnation method. The techniques TEM, EDX, XRD and surface area were used to characterize the solids. It was found that the impregnation of Ni leads to formation of substitutional solid solutions which should cause effects on the textural properties.

Keywords: Tin oxide, Ni and Sn impregnation, Solids solution, Nanoparticles

1. Introducción

Los sistemas con base en óxidos se utilizan ampliamente en aplicaciones tecnológicas, particularmente el SnO₂ se emplea en la elaboración de varistores, semiconductores, electrodos transparentes, sensores de gas, paneles solares (Errico, 2007) y entre otras funcionalidades como catalizador heterogéneo en un amplio número de procesos industriales (Centi, 2008; Smith, 1998). Para esta última aplicación, la eficiencia en la reacción química en la cual pueden ser empleados, dependerá tanto de los precursores utilizados como de la forma como sean sintetizados (Perego & Villa, 1997). Para la obtención de SnO₂ se ha reportado el método del precursor polimérico Pechini con el cual se obtuvieron nanoestructuras bidimensionales (Mosquera & Rodríguez, 2008), el método mecanoquímico con el cual se logran partículas con tamaño de cristalito entre 2-48 nm (Billiard Caplovicova, 2009), sol-gel (Kang et al. 2007), por envejecimiento hidrotérmico (He et al., 1999) para lograr un control más adecuado en el tamaño del cristal, suspensión coloidal para la construcción de electrodos de manera homogénea (Chappel & Zaban, 2002) y combustión (Fraigi et al., 2001), entre otros.

Se ha reportado que la incorporación de un segundo elemento afecta las propiedades funcionales del SnO₂, un ejemplo de ello es su capacidad oxidativa, la que se puede aumentar a nivel de actividad y de selectividad (Montenegro et al., 2007). Entre los elementos que frecuentemente se incorporan, para tal fin, se tienen el fósforo, antimonio, vanadio, cromo, molibdeno, manganeso y cobre (Meille, 2006). Estos sistemas se han utilizado para promover la oxidación del monóxido de carbono, dióxido de azufre e hidrocarburos saturados e insaturados, así como de otros compuestos orgánicos (Smith, 1998). Adicionando paladio a los sólidos, estos se pueden utilizar en la oxidación de metano (Sekizawa, et al., 2000) y en procesos de transesterificación de aceites y de dimetil oxalato, donde el óxido de estaño se mezcla con otros óxidos tales como: SiO₂, ZnO, y TiO₂ (Urresta, et al., 2000; Wang, et al., 2004). Otro grupo de sólidos que contienen estaño, y que son de uso industrial, son los sistemas estaño-paladio

(Verdier, et al., 2003), estaño-rutenio (Toba, et al., 1999; Mendes, et al. 2001) estaño-platino, estaño-cobalto (Pouilloux, et al., 2000; Pouilloux, et al., 2001). Estos sistemas muestran una efectiva actividad en reacciones de deshidrogenación, deshidrociclación, craqueo, isomerización e hidrogenación de hidrocarburos y aceites (Kirk & Othmer, 1962). Con relación al dopaje del SnO₂ con níquel, se encuentran reportes de su incorporación por el método de "screen printing" para aumentar su capacidad como sensor de gases (Jain et al., 2006), por medio del método del precursor polimérico para examinar sus propiedades magnéticas, características estructurales y microscópicas (Aragón et al. 2010), por procesos cerámicos convencionales para estudiar su no-linealidad eléctrica (Wang et al., 2003), por sol-gel para aumentar la capacidad fotocatalítica del TiO₂ (Khan & Kim, 2009).

En este trabajo se sintetizó casiterita, SnO₂ tipo rutilo, por el método de precipitación controlada y el material obtenido se utilizó como soporte de especies de Ni, Sn o Sn-Ni y se evaluó el efecto de la impregnación de estas especies sobre la estructura del SnO₂.

2. Parte experimental

2.1 Síntesis de SnO₂

La casiterita se obtuvo por el método de precipitación controlada (MPC) empleando SnCl₂·2H₂O (98%, Mallinckrodt) como precursor, siguiendo el proceso reportado previamente (Ararat, et al., 2007). El precursor de estaño se disolvió en agua desionizada, sometiendo el sistema a agitación magnética durante 15 minutos y en reposo durante 24h. Posteriormente se adicionó NH₄OH (26-30%, Mallinckrodt) a la solución, suministrado mediante un dosificador automático (Dosimat 685 Metrohm, Suiza) a una velocidad de 25 µL/s, hasta que ella alcanzó un valor de pH de 6.25. El precipitado que se formó en el seno de la solución se filtró a gravedad y se vuelve a re-dispersar en una solución 0,05 M de dietilamina para eliminar los iones cloruro; este proceso se repitió cuatro veces hasta que la

solución del lavado no genera un precipitado blanco al adicionar nitrato de plata amoniacal. El sólido húmedo, que se obtuvo al final de este proceso, se secó en una estufa a 70 °C durante 12 horas.

2.2 Impregnación de Sn y Ni

La introducción de Ni y Sn sobre el óxido de estaño se realizó por el método de impregnación. Para ello, se adicionó a 1.0g del polvo cerámico sintetizado en suspensión con 10mL de agua desionizada, los volúmenes correspondientes de soluciones 0,1M de diferentes los precursores, SnCl₂·2H₂O (98%, Mallinckrodt) y NiCl₂·6H₂O (98%, Merck), según los porcentajes requeridos del metal. Luego, en agitación magnética constante y a una temperatura de 70°C hasta la eliminación del solvente. El sólido se secó a 100°C por 24 horas y después se calcinó a 400°C en un horno circular RACK SICO TEMP MOD, bajo un flujo de aire de 10L/h y una rampa de calentamiento de 4°C/min, partiendo de 25°C y llevando la muestra a 110°C (1 hora) y a 450°C (8 horas). En la Tabla 1 se indican los sistemas preparados.

Tabla 1. Sólidos preparados y sus respectivos porcentajes de Ni y Sn

Sólido	Ni,%p/p	Sn,%p/p
SnO ₂		
Ni 2% / SnO ₂	2	
Ni 3% / SnO ₂	3	
Sn 2% / SnO ₂		2
Sn 3% / SnO ₂		3
Sn 2% - Ni 0.5% / SnO ₂	0.5	2

2.3 Caracterización de los sólidos

Para determinar las fases cristalinas presentes en los sólidos sintetizados se utilizó Difracción de Rayos X (XRD), utilizando para ello el Difractómetro RIGAKU 2200 con fuente de Cu (CuK = 1.54056 Å) a un paso de 0.02 grados y un tiempo fijo de 0.3 segundos, barriendo el rango 20

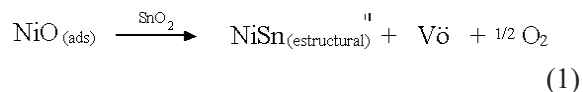
y 80°. Para calcular los parámetros de red, a partir de los datos obtenidos de la difracción, se utilizó el software libre Full-Prof. Para determinar el área superficial de los sólidos se usó un Micromeritics ASAP 2010; el parámetro se calculó por el método BET a partir de las isothermas de adsorción desorción de N₂ a 77K. El tamaño y la morfología de las partículas impregnadas se determinaron utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), marca TOPCON Sm-300, y un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) Jeol JEM 1200EX; para el análisis de dispersión de rayos X (EDX) se utilizó la microsonda EDX PGT, PRISM-digital spectrometer.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los sólidos

Los resultados del análisis por difracción de rayos X de los sistemas obtenidos mostraron que la principal fase cristalina corresponde al SnO₂ (casiterita PDF 41-1445), con una estructura tetragonal tipo rutilo (figura 1). Además, debido a la poca cantidad de los dopantes, Ni y Sn, se puede observar que su detección por XRD es imperceptible con relación al soporte, figura 1(a). Sin embargo, se observa un leve desplazamiento de los picos de difracción del SnO₂ al impregnar el soporte con níquel, más evidente en el pico (100) (figura 1(b)), comportamiento que se realiza al aumentar el porcentaje másico del dopante.

El evidente desplazamiento de los picos de difracción, figura 1(b), indica que el Ni²⁺ se podría introducir en la estructura del SnO₂, sustituyendo al Sn⁺⁴ y generando vacancias de oxígeno para restablecer el balance de carga local, dando origen a soluciones sólidas sustitucionales. Esto se puede representar a través de la reacción indicada en la Ec. (1):



Al realizar el cálculo de los parámetros de red de algunos de los sistemas (Tabla 2) se puede observar que el volumen de la celda, para los sistemas que contienen níquel, decrece ligeramente en comparación con el volumen de

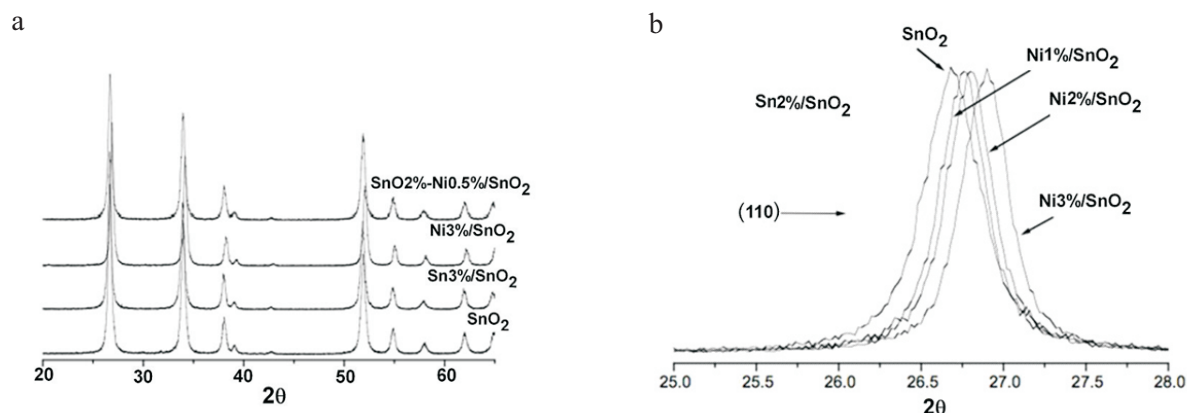


Figura 1. Difractogramas correspondientes a los sistemas de interés (a) y los perfiles del pico (100) para diferentes concentraciones de Ni (b)

Tabla 2. Parámetros de red calculados para los sistemas analizados

Sistema	Parámetros de red			
	a (Å)	c (Å)	a/c	Vcelda (Å ³)
SnO ₂	4.7213	3.1801	1.4846	70.888
Sn3% / SnO ₂	4.7040	3.1749	1.4816	70.253
Ni3% / SnO ₂	4.6834	3.1655	1.4795	69.432
Sn2%Ni0.5% / Sn ₂ O	4.7144	3.1744	1.4830	70.551

celda calculado para el SnO₂; para los sistemas impregnados con Sn, sus parámetros de red no sufren modificaciones apreciables.

Estos resultados son de gran interés debido a la controversia que existe en la literatura especializada con relación a lo que ocurre cuando partículas de SnO₂ son dopadas con Ni²⁺. Aragón et. al., 2010, doparon SnO₂ con Ni (hasta un 10% en moles) para estudiar su comportamiento magnético. Concluyendo que solo se producían soluciones sólidas para contenidos de níquel por debajo ~ 1% en moles, sin desplazamiento apreciable de los picos de difracción en los difractogramas correspondientes a estas muestras. Aragón et. al., 2010 justificaron la conformación de soluciones sólidas, para los contenidos de Ni²⁺

indicados, por el incremento que observaron del ancho de los picos, a la altura media del mismo (FWHM por sus siglas en inglés), con el aumento del contenido de níquel. Para mayores contenidos de níquel, proponen que el ión se segregaría en la superficie de las partículas, ocupando sitios intersticiales. Utilizando espectroscopia Raman, verificaron la ocurrencia de estas soluciones sólidas para concentraciones de Ni²⁺ menores al 1%.

Por otro lado, Jain et. al. (2006), estudiaron el dopado de películas gruesas de SnO₂ con níquel, para sensores de gases, y observaron que la componente en menor concentración, el Ni²⁺, se segregaba sobre la superficie del SnO₂, aún para muestras con 30% en moles de níquel.

Considerando los resultados de este trabajo, el desplazamiento de los picos de difracción, figura 1(b), evidencia la formación de soluciones sólidas pero no excluye que, además, se segregue parte de los iones Ni^{2+} sobre la superficie de las partículas de SnO_2 .

Además, la presencia de estos dopantes puede ocasionar alteraciones en las propiedades texturales del SnO_2 . Según las isotermas de adsorción - desorción de N_2 , figura 2, los sistemas presentaron curvas características tipo V , según la clasificación IUPAC, indicando que la interacción con el adsorbente es débil.

Por otro lado, la aparición de histéresis a P/P_0 0,8 indica la presencia de poros mayores que los microporos. Los sistemas con Ni, Sn y Ni-Sn, estudiados en este trabajo, presentaron en estas

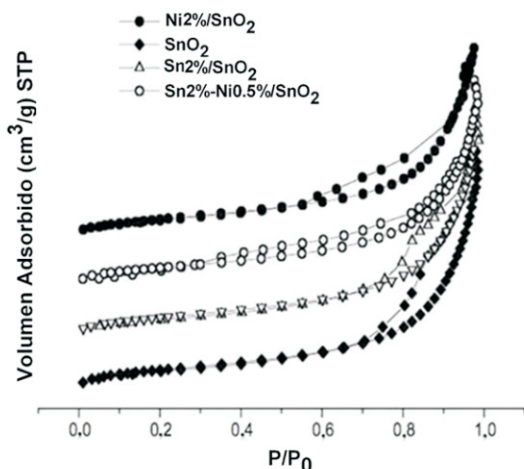


Figura 2. Isotermas de adsorción - desorción de N_2 a 77K para los sistemas estudiados

curvas una histéresis tipo H_3 lo que indica que el sólido presenta poros de placa paralelas “*slit-shaped*” (Rouquerol et al., 1999).

Para el SnO_2 su distribución de volumen de poro fue cercano a los $0.067 \text{ cm}^3/\text{g}$ presentando un diámetro de 139 \AA . Igualmente, se puede observar que la impregnación del SnO_2 con Ni o Sn, aunque no ocasiona grandes cambios en su área superficial, produce variaciones en el volumen y el diámetro de poro. La Tabla 3 resume las principales características texturales de los sólidos.

Los cambios en la porosidad en estos sistemas, al impregnar con Ni o Sn, son confirmados por la Figura 3 donde se observa disminución del volumen de poro y ensanchamiento en la distribución del tamaño de poro.

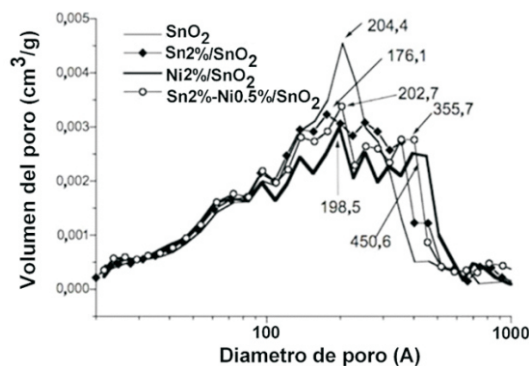


Figura 3. Distribución de tamaño de poro para algunos de los sistemas estudiados

Tabla 3. Propiedades texturales de los sistemas

Sistema	Area S_{BET} m^2/g	V de poro BJH, cm^3/g	Diámetro de poro, (\AA)
SnO_2	20.1	0.066361	139.19
$Sn2\% / SnO_2$	20.2	0.067168	141.92
$Ni2\% / SnO_2$	18.9	0.055388	119.09
$Sn2\%Ni0.5\% / Sn_2O$	19.5	0.060626	129.73

Se destaca la diferencia que presentaron los sistemas Sn2%/SnO₂ y Sn2%Ni0.5%/SnO₂, lo que pone en evidencia el efecto que tiene la presencia del níquel en el sistema sobre la distribución del tamaño de poro, a pesar de estar en poca cantidad.

Las micrografías obtenidas de los sistemas de interés, Figura 4, muestran aglomeración de las partículas primarias. Para los sistemas impregnados con estaño, Figura 4(a), es evidente una mayor aglomeración, con respecto al material de partida (SnO₂), así como una forma irregular de las partículas. Algo similar ocurre con los sistemas que contienen níquel, Figura 4(b). Para el sistema Sn2%-Ni0.5%/SnO₂, Figura 4(c), se observa un grado menor de aglomeración y una distribución de tamaño de partícula más heterogéneo.

El análisis realizado con la microsonda (EDX), Figura 5, muestra la presencia de Ni en los materiales ubicado, preferencialmente, en la superficie de los aglomerados, resultado que verificaría la segregación de Ni²⁺ en estos lugares además de su incorporación en la red del SnO₂, para sustituir el Sn⁴⁺, y conformar las soluciones sólidas que se evidenciaron con los resultados de DRX (Figura 1(b)).

Con base en los resultados obtenidos, a continuación se propone un modelo para justificar la formación de una gran cantidad de aglomerados en el sistema impregnado con Sn (Figura 6).

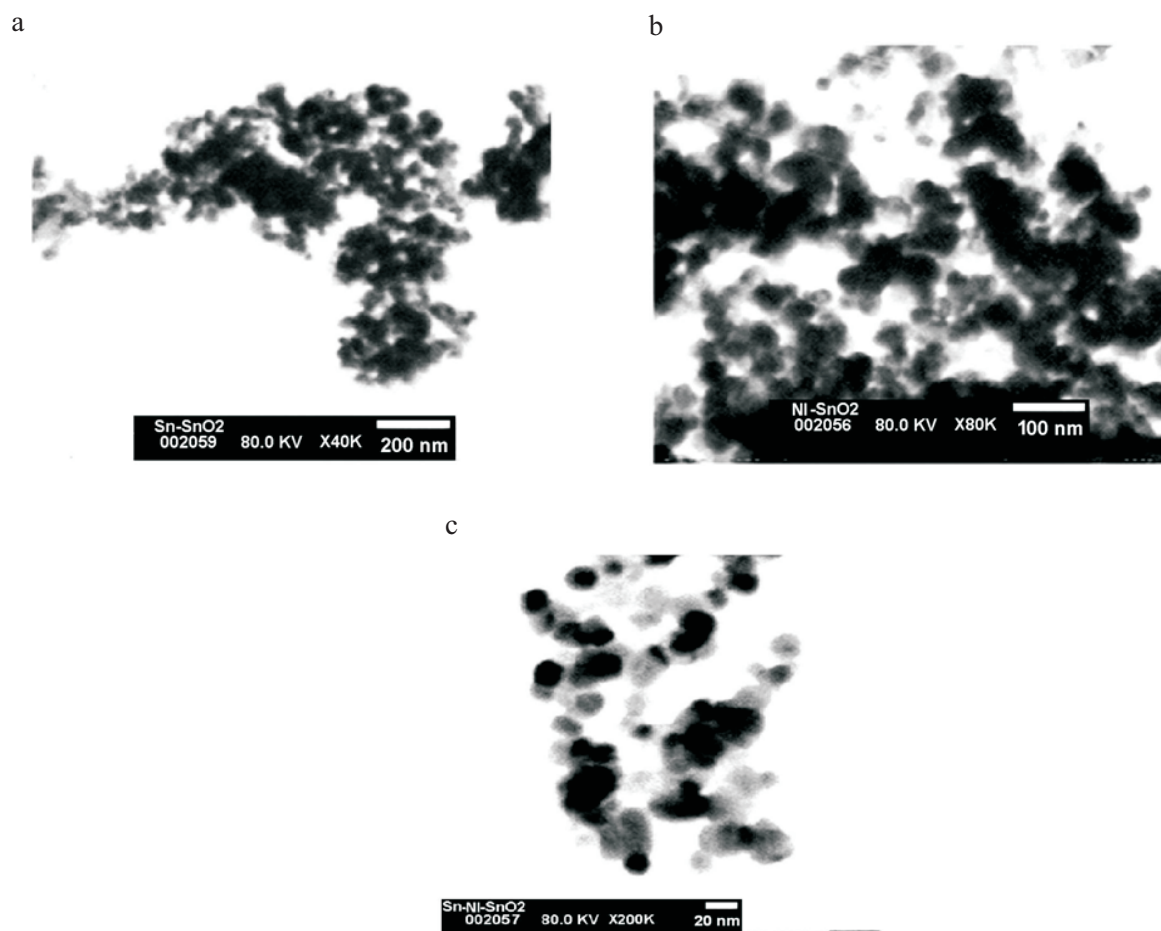


Figura 4. Fotomicrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión correspondientes a los sistemas. a) Sn 2%/SnO₂, b) Ni 2%/SnO₂, c) Sn 2%-Ni0,5%/SnO₂

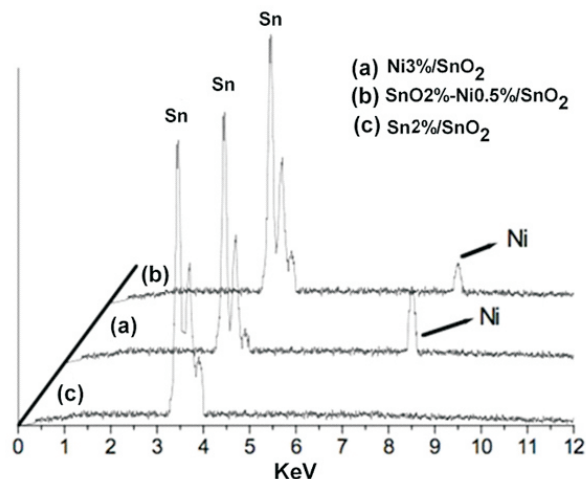


Figura 5. Análisis con microsonda (EDX) a los sistemas con base en estaño.

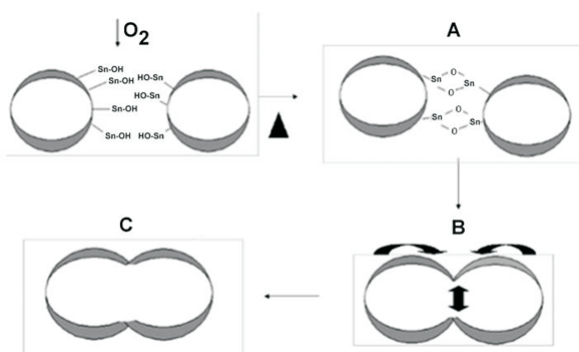


Figura 6. Modelo propuesto para justificar la formación de cuellos entre las partículas de los sistemas estudiados

La presencia del Sn superficial favorecería una fuerte interacción entre las partículas durante el proceso de calcinación del sistema ya que la presencia de grupos funcionales Sn-OH, en la superficie de las mismas, y la del O₂ del aire favorecerían la formación de enlaces del tipo Sn-O-Sn, Figura 6A. Por otro lado, dada la alta difusión superficial, a bajas temperaturas, que se presenta en el SnO₂ favorecería la formación de cuellos entre las partículas, Figura 6B, y por lo tanto la formación de agregados, Figura 6C, como los que se observan en la micrografía de la figura 4(a), que afectan las características texturales de los sólidos sintetizados (ver Tabla 3).

Por otro lado, para el caso del material impregnado Ni-SnO₂, la presencia del Ni en el sistema, y la sustitución del Sn⁺⁴ por el Ni⁺² tal como se indicó en la ecuación (1), se generan vacancias de oxígeno en la estructura para compensar el desbalance de carga generada por la diferencia del estado de oxidación de los cationes involucrados, lo que ocasiona un aumento en el transporte de masa, a nivel superficial, y por lo tanto en el grado de coalescencia de las partículas (aumento en el tamaño de los cuellos entre partículas) tal como se indica en la figura 6C y que se evidencia en la figura 4(b).

4. Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron, por rutas químicas, SnO₂, SnO₂-Sn y SnO₂-Ni. La adición del Ni²⁺ generó, principalmente, soluciones sólidas con el SnO₂, debido a la sustitución del Sn⁺⁴ por el Ni⁺², y otro porcentaje del ión se segregó sobre la superficie de los aglomerados. La incorporación del Sn y el Ni, a las nanopartículas de SnO₂, ocasionó efectos en las propiedades texturales del SnO₂, lo que afectaría la funcionalidad superficial de estos sólidos, así como ocurre con su comportamiento magnético (Aragón et. al., 2010) y el sensado de gases (Jain et. al., 2006).

Específicamente, la adición de Sn o Ni al SnO₂, utilizando el método de impregnación, favoreció la conformación agregados que afectan la porosidad y el área superficial de los sistemas conformados. Hay que estudiar más cuidadosamente el sistema que contiene tanto Sn como Ni, Sn-Ni/SnO₂, para justificar por qué en él no se favorece la agregación como sí sucede en los sistemas individuales, Sn-SnO₂ y Ni-SnO₂.

5. Agradecimientos

Agradecimientos a COLCIENCIAS proyecto 1103-14-17900 y a la Vicerrectora de Investigaciones (VRI) de la Universidad del Cauca por la financiación económica de este proyecto. Agradecimiento especial al proyecto PROALERTA CyTED por la financiación de la pasantía del Sr. Carlos Ararat al LIEC Araraquara-Brasil.

6. Referencias bibliográficas

- Aragón, F.H., Coaquira, J.A.H., Hidalgo, P., Brito, S.L.M., Gouvêa, D., & Castro, R.H.R. (2010). Experimental study of the structural, microscopy and magnetic properties of Ni-doped SnO₂ nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids* 356, 29602964
- Ararat, C.E., Mosquera, A.A., Castro, M.S., Parra, R., & Rodríguez-Páez, J.E. (2007). Synthesis of SnO₂ nanoparticles through the Controlled Precipitation Route. *Materials Chemistry and Physics* 101, 433-440.
- Billiard, P., & Caplovicova, M. (2009). Synthesis of nanocrystalline SnO₂ powder from SnCl₄ by mechanochemical processing. *Powder Technology* 191 (3), 235-239.
- Centi, G., & Perathoner, S. (2008). Catalysis, a driver for sustainability and societal challenges. *Catalysis Today* 138, 6976.
- Chappel, S., & Zaban, A. (2002). Nanoporous SnO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells: Improved cell performance by the synthesis of 18 nm SnO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 71 (2) 141-152.
- Errico, L.A., (2007). Study of the semiconductors SnO and SnO₂. *Condensed Matter*. 389, (1), 140-144.
- Fraigi, L.B., Lamas, D.G., & Walsoe de Reça, N.E. (2001). Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO₂ powders. *Materials Letters* 47 (4-5), 262-266.
- He Y., Li, Y., Yu, J., & Qian, Y. (1999). Chemical control synthesis of nanocrystalline SnO₂ by hydrothermal reaction. *Materials Letters* 40 (1), 23-26.
- Kang, S.-Z., Yang, Y., & Mu, J. (2007) Solvothermal synthesis of SnO₂ nanoparticles by oxidations of Sn⁺² ions at the water-oil interface. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 298 (3), 280-283.
- Khan, R., & Kim, T-J. (2009). Preparation and application of visible-light-responsive Ni-doped and SnO₂-coupled TiO₂ nanocomposite photocatalysts *Journal of Hazardous Materials* 163 (2-3), 11791184
- Kirk, R., & Othmer, D. (1962). *Enciclopedia de Tecnología Química*. México: Unión Tipográfica Editorial Hispano América.
- Jain, K., Pant, R.P., & Lakshmikumar, S.T. (2006). Effect of Ni doping on thick film SnO₂ gas sensor. *Sensors and Actuators B* 113, 823829
- Meille, V. (2006). Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Applied Catalysis A: General*, 315, 1-17.
- Mendes, M., Santos, O.A., & Silva, A.M. (2001). Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A: General* 217, 253-262.
- Montenegro, A., Ponce, M., Castro, M.S., & Rodríguez-Páez, J.E. (2007). SnO₂-BiO₃ and SnO₂-SbO₃ gas sensors obtained by soft chemical method. *Journal European of Ceramic Society* 27, 4143-4146.
- Mosquera, A., & Rodríguez, J.E. (2008). Obtención de nanoestructuras bidimensionales de SnO₂ utilizando el método de pechini: Estudio de la conformación de la resina. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 47 (5), 278-286.
- Perego, C., & Villa, P. (1997). Catalyst preparation methods. *Catalysis Today* 34, 281-305.
- Pouilloux, Y., Autin, F., & Barrault, J. (2000). Selective hydrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols relationships between catalytic proprieties and composition of cobalt-tin catalysts. *Catalysis Today* 63, 87-100.
- Pouilloux, Y., Barrault, J., & De Oliveira, K. (2001). Selective Hydrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols in the presence of cobalt-tin catalysts over zinc oxide catalysts. *Journal of Catalysis* 204, 230-237.
-

Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic Press.

Sekizawa, K., Widjaja, H., Maeda, S., Ozawa, Y., & Eguchi, K. (2000). Low Temperature of methane over Pd/SnO₂ catalyst. *Applied Catalysis A: General* 200, 211-217.

Smith, P.J. (1998). *Chemistry of Tin*. 2a. Ed. Great Britain: Blackie Academic & Professional Chapman & Hall.

Toba, M., Tanaka, Sh., Niwa, I., Mizukami, F., Koppány, Z., Gucci, L., Cheah, K-Y., & Tang. Th-S. (1999). Synthesis of alcohols and diols by hydrogenation of carboxylic acids and esters over Ru-Sn-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 189, 243-250.

Urresta, J., Ramírez, A., Martínez, C., & Vargas, L. (2000). Transesterificación del aceite de palma utilizando catalizadores soportados a base de Sn y Ni. *Palmas* 21, 376.

Verdier, S., Didillon, B., Morin, S., & Jumas, J.C. (2003). Pd-Sn/Al₂O₃ Catalyst from colloidal oxide synthesis. *Journal of Catalysis*, 218, 280-287.

Wang, J. F., Chen, H. C., Wang, W. X., Su, W. B., & Zang, G. Z. (2003) Electrical nonlinearity of (Ni, Ta) doped SnO₂ varistors. *Materials Science and Engineering B* 99, 465-469.

Wang, S., Ma, X., & Yang, X. (2004). Transesterification of Dimethyl Oxalate with Phenol under SnO₂ / SiO₂ Catalysts. *Industrial Engineering Chemical Research*, 4027-4030.