

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

Facultad de Ciencias

Escuela Profesional de Química



Tesis para optar el Título Profesional de:

Licenciado en Química

Titulada:

**Desarrollo de sensores basados en óxido de hierro
dopados con plata para la detección de H₂S en fase gas**

Presentada por:

Aguilar Candia Yennyfert Mercedes

Asesor:

Doctor Gino Picasso Escobar

LIMA-PERÚ

2010

TABLA DE CONTENIDOS

TABLA DE CONTENIDOS	3
RESUMEN	5
AGRADECIMIENTOS	5
I. INTRODUCCION	8
I.1. Importancia medio ambiental	8
I.2 Sensores basados en semiconductores	10
I.3 Importancia del óxido de Fe como sensor de gas	11
II. FUNDAMENTO TEORICO	13
II.1 Materiales Semiconductores	13
II.2 Propiedades del óxido de hierro	16
II.2.1 Estructura cristalina de la hematita	17
II.2.2 Área superficial	19
II.2.3 Propiedades semiconductoras de la hematita	20
II.3 Fundamentos de la síntesis de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	21
A) Condensación	22
B) Pasos de formación del solido	24
II. 4 Sensor conductimétrico de gas	25
II.4.1 Descripción de los Modelos de Detección	26
A) Formación de la barrera de Schottky	26
B) Conductividad entre granos de oxido	28
II.4.2 Efecto del dopaje en el óxido semiconductor	30
A) Sensibilización química (“spill-over”)	31
B) Sensibilización electrónica:	31

II.5 Rendimiento de un sensor	31
III. PARTE EXPERIMENTAL	34
III.1 Preparación de nanopartículas de α -Fe ₂ O ₃ /Ag mediante el método de coprecipitación	34
III.2 Preparación de los sensores	36
III.3 Métodos de Caracterización de los Oxidos	39
III.3.1 Difracción de rayos X (XRD)	39
III.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	40
III.3.3 Análisis por Microscopía de luz blanca	41
III.3.4 Determinación de plata por Absorción Atómica	41
III.3.5 Adsorción-desorción de N ₂ (técnica BET)	42
III.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	42
III.4 Descripción del sistema experimental para la medida de voltaje de los sensores	43
IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES	49
IV. 1 Formación de la hematita	49
IV.2 Difracción de Rayos X (XRD)	53
IV.3 Microscopía de Transmisión Electrónica	57
IV.4 Microscopía de luz blanca	60
IV.5 Análisis por Absorción Atómica para verificar la presencia de la plata	61
IV.5 Adsorción-desorción de N ₂ (técnica BET)	62
IV.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	64
IV.7 Ensayos del Sensor	65
V. CONCLUSIONES	76
VI. BIBLIOGRAFIA	77

RESUMEN

En el presente trabajo se muestra la preparación de sensores basados en nanopartículas de óxido de Fe dopados con Ag mediante el método de la coprecipitación para la detección de H₂S en fase gas. Con este fin, se han preparado nanopartículas de óxido de hierro en fase alfa hematita, α -Fe₂O₃, dopadas con Ag con un valor nominal de 0.5%, 1%, 3% y 5% (porcentaje en masa, gramos de Ag /gramos de óxido de hierro) y sin dopar partiendo de sales de nitrato de hierro, Fe(NO₃)₃·9H₂O. Además, con fines de comparación se preparó un sensor sin dopar partiendo de una sal de cloruro de hierro, FeCl₃·6 H₂O. En calidad de soporte de sensor se utilizó como sustrato alúmina, sobre la cual fue adherida las nanopartículas mediante una resina ligante, fomvar (polivinilo formal).

Los difractogramas de difracción de rayos X (XRD) revelaron la presencia mayoritaria de la fase α -hematita en todos los sensores preparados a partir de sal precursora de nitrato. El tamaño promedio de las nanopartículas, determinado mediante micrografías de microscopia de transmisión electrónica (TEM) se encuentra entre 30 y 50 nm con presencia de aglomeraciones de diversos tamaños. Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ (método BET) muestran que las superficies de los óxidos de hierro presentan superficies mesoporosas, además que los óxidos dopados disminuyeron su área con la presencia de la plata. La cantidad de plata introducida en los óxidos, determinada mediante análisis absorción atómica mostró buena correspondencia con los valores nominales. Además, los resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM) demostraron la diferente morfología que presentaron los óxidos preparados con diferentes sales. Las micrografías de luz blanca permitieron cuantificar el espesor de recubrimiento obtenido de la capa de óxido a través de una vista de perfil, el cual fue de un valor aproximado de 35 μ m.

Para los ensayos con los sensores se ha utilizado sulfuro de hidrógeno estándar (H₂S estandarizado, AIRGAS, 99.02 ppm) como gas de ensayo para su detección; se observó que las películas dopadas con plata presentaron mayor sensibilidad que las

no dopadas, revelando la naturaleza catalítica de la plata en el sensor como promotor de la sensibilidad. Para encontrar las condiciones óptimas de trabajo y comportamiento de los sensores (temperatura y concentración), se trabajó en el intervalo de temperaturas de 160 °C a 400 °C y en el intervalo de concentraciones de 30 a 90 ppm. El sensor de óxido de Fe dopado con 0,5 % de Ag presentó la mayor sensibilidad a una temperatura de 159 °C, con una concentración de 90 ppm.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación ha sido realizado en el Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica (R2-409) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Las personas que cito a continuación han ayudado, en algún modo, a que este trabajo llegase a su fin. A ellas va todo mi agradecimiento.

- Mis padres Jesús y Mercedes que siempre han estado cerca de mi apoyándome y dándome ánimos en todo momento.
- Mi director de tesis, Dr. Gino Picasso Escobar; su constancia, su fe en mis posibilidades y su acertada labor de dirección han hecho posible este trabajo.
- Al Dr. Hugo Alarcón Cavero y Dr. Adolfo La Rosa Toro; por sus acertadas recomendaciones para la realización de este trabajo.
- Al Dr. Alcides López por la realización de las medidas de Microscopia de Transmisión Electrónica y Microscopia de Luz Blanca.
- Al Mg. Clemente Luyo, por la realización de las medidas de Microscopia de Barrido Electrónico.
- Al Lic. Christian Jacinto Hernández., por la realización de las medidas de absorción atómica.
- Al Bach. Robert Paria Sena, su experiencia y ayuda en el manejo del Equipo de sensores ha sido inestimable.
- A Amed Zamora y Ricardo Saavedra por ser tan cordiales y serviciales, fueron de gran ayuda en la realización de esta tesis.

I. INTRODUCCION

I.1. Importancia medio ambiental:

La revolución científica y tecnológica sin precedentes en el siglo XX ha llevado consigo un cambio enorme de hábitos sociales y la creación de necesidades antes desconocidas. Una de estas necesidades, desarrollada principalmente a finales del siglo y con un peso cada vez más importante en nuestra sociedad, hace referencia a la preocupación por el medio ambiente, ya que los procesos industriales que se llevan a cabo para la sostenibilidad de nuestra sociedad y los residuos que éstos generan, producen deterioro ambiental. Dentro de esta preocupación por el medio ambiente se incluye el incremento de gases nocivos en la atmósfera, los cuales pueden producir efectos nocivos sobre el hombre, animales, vegetación o materiales, es decir contaminación ambiental. ⁽¹⁾

El problema de la contaminación atmosférica puede ser esquematizado como un sistema con tres componentes básicos:



Figura 1. Esquema del sistema de contaminación atmosférica⁽¹⁾.

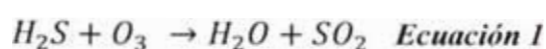
La contaminación atmosférica es un fenómeno característico de los grandes centros urbanos y de las áreas industrializadas, sin embargo, es un problema global ya que, al final, los contaminantes se dispersan en la totalidad de la atmósfera.

El origen de la contaminación atmosférica está en las fuentes de emisión. Entre las más importantes se pueden mencionar a ⁽²⁾: medios de transporte, procesos industriales, generación de energía eléctrica, incineración de residuos, combustión industrial y doméstica.

Uno de los compuestos contaminantes son los compuestos de azufre; uno de ellos en particular, el sulfuro de hidrógeno. Este gas puede ser producido por fuentes

naturales debido a la descomposición de la materia orgánica como son; los pantanos y erupciones volcánicas; o también por fuentes artificiales industriales tales como: las plantas de agua residuales, hornos de coquización y fabricación de acero; y además del procesado Kraft del papel.

El H₂S emitido se oxida rápidamente a SO₂, de hecho, de todas la moléculas de SO₂ presentes en el aire en un momento determinado, hasta un 80%, son inicialmente emitidas bajo forma de H₂S y luego transformadas en SO₂. Esta oxidación del H₂S puede ocurrir por el oxígeno atómico, molecular y por el ozono. La reacción con el ozono es:



Esta reacción es muy lenta en fase gaseosa, pero puede ser mucho más rápida en la superficie de las partículas presentes en el aire. La vida media de una molécula de H₂S antes de transformarse en SO₂ puede ser del orden de algunas horas.

En la actualidad la búsqueda de nuevos materiales que puedan servir como sensores de gases para detectar estos gases nocivos constituye uno de los principales intereses. Los sectores industriales en los cuales se han implementado los sensores de gas se pueden apreciar en la tabla 1 ⁽³⁾:

Tabla 1. Aplicaciones industriales más habituales de los sensores de gases ⁽³⁾

CAMPO	APLICACIÓN
Automóvil	Control de calidad del aire en coches, emisiones, etc.
Aeroespacial	Control de calidad del aire en cabinas, emisiones, etc.
Agricultura	Control de pesticidas y fertilizantes.
Seguridad	Detección de incendios, de humo, etc.
Medioambiental	Detección de la polución en el aire.
Alimentación	Olores y sabores en comidas y bebidas, etc.
Control industrial	Control de procesos: petroquímicos, calidad de agua, etc.

Actualmente una parte de las investigaciones en esta área se orienta a conocer los límites de concentración permisibles de los diferentes gases que pueden ser nocivos a nuestra salud, otra parte se dirige a la búsqueda de materiales que puedan detectar y eliminar estos gases. En esta última parte se investiga no sólo los materiales adecuados que pueden funcionar como sensor de gas sino también en tratar de que

éstos sean lo más económicos posibles para, por ejemplo, poderlos instalar en cualquier hogar.

1.2 Sensores basados en semiconductores:

Uno de los materiales utilizados con mayor difusión para crear estos dispositivos fueron los óxidos semiconductores ^{(4), (5)}. A estos sensores de gas basados en óxidos semiconductores se les llaman sensores electroquímicos. Estos son una opción interesante ya que son de bajo costo y consumen poca energía a comparación de los sensores espectroscópicos y ópticos los cuales son muy precisos, sofisticados y requiere de un técnico con larga experiencia para trabajar con el equipo y así obtener buenos resultados.

Los sensores electroquímicos son el mayor grupo de sensores químicos, y ellos pueden ser divididos de acorde a la medida en: potenciómetro (medida del voltaje), amperímetro (medida de corriente) y conductimétrico (medida de conductividad), actualmente este el grupo más investigado de sensores de gas ⁽⁶⁾

El sensor electroquímico conductimétrico tiene como componentes **un sustrato** (donde el receptor es soportado), **electrodos interdigitados** (para la medida del cambio de conductividad), **un calentador** (para que la temperatura óptima pueda ser alcanzada) y **el elemento sensor** (el semiconductor responsable de la señal).

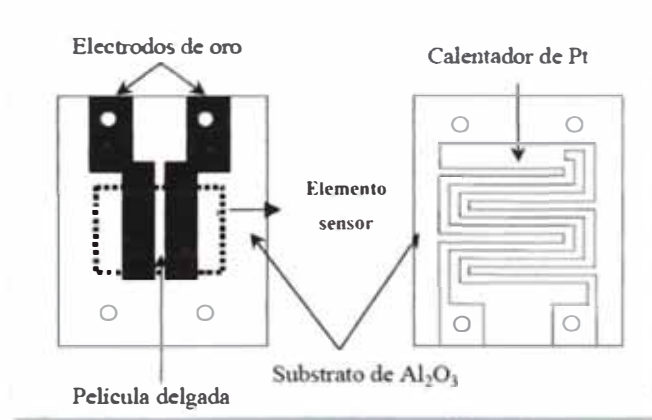


Figura 2: Esquema de las partes de un sensor de gas de óxido semiconductor resistivo ⁽⁷⁾

I.3 Importancia del óxido de Fe como sensor de gas:

Uno de los materiales semiconductores más estudiados actualmente para este tipo de sensor de gas electroquímico es el óxido de hierro Fe_2O_3 en su fase α -hematita, ya que este material posee propiedades conductoras y magnéticas, por las cuales ha recibido gran aplicación científica y tecnológica como catalizador, intercambiador iónico y como material aditivo en baterías iónicas de litio ^{(8), (9)}. Adicionalmente, es un material semiconductor tipo-n de bajo costo y que posee una gran capacidad de detección de gases como metano, propano, butano, ⁽¹⁰⁾, hidrógeno, amoníaco, etanol ⁽¹¹⁾ y sulfuro de hidrógeno ⁽¹²⁾.

Su aplicación como sensor de gas en estado sólido es reciente ⁽¹³⁾. Las condiciones de trabajo en las que opera el óxido como por ejemplo, las altas temperaturas de operación y su baja sensibilidad, han limitado su uso comercial como sensor.

El estudio de un gran número de óxidos semiconductores incluyendo al óxido de hierro, permitió concluir que la respuesta eléctrica de éstos a la presencia de trazas de gases reactivos en aire es un fenómeno común que no tiene carácter selectivo. En este sentido, nuevas propuestas han sido desarrolladas para lograr la necesaria selectividad de los materiales ya existentes ⁽¹⁾ como por ejemplo: i) Desarrollo de nuevas tecnologías que permitan obtener los materiales ya estudiados con mejores propiedades acorde con las necesidades sensoriales. ii) Estudio del efecto de la variación de la composición química superficial sobre el funcionamiento del sensor.

Los óxidos dopados con algún componente activo son muy interesantes pues pueden beneficiarse de las mejores propiedades sensoriales de sus componentes puros.

Últimamente, algunas investigaciones han mostrado que el dopaje con algunos metales nobles como Au, Pt, Pd mejora las propiedades sensoras del óxido de Fe por la influencia cooperativa del metal dopante con la α -hematita por efectos químicos y electrónicos (ello se refleja en una mejora de la sensibilidad obtenida y reducción de las temperaturas de operación) ⁽¹⁴⁾. El óxido de Fe ha sido frecuentemente usado para

la detección de algunos gases de naturaleza orgánica como etanol, acetona, metanol⁽¹³⁾, y dopado con metales nobles como Au, Pd, ha resultado ser muy efectivo potenciando mejorar las propiedades sensoras⁽¹⁵⁾.

Esta Tesis persigue modificar las propiedades químicas y electrónicas del óxido de hierro mediante su dopaje con Ag formando nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ por coprecipitación, para su uso como sensor de H_2S en fase gas.

II. FUNDAMENTO TEORICO:

II.I Materiales Semiconductores:

El mecanismo de conducción en semiconductores se describe según la teoría del **modelo de bandas de energía**, que es una extensión mecánico-estadística del modelo atómico propuesto por Bohr en 1913. Cuando esta teoría se extiende a un cristal (un conjunto de átomos), los electrones están sometidos no sólo al campo eléctrico creado por su propio núcleo, sino también a los campos eléctricos creados por todos los átomos de su alrededor. Cada material sólido tiene su estructura de bandas de energía característica. Los estados electrónicos permitidos en un cristal se dividen en **banda de conducción (E_C)** y **banda de valencia (E_V)**. El salto intermedio de energía recibe el nombre de **banda prohibida** o **salto de banda (E_G)**

(16)

En la figura 3.a se observa que cuando los átomos están alejados (distancia X_1), y por tanto la interacción entre ellos es despreciable, los niveles de energía coinciden con los del átomo aislado. Para distancias interatómicas menores (X_2) la interacción entre los átomos es muy elevada, surgiendo las bandas energéticas. Un esquema simplificado del diagrama de bandas de energía para distintos materiales se muestra en las figura 3.b, c y d. Los materiales semiconductores a 0 K tienen básicamente la misma estructura que los aislantes: una banda de valencia llena separada de una banda de conducción vacía por un salto de banda que no tiene estados permitidos de energía. La diferencia entre un semiconductor y aislante reside esencialmente en el tamaño de esta banda prohibida, que es mucho menor en el primero. El relativo pequeño tamaño de la banda prohibida (band gap) de los materiales semiconductores permite la excitación de electrones de la banda inferior de valencia a la superior de conducción cuando se aplica energía térmica u óptica.

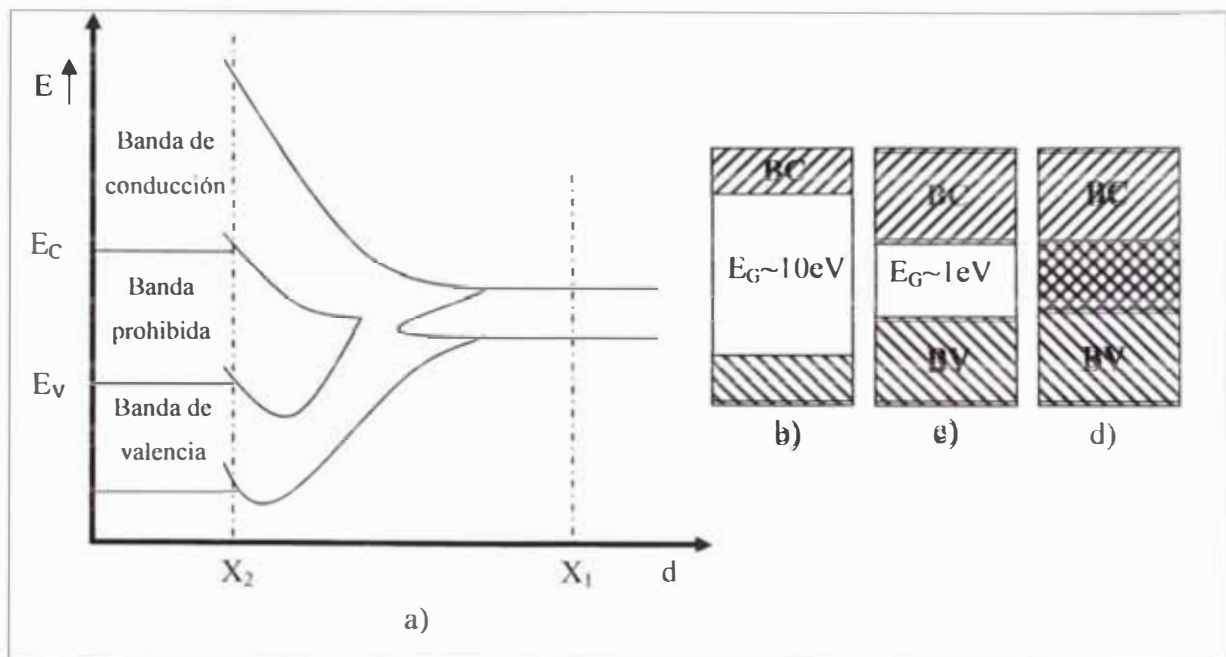


Figura 3. a) Valores de de las bandas de energía en un cristal en función de la distancia interatómica. Diagrama de bandas de energía para: b) aislantes, c) semiconductores y d) conductores. ⁽¹⁶⁾

Hay dos tipos de transportadores de carga en los materiales semiconductores: de electrones y de vacantes, es decir si se aplica un campo eléctrico al cristal habrá un movimiento tanto de electrones como de vacantes. Así, la conductividad σ se puede expresar como ⁽¹⁶⁾:

$$\sigma = qn\mu_n + qp\mu_p \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde n y p son las concentraciones de electrones libres y vacantes, μ_n y μ_p son sus movilidades respectivas y q la carga elemental.

Para describir la distribución de los transportadores de carga en las bandas de energía es importante introducir el concepto de **distribución de Fermi** ⁽¹⁶⁾. La función de Fermi $f(E)$ especifica cuántos de los estados existentes a la energía E estarán ocupados por un electrón, o de forma equivalente $f(F)$ específica, la probabilidad de que un estado permitido de energía E esté ocupado por un electrón. En términos matemáticos, la función de Fermi es tan sólo una función de distribución de probabilidad, y su expresión es

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde: E_F = energía de Fermi o nivel de Fermi

k_B = constante de Boltzmann ($k_B = 8.62 \times 10^{-5}$ eV/K)

T = temperatura (K)

Se observa que cuando $E = E_F$ la probabilidad de que un estado permitido esté ocupado por un electrón es $1/2$.

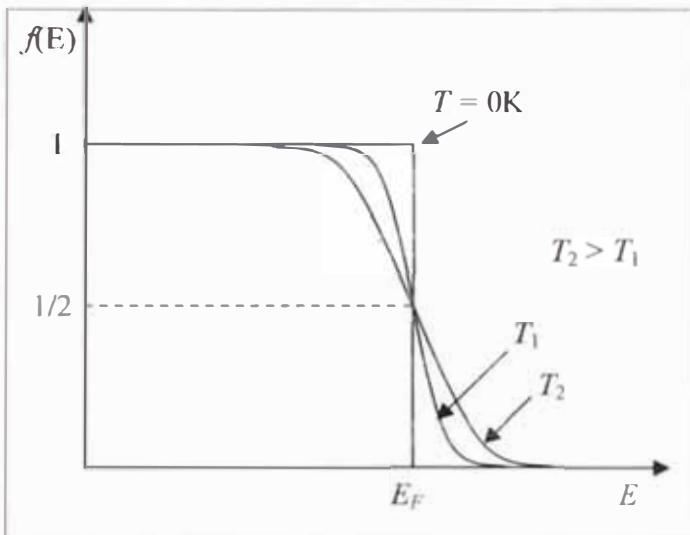


Figura 4: Función de distribución de Fermi.

A 0 K la distribución adopta una forma rectangular (fig.4), esto indica que todos los estados disponibles por encima de E_F están vacíos y los que están por debajo están todos ocupados. A temperaturas superiores a 0 K hay probabilidad de que estados por encima de E_F estén ocupados. Además es una distribución simétrica, es decir, si la probabilidad de que estados por encima de E_F estén llenos es $f(E)$, la probabilidad que estados por debajo de E_F estén vacíos es $1-f(E)$. Así el nivel de Fermi es un punto de referencia natural para cálculos de concentración de electrones y vacantes en semiconductores.

Viendo la figura 5, en un material semiconductor intrínseco E_F está cerca de la mitad de la banda prohibida. Podríamo definir un material de tipo n como un semiconductor que contiene más electrones que vacantes (E_F por encima de la mitad de la banda prohibida) y un material de tipo p como un semiconductor que contiene más vacantes que electrones (E_F por debajo de la mitad de la banda prohibida).

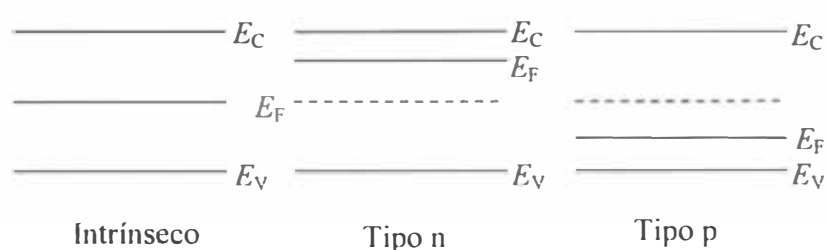


Figura 5: Representación cualitativa de las bandas de energía de un semiconductor: intrínseco (izquierda), de tipo n (centro) y de tipo p (derecha). La línea discontinua indica la mitad de la banda prohibida

II.2 Propiedades del óxido de hierro:

Una vez descritas las características generales de los materiales semiconductores se describirá las propiedades del óxido de hierro en su fase α , ya que este se comporta como un material semiconductor tipo n.

La estructura de la mayoría de óxidos de hierro puede ser descrita, en general, como planos compactados de átomos de oxígenos y Fe principalmente, ocupando los sitios octaédricos u ocupando sitios tetraédricos. La secuencia de los planos de oxígeno puede ser hexagonal cerrada compacta ABAB (forma α) o paquetes cerrados cúbicos ABCABC (forma γ). La tabla 2, muestra los diferentes oxo y oxohidroxos de hierro.

Tabla 2: Propiedades e estructurales de los óxidos de hierro⁽¹⁷⁾.

MINERAL	SISTEMA CRISTALINO	TIPO DE ESTRUCTURA
Magnetita Fe_3O_4	Cúbico	Espinel inverso
Maghemita $\gamma - Fe_2O_3$	Cúbico o Tetragonal	Defecto espinel
Hematita $\alpha - Fe_2O_3$	Hexagonal	Corundum
Goethita $\alpha - FeOOH$	Ortorrómico	Diaspore
Wustita FeO	Cúbico	Defecto $NaCl$
Lepidocrocita $\gamma - FeOOH$	Ortorrómico	Boenmite
Lepidocrocita $\delta - FeOOH$	Ortorrómico	CdI_2
Ilmenita $FeTiO_3$	Hexagonal	Corundum
Ferrihidrita $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$	Hexagonal	Defecto de Corundum
Ferroxihita $\delta - FeOOH$	Hexagonal	CdI_2 desordenado
Akaganeita $\beta - FeOOH$	Tetragonal	Hollandita

II.2.1 – Estructura cristalina de la hematita:

La hematita es isoestructural con el corundum. La celda unitaria es hexagonal con $a = 0.5034\text{nm}$ y $c = 1.375\text{nm}$; hay seis unidades formulas por unidad de celda. También puede ser indexada en un sistema romboédral donde la unidad de celda romboedral, $a_{rh} = 0.5427\text{nm}$, $\alpha = 55.3^\circ$ y tiene dos unidades fórmula por celda.

La estructura de la hematita puede ser descrita como arreglos hcp de iones oxígeno apilados a lo largo de la dirección [001], es decir, los planos de los aniones son paralelos al plano (001) figura 6.a, dos tercios de los sitios son llenados con Fe^{III} , los cuales son arreglados regularmente con dos sitios llenos siendo el siguiente seguido por un sitio vacante en el plano (001) de este modo va formando anillos de seis figura 6.b.

El arreglo de los cationes produce pares octaédricos $\text{Fe}(\text{O})_6$. Cada octaedro interactúa con los bordes de tres vecinos octaedros en el mismo plano y una cara con un octaedro en el plano adyacente figura 6.c.

Ocurre un intercambio de caras a lo largo del eje c. Este intercambio de caras de octaedros es responsable de la distorsión del catión de la subred de un empaquetamiento ideal; los átomos de Fe en el octaedro cuales comparten la cara son repelidos a lo largo de la dirección normal al [001]. La distancia O-O a lo largo de las caras compartidas de un octaedro son cortas 0.2669 aunque la distancia a lo largo de los bordes compartidos es 0.3035 nm, por tanto el octaedro es trigonalmente distorsionado (fig. 6.d). Los oxígenos y el arreglo de Fe alrededor de una cara compartida es representado en la figura 6.e; esta estructura triplete Fe-O₃-Fe influye en las propiedades magnéticas del oxido. ⁽¹⁸⁾

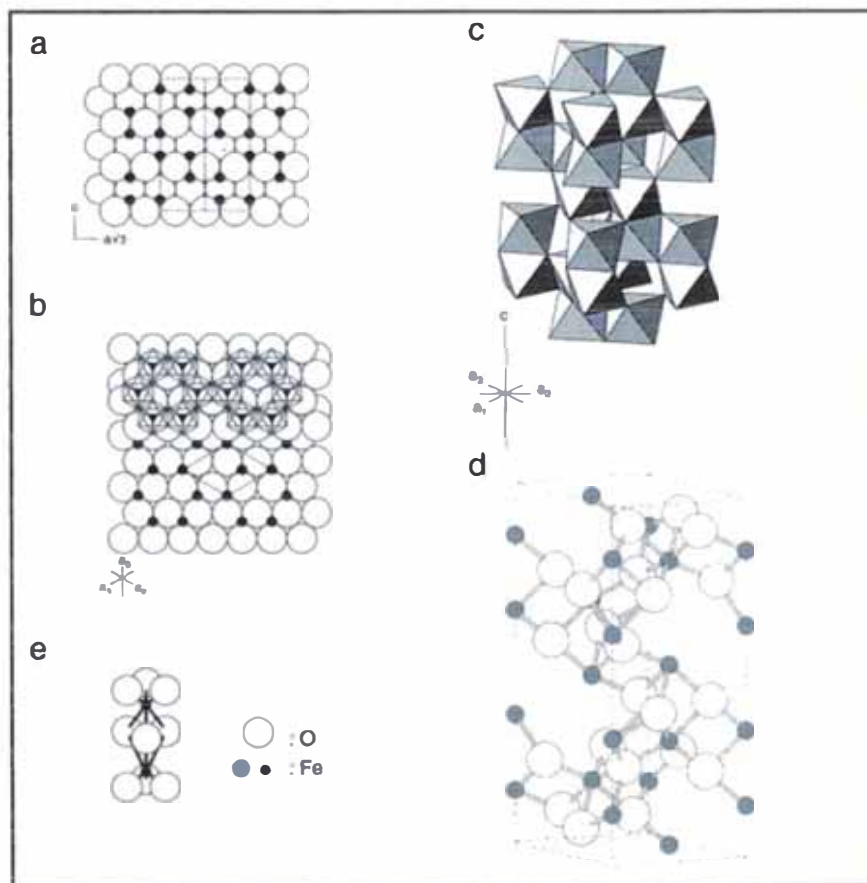


Figura 6: Estructura de la Hematita: a) empaquetamiento hexagonal de oxígenos con cationes distribuidos en intersticios octaédricos, b) distribución de iones Fe encima de una capa de oxígeno y el arreglo hexagonal de octaedros, c) arreglos de octaedros. Notar las caras compartidas, d) modelo de bolas y varillas, e) triplete $\text{O}_3\text{-Fe-O}_3\text{-Fe-O}_3$. ⁽¹⁸⁾

Existe una relación entre los planos estructurales de la hematita y otros óxidos, como la magnetita y goethita. Hay, por ejemplo, una relación entre el plano (111) de magnetita y el plano (001) de la hematita, por lo tanto nucleación y crecimiento de magnetita sobre el plano (001) de hematita es algunas veces observada. Similarmente, ocurre con el plano de la goethita (100), la cual puede producir un crecimiento epitaxial de la goethita sobre la hematita⁽¹⁸⁾.

La distorsión y la ausencia de enlaces H-O producen una estructura compacta que es responsable de la alta densidad ($5,26 \text{ g/cm}^3$). La hematita sintetizada a bajas temperaturas en medio acuoso suele contener algunos grupos OH en la estructura⁽¹⁹⁾

II.2.2 – Área superficial:

El área superficial de la hematita depende si fue obtenido mediante calcinación o crecimiento en la solución. La temperatura de calentamiento (secado) influye en el área superficial. La hematita producida entre 800°C a 900°C tiene áreas menores de $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ debido a la sinterización de partículas. La hematita obtenida mediante la dehidroxilación de varios polimorfos de FeOOH o ferrihydrite a temperaturas menores de $500\text{-}600^\circ\text{C}$ presenta una textura mesoporosa y puede poseer muy alta área superficial ($200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

La hematita crece en solución a temperaturas menores de 100°C y posee un área superficial en el rango de 10 a $90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ dependiendo del tamaño de la partícula y la forma. Cristales idiomorfos (tienen límites rectilíneos que corresponden a caras del cristal) de tamaño aproximado de $1 \mu\text{m}$ en tamaño pueden crecer en soluciones fuertemente alcalinas y su área superficial son tan bajo como $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La hematita formada mediante dehidroxilación de óxidos hidróxidos en temperaturas por debajo de $500\text{-}600^\circ\text{C}$ son porosas, las cuales coalescen a macroporos circulares en temperaturas mayores de 400°C . Incluso a altas temperaturas, estos poros son eliminados completamente. La porosidad de las hematitas depende de la morfología de las partículas (tabla 3).

Tabla 3: Área superficial de hematitas con diferentes morfologías ⁽¹⁸⁾.

		ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA m ² g ⁻¹			REFERENCIA
Forma	Diámetro	N ₂	H ₂ O	Calculado	
Esférica	0.107 μm	12.6	16	10.8	Kandori et. al.. 1991
Cubica	1.100 μm	2.8	10		Kandori et. al.. 1991
Esférica	46 nm	15.1	-	11.4	Kandori et. al.. 1997
Esférica *	61 nm	27.4	-	8.5	Kandori et. al.. 1997
Cubica **	400 nm	16.0	9.0		Kandori et. al.. 1996

*Mediante método sol gel, ** crecimiento en presencia de isopropilamina (partículas cubicas).

II.2.3 Propiedades semiconductoras de la hematita ⁽¹⁸⁾

La configuración electrónica del ion Fe³⁺ es 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d⁵. Para los óxidos de hierro, estos electrones de los orbitales 3d determinan las propiedades electrónicas, magnéticas y algunas espectroscópicas, por lo tanto los orbitales que contienen estos electrones son los más interesantes. En un sólido, los electrones de los iones Fe interactúan con otros iones y esto conduce cambios en los estados de energía de hierro.

Estequiométricamente la hematita es un semiconductor tipo n, la banda de conducción está compuesta de orbitales d vacío Fe³⁺ y la banda de valencia consiste de orbitales de campo ligando 2t_{2g} Fe lleno con una mezcla de orbitales 2p antienlazantes del oxígeno. La “band gap” es considerado comúnmente 2.2 eV, aunque Sherman en 1990 ⁽¹⁸⁾, ha sugerido que esto corresponde a una transferencia de carga O²⁻-Fe³⁺ con una energía de 4.7 eV. En tal caso la hematita no podría ser altamente foto-reactiva bajo la influencia de la radiación solar; Sherman sugiere que la fotoactividad es inducida mediante luz visible asociada con la transferencia de banda de O²⁻-Fe³⁺.

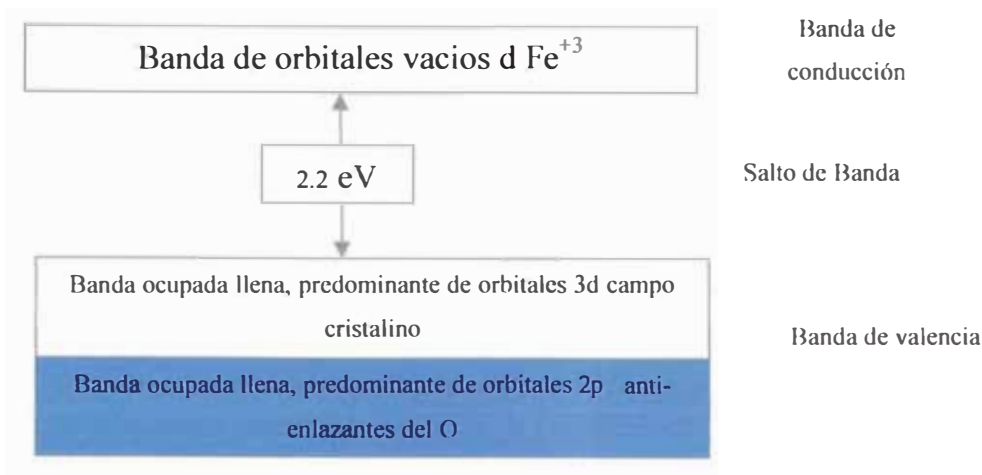


Figura 7: Estructura de la banda de la hematita⁽¹⁸⁾.

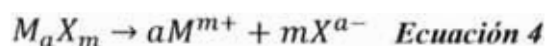
Una posible causa de incertidumbre sobre las propiedades del semiconductor es su fuerte dependencia tanto del espesor de la muestra como de sus propiedades superficiales y tamaño de partícula, éstas últimas son fuertemente influenciadas por el pre-tratamiento experimental, el cual puede convertir a algunas hematitas en magnetitas superficiales.

Cálculos de la estructura electrónica de hematitas superficiales recién trozadas sugieren que la estructura electrónica local de la superficie puede ser muy diferente de las propiedades de la misma sin trozar.⁽¹⁸⁾

II.3 Fundamentos de la síntesis de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Para poder proponer el mecanismo de formación de la hematita se estudian las etapas previas, básicamente nucleación y crecimiento de los cristales en solución⁽²⁰⁾.

La sal metálica MX será el denominado precursor que al disolverse en un medio dieléctrico como el acuoso se disocia eficazmente en iones muy bien dispersados en la solución, donde la carga negativa de los aniones X^{a-} equivale a la carga positiva del átomo metálico M^{m+} . Estos aniones son a veces considerados como impurezas, o interferentes. Los iones son solvatados por las moléculas de agua, debido a la naturaleza polar del solvente.



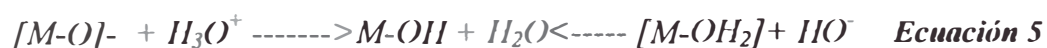
Los cationes altamente cargados, retienen fuertemente moléculas de agua a su alrededor, formando complejos aquo, con geometría bien definida. Las moléculas de agua son verdaderos ligandos debido al efecto donador sigma hacia los orbitales vacíos de los cationes, estas moléculas de agua son más o menos estables, dependiendo del tamaño, la carga del catión y también del grado de acidez del medio. Algunas moléculas de agua pierden protones espontáneamente y son transformados a ligandos hidroxilo o oxo (OH^- , O^{2-}), este proceso de pérdida de protones es llamado *hidrólisis*.

A) Condensación ⁽²⁰⁾:

La propiedad de un elemento para condensar y precipitar en solución depende de su naturaleza y las propiedades fisicoquímicas del medio, además la condensación de los metales está directamente vinculada a sus propiedades ácido-base.

La condensación se puede dividir en los siguientes pasos:

- **Iniciación:** Es la formación del ligando hidroxilo en la esfera de coordinación del catión, este ocurre a través de la adición de una base a un aquo complejo (elementos de carga formal igual o más pequeña que 4), o a través la adición de un ácido a un oxo complejo (elementos de carga igual o mayor que 4).



A continuación se detalla los mecanismos que pueden dar origen a los ligandos hidroxilo y oxo:

Formación de ligandos hidroxilo: Ocurre cuando el metal solvatado actúa como un ácido y cuando el agua puede actuar como una base de Lewis. Esto corresponde a las pérdidas de protón consecutivas (h) según la siguiente reacción:



Formación de ligandos oxo: Un ligando oxo es un anión O^{2-} enlazado al metal M dentro del complejo. Este ligando se forma por la desprotonación de un ligando hidroxilo ocurrido previamente:



El producto obtenido, $[MO(OH_2)_{N-1}]^{(z-2)+}$, es un acuo-oxo complejo como también se pueden formar los complejos oxo-hidroxilo y oxo-hidroxilo-acuo.

- **Propagación:** Si el complejo hidroxilado tiene su coordinación no saturada, puede completarlo mediante una reacción de adición nucleofílica, o si tiene el número máximo de coordinación puede proceder a través de una sustitución nucleofílica. También puede ocurrir mediante un mecanismo concertado o directo.
- **Terminación:** La condensación puede ser limitada a la formación de oligómeros o continuar descontroladamente hasta la precipitación del sólido. Esto dependerá generalmente de las condiciones ácido bases dadas en la solución.

La reacción de condensación en ciertas ocasiones no permite más reacciones del tipo S_{N_i} , ya que la condensación causa la eliminación de agua, produciéndose un cambio en la composición del producto, lo que modifica la electronegatividad promedio, causando una redistribución de carga dentro de la estructura y un cambio en la reactividad de los grupos funcionales. Sin embargo, la condensación de iones eléctricamente neutro continúa indefinidamente hasta la precipitación de un sólido (hidróxido, oxihidroxilo o óxidos hidratados).

B) Pasos de formación del sólido ⁽²⁰⁾:

La precipitación de un sólido envuelve 4 pasos cinéticos:

i) Formación del precursor carga cero $[M(OH)_z(OH_2)_{N-z}]^0$, será capaz de condensar y formar la fase sólida. La hidroxolación de los cationes es una reacción ácido base muy rápida, en donde la velocidad de formación de este precursor con carga –cero en solución es muy variable dependiendo de la reacción de partida de los complejos catiónicos. Esto puede tomar lugar mediante la adición de una base, termo-hidrolisis o el termo-descomposición de una base tal como la urea.

ii) Creación de núcleos a través de la condensación (olación- oxolación) de precursor de carga zero: la velocidad de condensación esta en función de la concentración del precursor.

iii) Crecimiento de los núcleos: Terminada la adición de materia se generan las partículas primarias. Este paso puede continuar con los mecanismos químicos como: olación o oxolación.

La nucleación (primer paso de la condensación y formación de un sólido) es muy breve y claramente separada de la fase de crecimiento para un sistema ideal. Si la velocidad de nucleación (representa el número de núcleos formado por unidad de volumen) no es lo suficientemente alta comparada con la velocidad de generación del precursor, la nucleación y crecimiento terminan siendo simultáneas. Sin embargo, si el crecimiento de los primeros núcleos es mucho mayor que las más jóvenes, esto conduce a una mayor distribución en el tamaño de la partícula generando partículas polidispersas.

iv) Envejecimiento de las partículas en suspensión, esto conlleva a varias posibles modificaciones de las partículas primarias: incremento el promedio del tamaño de las partículas, y su posible agregación.

El envejecimiento puede también desencadenar un cambio en la morfología y la estructura cristalina e incluso causar cristalización de las partículas amorfas. De hecho el tiempo de envejecimiento resulta uno de los más importantes factores que debe ser considerado, debido a que determina las características finales de las partículas luego de la precipitación.

El envejecimiento de una suspensión, puede tomar lugar en una escala de tiempo muy largo (horas, días o meses), permitiendo al sistema tener una tendencia o buscar su estabilidad, y esto es porque envejecimiento esta frecuentemente asociado con las modificaciones de ciertas características físicas o químicas de las partículas.

II. 4 Sensor conductimétrico de gas:

La detección en los sensores electroquímicos conductimétrico de óxido de hierro se basa en el cambio en la resistencia eléctrica que se produce en el material sensor después de exponerlo a un gas reductor con respecto a la misma resistencia pero medida solo en presencia de aire ⁽⁶⁾. En este capítulo se describen cuáles son las características de los materiales semiconductores en general, que hacen que exhiban estas propiedades de detección, así como algunos de los mecanismos de detección de los sensores semiconductores de gas, que son los utilizados en este trabajo.

Dos hechos fundamentales en la aplicación de sensores basados en óxidos semiconductores son que las reacciones involucradas para detectar concentraciones de gas reductor en aire son superficiales y que es necesaria la presencia de oxígeno en la mezcla de detección.

En la figura 8 ⁽²¹⁾ se muestra un esquema de un sensor semiconductor de óxido de estaño con los pasos elementales (dependientes de la temperatura) que tienen lugar en la detección. Las reacciones superficiales y en el seno del material (“bulk”) dan lugar a cambios en la resistencia del sensor. Los mismos pasos elementales que ocurren en el óxido de estaño, un semiconductor tipo n, podrían ocurrir también en el óxido de hierro.

En primer lugar, son importantes las reacciones superficiales a baja temperatura (200-400 °C), que incluyen adsorción y reacciones catalíticas en los sitios activos (defectos, vacantes de oxígeno, átomos de metales segregados) y reacciones similares en los límites de grano o en los contactos y clústeres metálicos. A temperaturas elevadas (> 400 °C) es posible que se produzcan reacciones en el seno del óxido de estaño entre los defectos de los cristales y el oxígeno atmosférico ⁽²²⁾.

Una de las claves para controlar la detección en este tipo de sensores es la temperatura de operación, puesto que los cambios en la resistencia observados durante la exposición a distintos gases muestran distintos máximos en función de la temperatura ^{(11), (12)}.

Quimisorción

Reacción catalítica

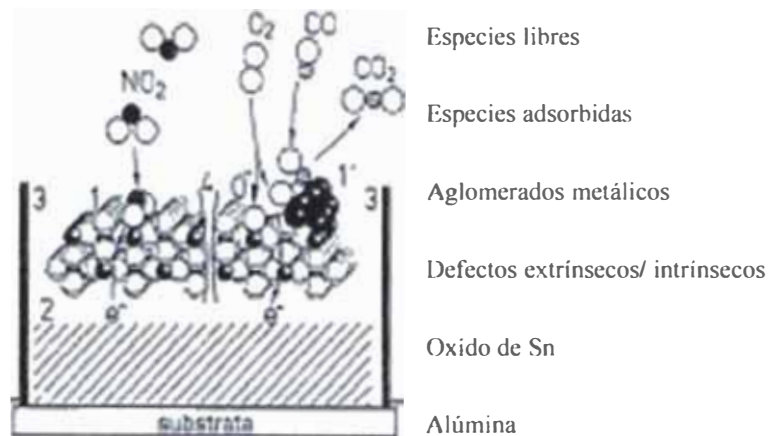


Figura 8. Pasos elementales en la detección de gases. ⁽²¹⁾

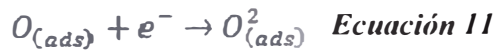
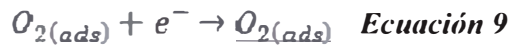
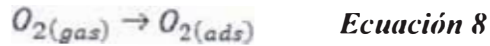
En general, la sensibilidad y selectividad de estos sensores depende fuertemente de la estructura cristalina del elemento sensor y su morfología, de la naturaleza de los dopantes, de la geometría de los contactos, de la temperatura de operación, etc. Esto ocasiona que la interpretación de la señal eléctrica de un sensor real en aplicaciones prácticas sea complicado ⁽²³⁾.

II.4.1 – Descripción de los Modelos de Detección

A) Formación de la barrera de Schottky

Hay un gran desconocimiento de los mecanismos por los cuales interactúan el O₂ y el óxido de hierro.

La reacción en la superficie, la cual controla la respuesta del sensor de gas basados en óxidos semiconductores operando a altas temperaturas, envuelve cambios en la concentración de las especies de oxígeno en la superficie tales como: ⁽²⁴⁾



Las especies del oxígeno atmosférico, O_2 (ads), O -(ads), O_2 -(ads), según la temperatura pueden encontrarse fisisorbidas y quimisorbidas ⁽⁴⁾. En el proceso de quimisorción las distintas especies de oxígeno atrapan electrones reduciendo la concentración de éstos en la parte interior de la superficie del material. La separación de cargas originada es la responsable de la formación de una barrera de potencial en la interface entre granos, partículas de óxido, conocida como **barrera de Schottky**, cuyas características controlan el comportamiento electrónico del material ⁽¹⁶⁾.

En la figura 9, se muestra de forma esquemática como las especies de oxígeno capturan electrones de los niveles donantes (E_D). La posición del nivel de Fermi viene determinada por los niveles de donantes y de aceptores (E_A) resultantes de los defectos intrínsecos del óxido de semiconductor (vacantes de oxígeno).

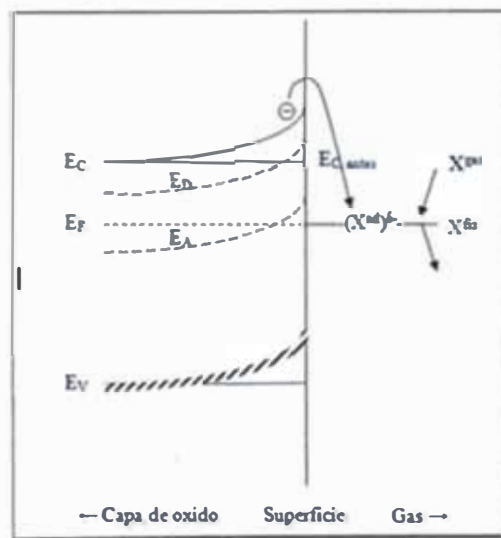
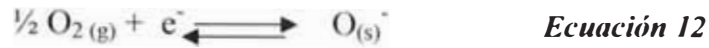


Figura 9: Diagrama característico de las bandas de energía en capas y cristales de oxido antes y después de la quimisorción de oxígeno ⁽¹⁶⁾.

B) Conductividad entre granos de óxido:

En la superficie policristalina del sensor, a una temperatura adecuada y en una atmósfera de aire limpia (sin gases detectables ni humedad) se establece el siguiente equilibrio ⁽¹⁶⁾:



Donde los subíndices g y s corresponden al oxígeno en fase gas y quimiadsorbido, respectivamente. El oxígeno al adsorberse captura electrones que el material sensor localiza en su superficie, produciendo una densidad de carga superficial que da origen a la barrera de Schottky. Se le denomina así debido a que se trata de un defecto generado por exceso de carga superficial.

Al adsorberse un gas reductor (R) que esté presente se oxidará con el oxígeno quimiadsorbido, liberando los electrones atrapados y produciendo una nueva molécula (RO):



Por ejemplo la presencia de gas reactivo reductor, tal como el sulfuro de hidrógeno puede dar la siguiente reacción en la superficie, donde los 6e⁻ liberados producen un aumento en la conductividad:



Cuando ocurre la ecuación 13, la barrera de Schottky disminuye, debido a la disminución de la carga superficial. De esta forma, después de exponer el sensor a un gas, la barrera es inferior en la superficie policristalina y la conducción entre granos es más fácil. De forma macroscópica, esto implica una disminución en la resistencia en presencia de gases reductores. En la figura 10 se muestra de forma detallada el

estado de la barrera de Schottky antes y después de la exposición del óxido a un gas reductor.

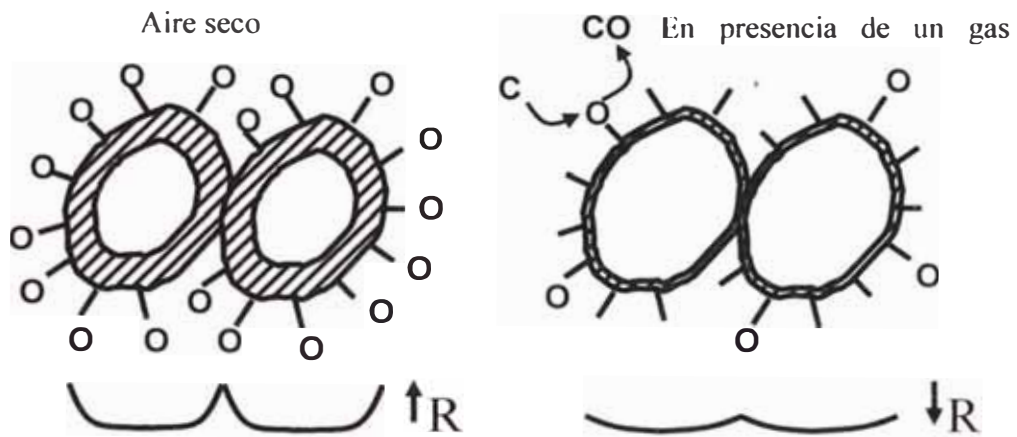


Figura 10. Representación esquemática de la adsorción del gas, formación de la barrera de Schottky (izquierda) y detección de un gas reductor (derecha) ⁽¹⁶⁾.

El oxígeno adsorbido crea niveles aceptores y los gases reductores introducen niveles donantes, como ocurre en el caso de SnO₂⁽¹⁶⁾, creando vacantes de oxígeno. En el caso de gases oxidantes, como el NO₂, la barrera de Schottky aumenta debido a la fijación de mayor número de moléculas en la superficie. La carga iónica de estas moléculas es mayor que la del oxígeno y la resistencia aumenta. Estudios previos muestran que este proceso puede ocurrir en el caso de óxido de Fe ⁽¹²⁾.



Por tanto los materiales pueden ser clasificados como tipo-*n* y tipo-*p*, de acuerdo si su resistencia incrementa o decrece cuando ellos son expuestos a un gas reductor en una atmósfera que contenga oxígeno (aire) ⁽²⁴⁾.

Tabla 4: Relación de la resistencia con el tipo de semiconductor ⁽²⁴⁾

MATERIAL	GASES REDUCTORES	GASES OXIDANTES
Tipo-n	Resistencia baja	Resistencia aumenta
Tipo-p	Resistencia aumenta	Resistencia baja

En el caso del Fe_2O_3 en su fase α -hematita se ha comprobado experimentalmente su naturaleza como semiconductor tipo n, por la disminución de la resistencia (aumento de la conductividad) que se estudiará en el Capítulo IV.

II.4.2 Efecto del dopaje en el óxido semiconductor

Los óxidos metálicos frecuentemente usan catalizadores sobre la superficie del semiconductor para acelerar la reacción e incrementar la sensibilidad ⁽¹²⁾. Si el sensor depende de una reacción, el catalizador reducirá el tiempo de respuesta ayudando a mejorar la sensibilidad del sensor y también influye en su selectividad.

El caso ideal es cuando el catalizador cataliza la oxidación del gas de manera selectiva, sin tocar otros gases presentes. Sin embargo, esta propiedad es difícil de obtener experimentalmente, pero se ha observado indicios de selectividad en algunos trabajos ⁽¹⁶⁾.

Para aumentar la sensibilidad y selectividad uno de los metales más usados son el Pt, Pd, Ag e incluso el Au. La Tabla 5 recoge datos de dopaje de semiconductores con algunos metales que ayudan en la selectividad de los gases.

Tabla 5: Dopaje de algunos semiconductores y sus gases selectivos ⁽¹⁶⁾

GAS A ANALIZAR	ADITIVO METALICO/OXIDO
CO	Ag/WO ₃ , Fe ₂ O ₃ , Pd/SnO ₂ , Pt/SnO ₂
CH₄	Pt/SnO ₂ , Pd/SnO ₂
H₂	Pt/SnO ₂ , Pd/SnO ₂ , Pt/TiO ₂ , Nb/TiO ₂
NH₃	WO ₃ , Ag/WO ₃ , Cr _{1.8} Ti _{0.2} O ₃ , Pt/TiO ₂
O₂	In ₂ O ₃ , Pd/SnO ₂ , Nb/TiO ₂ , TiO ₂
C₂H₅OH	Pt/TiO ₂ , Pd/SnO ₂ , Nb/TiO ₂
NO₂	WO ₃ , In ₂ O ₃ , LaFeO ₃ , Pd/SnO ₂ , Pt/SnO ₂

De todas formas, los mecanismos por los cuales aumenta la sensibilidad no son los mismos para los distintos metales. Hay dos mecanismos de sensibilización: química y electrónica; los cuales son los más estudiados ⁽²⁴⁾:

A) Sensibilización química (“spill-over”):

El metal facilita la oxidación en la superficie del semiconductor, no afecta en nada la resistencia del material. El mecanismo de detección es el mismo que sin el metal. El metal aumenta la sensibilidad al gas, lo que causa un aumento de la velocidad de las reacciones y, como consecuencia, una disminución de la concentración de oxígeno quimiadsorbido.

B) Sensibilización electrónica:

Hay una interacción electrónica directa entre el metal y la superficie del semiconductor. Cuando cambia el estado de oxidación del metal con la atmósfera de alrededor, los estados electrónicos del semiconductor también cambian. Algunos metales típicos que producen este tipo de efectos son Pd y Ag. Estos forman óxidos estables en aire y se reducen fácilmente a metales cuando interactúan con gases reductores. El PdO o el AgO producen una zona de separación de carga en la superficie del semiconductor que disminuye cuando se reducen a metales. No hay interacción electrónica entre el Pt y el SnO₂ porque el Pt no forma óxidos estables en estas condiciones.

II.5 Rendimiento de un sensor

En los últimos años se han realizado intensas investigaciones encaminadas a optimizar el funcionamiento de los sensores de gases atendiendo a sus principales características: sensibilidad, selectividad, estabilidad, tiempo de respuesta y recuperación.

Sin embargo debe señalarse que la selectividad y la estabilidad son los parámetros que más problemas presentan en este tipo de sensor de gas. El tiempo de respuesta generalmente depende de la temperatura (son cortas a temperaturas altas), y además **las respuesta a los gases no es lineal en función de la concentración**⁽¹⁾, como se comprueba en este trabajo con los sensores de óxido de Fe dopados con Ag (ver Capítulo IV).

También la humedad causa variación en la conductancia; es por esta razón que un sensor tiene que caracterizarse antes de su uso y establecer las condiciones óptimas de operación, la reproducibilidad y su exactitud ⁽²⁴⁾.

Algunos parámetros de caracterización de un sensor son ⁽⁶⁾:

1.- *Estimulo*, la concentración del gas que se desea detectar, C (concentración del gas).

2.- *Respuesta del sensor*, señal que se mide para identificar la presencia del analito, puede ser (resistencia) o G (conductancia).

3.- *Funcion de calibración*, $G=f(c)$ y $R=f(c)$, Esta curva se realiza para determinar la sensibilidad de un gas en función de la concentración y poder así determinar la concentración de una muestra problema. Para ello debemos fijar la temperatura de operación por las conclusiones de selectividad y sensibilidad.

4.- *Sensibilidad*, Es la característica del dispositivo que provee la variación en sus propiedades físicas y/o químicas del material receptor cuando son expuestos al gas. Para mejorar esta característica se recomienda utilizar materiales nano-estructurados debido a que proveen un área superficial alta. También los dopajes con metales de los semiconductores pueden mejorar esta propiedad.

5.- *Tiempo de respuesta*, tiempo que toma un 90% del cambio de la respuesta del sensor después de un incremento en el estímulo es logrado.

6.- *Tiempo de recuperación*, tiempo necesario para 90 % de la respuesta del sensor cambie después de la eliminación (desorción).

7.- *Selectividad*, capacidad del sensor para discriminar un gas específico entre una mezcla de gases, el problema básico de los sensores basados en óxidos metálicos es que el valor de conductividad puede ser casi el mismo para diferentes gases y concentraciones, esto es bien conocido que estos sensores de gas sufren de la falta de selectividad.

8.- *Estabilidad*, es una característica que toma en cuenta la reproducibilidad del dispositivo después de un largo uso. Para evitar los efectos de la falta de reproducibilidad después del uso repetitivo varios sensores de gas presentan un tratamiento térmico. Durante este tratamiento, los sensores son expuestos a altas temperaturas de calcinación 400 a 1000 °C por 1 a 24 horas; para prevenir inestabilidades en su vida trabajo, durante cual ellos son continuamente calentados en 200-400°C.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Preparación de nanopartículas de α -Fe₂O₃/Ag mediante el método de coprecipitación:

En la tabla 6, se presentan todos los reactivos utilizados en este trabajo para la síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro.

Tabla 6: Reactivos para síntesis de nanopartículas usadas en este trabajo.

TIPO DE SUSTANCIA	GRADO DE PUREZA
Fuente de Ag	AgNO ₃ 99% pureza Merck PM= 169.9 g/mol
Fuente de Fe	Nitrato de hierro nonahidratado Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, Merck, 99% pureza PM= 404.00 g/mol Cloruro de hierro Merck, 99% de pureza PM= 270.33 g/mol
Base	Carbonato de sodio, Na ₂ CO ₃ , Riedel-deHaen 99.8 % de pureza PM=105.99 g/mol
Agente antiglomerante	Polietilenglicol, HO(C ₂ H ₄ O) _n H, Merck PM=20000g/mol
H ₂ O	Destilada

Las nanopartículas de Fe₂O₃ en la fase α -hematita dopadas con plata se obtuvieron utilizando el método de co-precipitación⁽¹²⁾. La plata se introdujo “in situ” en la solución como AgNO₃. La solución mixta de las sales metálicas formado por una solución de nitratos de hierro y AgNO₃ en cantidades pre-establecidas fue agregada gota a gota (0,5 ml/min) a la solución 0,3M de Na₂CO₃ en agitación constante y a una temperatura de 80 °C, la cual contenía como surfactante al polietilenglicol 0.2 % en peso/volumen (0.2 g por 100 ml de Na₂CO₃), se agregó una cantidad adicional de carbonato diluido hasta mantener un pH=10,8 constante. Luego se dejó envejecer a temperatura ambiente por 12 h. Finalmente, el precipitado se filtró y se lavó dos veces con agua destilada para luego ser secado a 80 °C por una hora.

Una vez obtenido el sólido se realizó un tratamiento térmico de calcinación a temperatura de 400°C por una hora con una velocidad de calentamiento de 2°C/min para obtener el óxido de hierro con las características de cristalinidad adecuada para este trabajo, en fase α – hematita⁽¹²⁾. Este tratamiento persigue estabilizar el

material evitando cambios en la señal de respuesta de los sensores así como eliminar remanentes de reactivos.

Durante la estabilización térmica las nanopartículas aumentan de tamaño, debido a la coalescencia. También se produce una aglomeración de los granos disminuyendo la porosidad del polvo. Estos dos efectos son indeseables pues disminuyen la superficie de las partículas y, como consecuencia, baja la sensibilidad del elemento sensor final. Para mitigar este efecto adverso se ha fraccionado el óxido mediante un mortero. En la figura 11, se resume mediante un esquema, los pasos seguidos para la fabricación de las nanopartículas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopadas con plata.

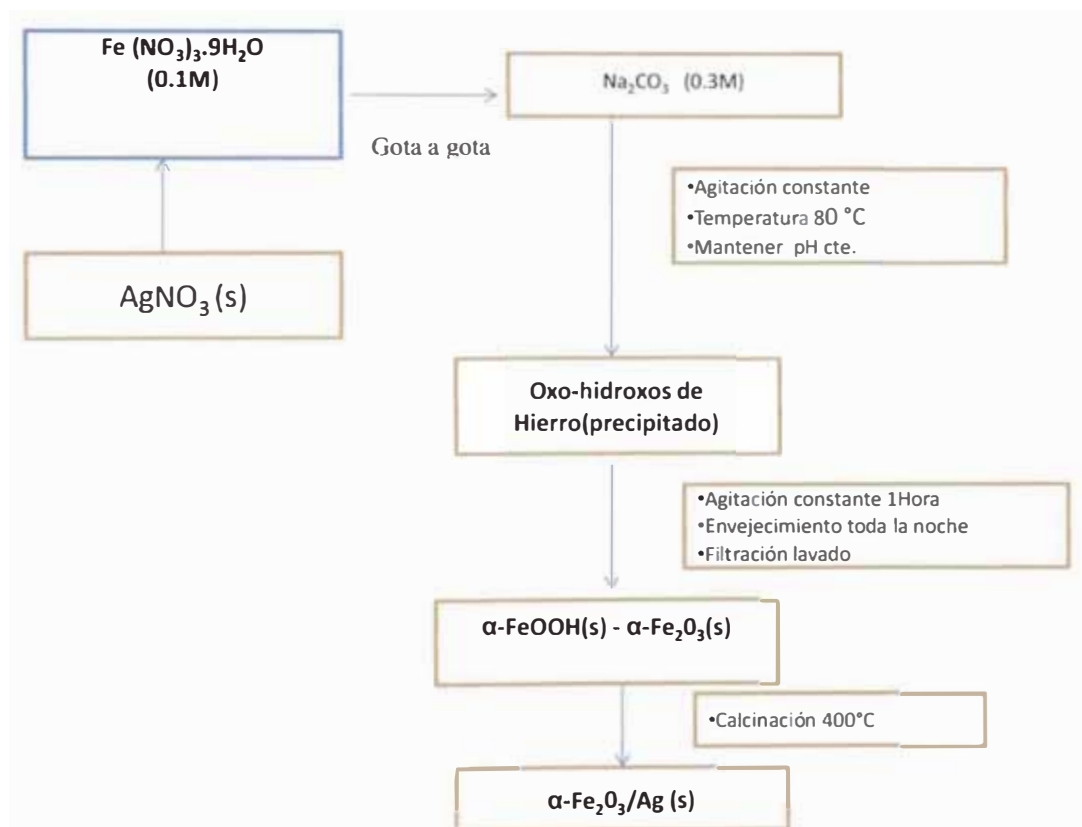


Figura 11: Esquema para la obtención de las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopadas con Ag

En la tabla 7, se enlista el total de muestras preparadas en esta tesis. Se observa que los óxidos sintetizados con polietilenglicol presentan una mayor disminución de masa después de la calcinación pudiéndose atribuir este cambio de masa a la mayor presencia de éste en la fase de precipitación.

Tabla 7: Lista de los óxidos basados en óxido de Fe preparados en este trabajo

N°	*Muestra	Valor nominal(%Ag)	Tratamiento térmico	Disminución masa después de calcinar%
1	Fe ₂ O ₃ (ss)-nc	-	no calcinada	-
2	Fe ₂ O ₃ (ss)-c	-	calcinada	15.00
3	Fe ₂ O ₃ (pg)-nc	-	no calcinada	-
4	Fe ₂ O ₃ (pg)-c	-	calcinada	26.25
5	Cl-Fe ₂ O ₃ (pg)-c	-	calcinada	23.53
6	Fe ₂ O ₃ (pg)-0.5%Ag	0.5	calcinada	24.91
7	Fe ₂ O ₃ (pg)-1%Ag	1	calcinada	26.51
8	Fe ₂ O ₃ (pg)-3%Ag	3	calcinada	29
9	Fe ₂ O ₃ (pg)-5%Ag	5	calcinada	31.61

*Las muestras han sido preparadas por el método Wang a partir de sales de nitrato, a excepción del sensor 5, que ha sido sintetizado con sal de cloruro. ss=sin polietilenglicol, pg=con polietilenglicol.

III.2 Preparación de los sensores:

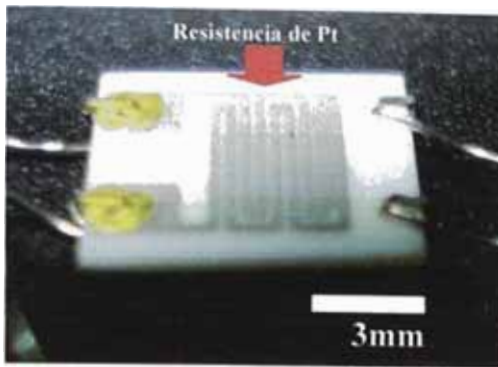
En la tabla 8, se presentan todos los reactivos utilizados para la preparación de sensores basados en nanopartículas de óxido de Fe.

Tabla 8. Reactivos para preparación de los sensores.

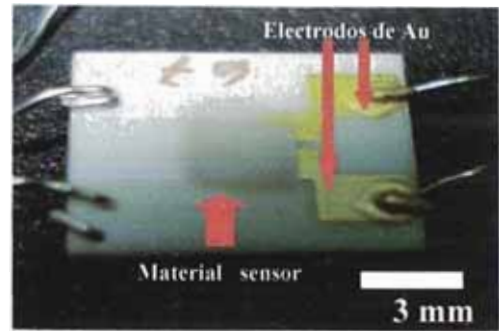
Sustancia	Pureza
Óxido de hierro	Nanopartículas sintetizadas en el laboratorio (Ver tabla 7).
Soporte	Alúmina
Resina	Poly (vinil Formal), C ₃ H ₆ O ₂ , Aldrich
Disolvente de la resina	1,2 dicloroetano, C ₂ H ₄ Cl ₂ , Merck 99.5 % pureza PM=98.96 g/mol

Para los ensayos de los sensores se emplearon soportes de alúmina de dimensiones 9 mm x 6 mm, acoplado con electrodos de Au y una resistencia de Pt fueron adquiridos por intermedio del Dr. José Solís del Grupo del Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

En la figura 12 se muestran las fotos de la cara anterior de los sensores (donde se ubican los electrodos de Au) y de la cara posterior (con resistencia de Pt, usado como calentador térmico).



(a)



(b)

Figura 12: Soportes de alúmina con los electrodos de oro y platino utilizados, (a) parte posterior: electrodos de platino y (b) parte anterior: electrodos de oro.

El soporte de alúmina, es inerte químicamente al óxido de hierro, además de tener propiedades refractarias, por lo que resulta ideal para los ensayos a las temperaturas de análisis ($T < 400\text{ }^{\circ}\text{C}$). Estas láminas de alúmina proporcionan buenas características superficiales para la aplicación de capas gruesas y poseen resistencia mecánica y conductividad térmica elevadas. En la tabla 9, se describen las características más importantes.

Tabla 9. Características principales de los soportes de alúmina⁽²⁵⁾

Propiedades de RUBALIT[®] 708S	
Tamaño de medio de grano	3-5 μm
Rugosidad superficial	0.6 μm máximo
Densidad	3780 kg/m^3
Conductividad térmica 20-100 $^{\circ}\text{C}$	24 $\text{W/m}\cdot\text{K}$
Coefficiente de expansión lineal 20-600 $^{\circ}\text{C}$	$7.3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$

Los soportes, antes de su uso se limpiaron en baño de acetona y se secó al ambiente. Para la deposición del material del sensor se ha empleado una resina comercial polivinilo formal (formvar) que se disolvió en 1,2-dicloroetano (aproximadamente 0.2651 g del óxido en 20 ml de la solución de resina) hasta formar una masa viscosa. Luego se secó a temperatura ambiental por 4 h para eliminar el dicloroetano y finalmente se deja secar a 400 °C durante al menos 8 horas. Es necesario este último tratamiento térmico para eliminar restos del disolvente y de la resina empleados para preparar la pasta y fijar la capa de óxido al sustrato de alúmina. Además, la eliminación de la resina ha permitido obtener una superficie muy porosa y rugosa, adecuada para mejorar la superficie de adsorción mejorando así la capacidad receptora del sensor.

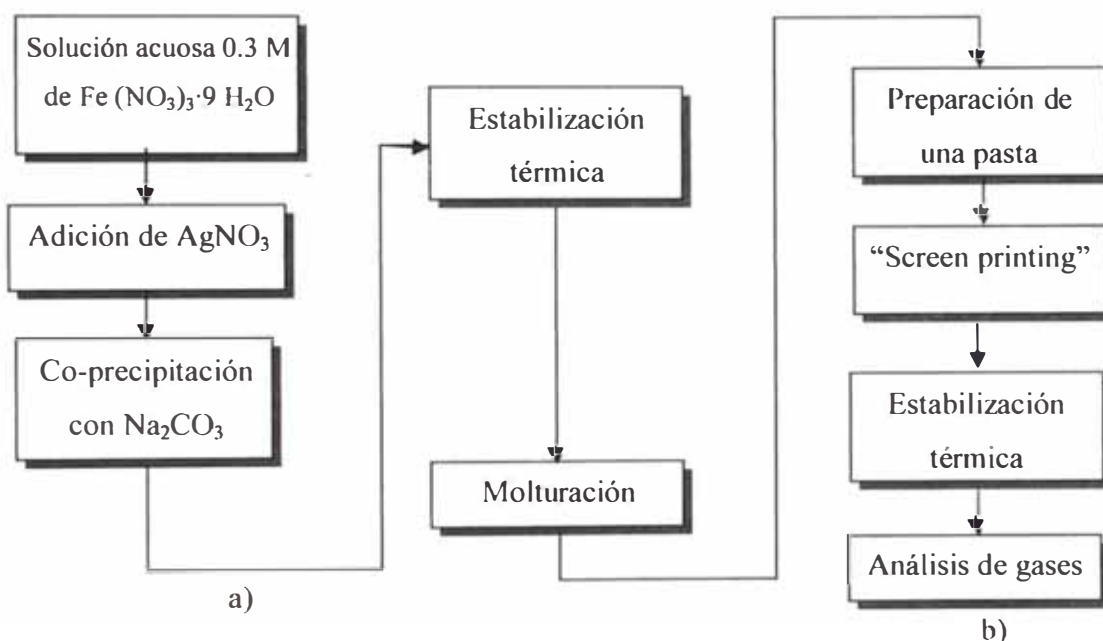


Figura 13: Esquema experimental de los pasos necesarios para la obtención de: (a) nanopartículas de α - Fe_2O_3 dopadas con Ag (b) Preparación de los sensores.

En la tabla 10, se muestra la lista de los sensores basados en nanopartículas de óxido de Fe que se han preparado en este trabajo.

Tabla 10. Lista de los sensores basados en nanopartículas de óxido de Fe preparados por el método de coprecipitación.

Nº	MATERIAL DEL SENSOR
1	Fe ₂ O ₃ (pg)
2	Cl-Fe ₂ O ₃ *(pg)
3	Fe ₂ O ₃ (pg)-0.5%Ag
4	Fe ₂ O ₃ (pg)-1%Ag
5	Fe ₂ O ₃ (pg)-3%Ag
6	Fe ₂ O ₃ (pg)-5%Ag

*sal precursora de cloruro; pg: con Polietilenglicol

III.3 Métodos de caracterización de los óxidos

Los métodos de caracterización empleados con las muestras no soportadas y soportadas sobre el sustrato de alúmina fueron:

III.3.1 – Difracción de rayos X (XRD) ⁽²⁶⁾

Los espectros de difracción que se muestran en este trabajo han sido obtenidos en un difractómetro RIGAKU Modelo Miniflex, con tubo de cobre y filtro de níquel, con 30 kV y 15 mA, la radiación CuK_α del ánodo de cobre fue $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$. Se ha trabajado con un intervalo de ángulo de barrido (2θ) entre 5 y 100° para todas las muestras preparadas, a una velocidad de 0,04 °/s, condiciones suficientes para observar las líneas de difracción más importantes de las muestras sintetizadas.

Mediante la técnica de Difracción de Rayos X se puede obtener la siguiente información:

-Pureza de la muestra. La posición de los picos en un difractograma (normalmente medidos en 2θ) viene determinada por la geometría de la celda unitaria. Mediante

comparación entre el producto obtenido en la síntesis de cristales y patrones (obtenidos de JCPDS – Internacional Centre for Diffraction Data N° 33-0664) es posible establecer si la fase cristalina es la deseada o no.

-Grado de cristalinidad. La línea base del difractograma nos indica si hay material amorfo presente en la muestra. Una línea base elevada con relación a los picos indica que hay una cantidad importante de material amorfo.

-Tamaño de grano. La anchura de pico es una indicación también de la calidad de la muestra y depende del tamaño de los cristales, de la tensión en la muestra y de parámetros intrínsecos del instrumento. Es posible estimar el promedio de tamaño de grano ($\pm 10\%$) mediante la ecuación de Scherrer⁽²⁷⁾:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación 16}$$

L = promedio del tamaño de los cristales, nm.

K = constante con un valor de 0.9

λ = longitud de onda, 1.1518 nm.

β = relación entre el área y la intensidad del pico analizado.

θ = ángulo, posición del pico.

III.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM):

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea analizar. Una parte de los electrones se retrodispersan o son absorbidos por la muestra y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra, dicha imagen se registra mediante una placa fotográfica. El microscopio electrónico de transmisión (TEM) empleado en este trabajo es del modelo Philips EM 300G de 80 keV, ubicado en el laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería y tiene un límite de resolución de aproximadamente 2 nm.

El protocolo experimental de preparación fue el siguiente: La muestra en suspensión fue dispersada mediante ultrasonido, posteriormente con una pipeta Pasteur se colocó una gota de esta suspensión sobre una rejilla con membrana de soporte y se mantuvo allí hasta que el solvente se evaporó completamente.

III.3.3 Análisis por Microscopía de luz blanca (óptica)

A través de la técnica basada en microscopía de luz, se hace pasar un haz de luz blanca a través de la muestra y se amplifica la imagen mediante una serie de lentes para poder ser registrado luego en una placa fotográfica o cámara digital.

III.3.4 Determinación de plata por Absorción Atómica:

Método instrumental que está basado en la atomización del analito en matriz líquida y que utiliza comúnmente un nebulizador pre-quemador (o cámara de nebulización) para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga. El nebulizador y la llama se usan para desolvatar y atomizar la muestra, pero la excitación de los átomos del analito es hecha por el uso de lámparas que brillan a través de la llama a diversas longitudes de onda para cada tipo de analito.

En Absorción Atómica la cantidad de luz absorbida después de pasar a través de la llama determina la cantidad de analito existente en la muestra, para ello se realiza una curva de calibración a través de concentraciones de analito conocidas⁽²⁸⁾

En nuestro trabajo se empleo este método para determinar en forma cuantitativa la presencia de Ag en los óxidos dopados, para ello se digestó el óxido en ácido nítrico (1:3) y la solución se sometió a la llama con una longitud de onda $\lambda_{Ag}=328.1$ nm, utilizando como patrón, soluciones de nitrato de plata con concentración entre 2 a 4 ppm, que corresponde al rango lineal de la curva de calibración.

Se utilizó el Equipo de Absorción Atómica Marca Perkin Elmer Modelo Analyst 200 que se ubica en el Laboratorio 33 de Instrumentación Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

III.3.5 Adsorción-desorción de N₂ (técnica BET)

El equipo utilizado para la realización de las isotermas es un equipo Micromeritics modelo ASAP 2000, que se ubica en el Laboratorio de Investigación en Catálisis Heterogénea de la Universidad de Zaragoza. Las isotermas de adsorción (representación del volumen de N₂ adsorbido por cm³ STP/g de catalizador frente a la presión relativa de N₂, P/P₀) se han obtenido a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), en el rango de bajas presiones 10⁻⁴-10⁻⁸ torr. Antes de cada análisis, las muestras pasaron por un pre tratamiento de desgasificación a 200 °C por 8 h y con un vacío residual de 10⁻³ torr. Este pre-tratamiento tuvo por objetivo eliminar el agua fisisorbida y las sustancias retenidas en la superficie del sólido.

III.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) ⁽²⁶⁾

La principal diferencia entre la microscopía óptica y la electrónica estriba en la naturaleza del haz que incide sobre la muestra, siendo luz visible en la primera y un haz de electrones en la segunda ($\lambda = 0,5$ a 10 \AA). Esto origina una mayor ampliación, mejor resolución, mayor profundidad de campo y mayor versatilidad.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra. Esta técnica permite obtener la morfología de las muestras.

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido Marca HITACHI Mod. S500 cuyas características principales se muestran en la Tabla 11, que se ubica en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Tabla 11: Características experimentales del Microscopio Electrónico de Barrido Marca HITACHI Mod. S500.

CARACTERÍSTICA	MAGNITUD
Voltaje de aceleración	10-30 kV
Magnificación	<20000 aumentos
Resolución máxima	0.5 μm

III.4 Descripción del sistema experimental para la medida de voltaje de los sensores

Los ensayos de los sensores se han obtenido monitoreando su voltaje a lo largo del tiempo en cada experimento, frente a distintas concentraciones de gases y temperatura; el caudal total de 1000cc/min se mantuvo constante en todas las mediciones. En la Figura 14, se muestra una fotografía del sistema experimental utilizado a lo largo de esta tesis.

Para la alimentación del aire, se ha utilizado regulador de presión (1) de serie AFR80 la cual está conectada a un balón de aire sintético marca AGA; la alimentación del gas de análisis se ha regulado mediante manómetro (2) (RLQD, marca Keiling Pneumatic, modelo AR2000-02 el cual está conectado a un balón de Sulfuro de Hidrogeno Marca AIRGAS. Estos reguladores de presión trabajan en un rango 0- 10 bar; para medir el caudal de estos gases se ha utilizado dos medidores de flujo Dwyer serie RMA 13-SSV (3 y 4). En el interior de la cámara de acero (7), donde se encuentran los sensores, se ha conectado un ducto de entrada a través del cual se ha inyectado la mezcla (aire –gas) y un ducto de salida para purgar el medio. Para suministrar el potencial necesario para la calefacción de los sensores se ha utilizado una fuente de alimentación (6) la cual fue calibrada en situ (Figura 15.a).

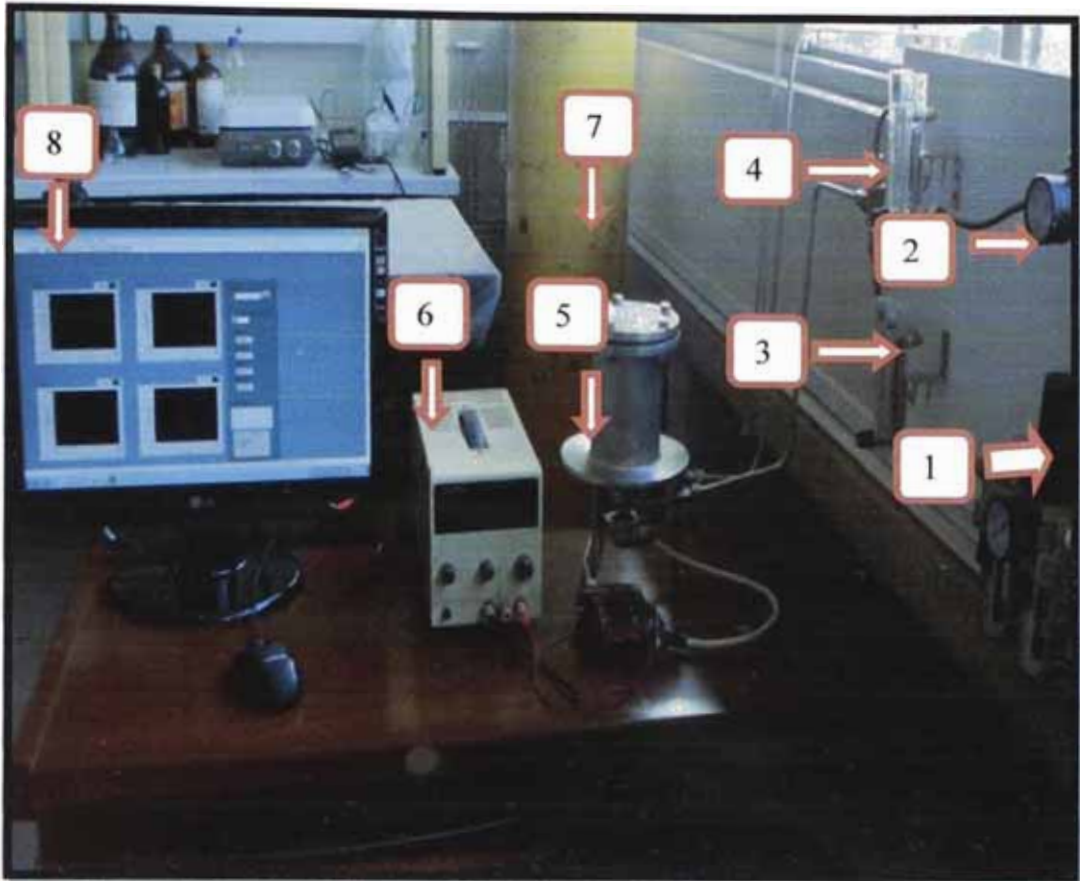
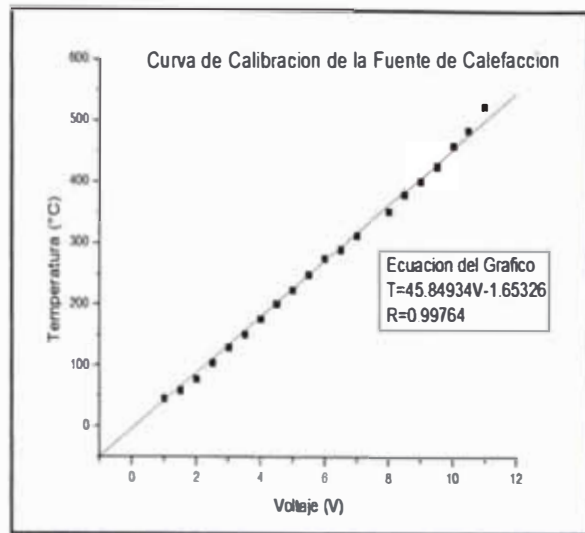
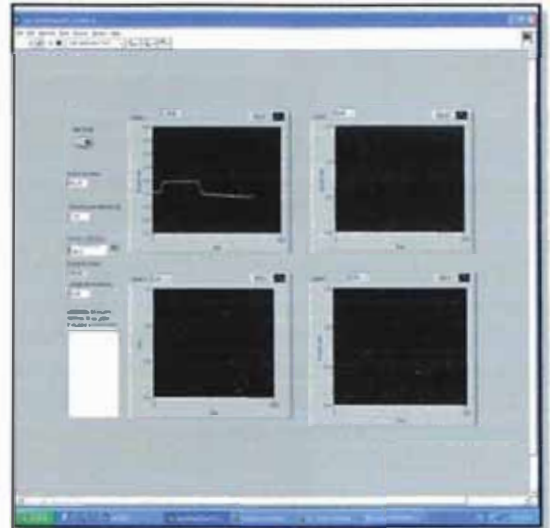


Figura 14. Fotografía del sistema experimental para ensayos de los sensores

1. Manómetro y llaves de paso (Para el ingreso del aire)
2. Manómetro, llaves de paso. (Para el ingreso del sulfuro de hidrogeno)
3. Medidor de Flujo aire
4. Medidor de Flujo gas
5. Amplificador de señal y tarjeta de adquisición de datos
6. Fuentes de alimentación necesaria parar calentar los sensores
7. Cámara de acero donde se coloca los sensores.
8. Computadora.



(a)



(b)

Figura 15. (a) Curva de Calibración de la Fuente de Poder utilizada para calentar los sensores. (b) Pantalla de control del sistema de medida de voltaje de los sensores de gas. Mediante esta pantalla se adquirieron los datos de voltaje de la capa de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$.

Para poder medir la diferencia de potencial analógica que se registra en el sensor, esta debe ser amplificada mediante un amplificador y convertida en una señal digital por una interface (5) para que luego ser leída mediante una computadora (8) por el programa software gas sensor que fue creado en el lenguaje Lab View. Todas las medidas que se han realizado fueron a corriente continua. En la Figura 15. b se muestra la ventana del programa software Gas sensor donde se observan los parámetros controlados y registrados.

La figura 16, muestra un detalle del interior de la cámara de acero del equipo cuyo volumen es de 500 cm^3 suficiente para alojar 4 sensores. Éstos están sujetos por unos conectores metálicos que permiten que en el interior de la cámara no existan gradientes difusionales.

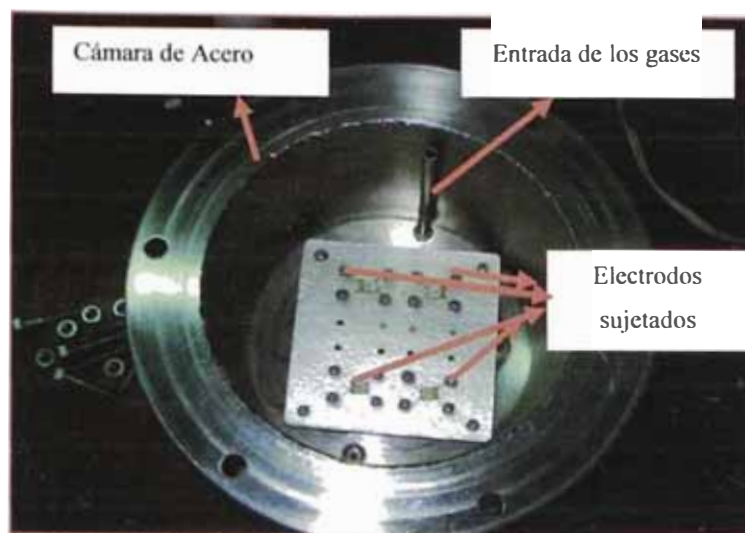


Figura 16. Detalle del interior de la cámara de acero.

Los parámetros generales para realizar los ensayos con los sensores se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Parámetros principales para realizar las mediciones de los sensores de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$.

PARÁMETRO	VALOR
Presión del ingreso de aire	2.5 bar
Presión del ingreso del gas a analizar	2.5 bar
Temperatura de trabajo	150 -400 °C
Concentración del gas a analizar	30,50,70,90 ppm

Las características de la fuente de sulfuro de hidrógeno y aire sintético se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Características de la fuente de sulfuro de hidrogeno y aire sintético

	SULFURO DE HIDRÓGENO	AIRE SINTÉTICO
Volumen del cilindro	1 m ³	10 ⁸ m ³
Presión del Cilindro	153 bar	200 bar
Concentración	99.02 ppm H ₂ S en N ₂	O ₂ 20.7 % CO < 1 ppm CO ₂ < 1 ppm H ₂ O < 5 ppm
Incertidumbre analítica	+/- 2 %	+/- 5 %

Antes de empezar un experimento y la variación de voltaje se da un tiempo de estabilización al sensor debido a que la temperatura programada para la medición demora en homogenizarse en toda la cámara. Es necesario esperar un tiempo para estabilizar el sensor a la temperatura de trabajo deseada (Ver tabla 14).

Tabla 14. Voltajes aplicados para calentar los sensores; se utilizó la ecuación correspondiente a la curva de calibración de la figura 15.

VOLTAJE(V)	TEMPERATURA °C
3.5	159
4.5	205
5.5	251
6.5	296
8.5	388

En la primera parte en el proceso de estabilización se ha abierto la llave de aire. Después de este proceso, se ha abierto la llave del gas de sulfuro de hidrogeno paraqué en combinación con la del aire se obtenga la concentración deseada. En la tabla 15 se muestran los flujos fijados para las diferentes concentraciones de sulfuro de hidrógeno.

Tabla 15. Caudales de entrada en los flujómetros para la obtención de las diferentes concentraciones de sulfuro de hidrógeno

Flujo de Aire cc/min	Flujo de Sulfuro de hidrógeno, en cc/min (99.02ppm)	Concentración de sulfuro de hidrógeno, en ppm
100	900	90
300	700	70
500	500	50
700	300	30

La sensibilidad del sensor se determinó mediante la siguiente expresión: G_{gas}/G_0 , donde G_{gas} , es la conductancia medida en presencia del sulfuro de hidrogeno mezclado con aire y G_0 , es la conductancia medida en presencia de solo aire. El equipo de ensayo de sensores recoge valores de voltaje los cuales son transformados a valores de conductancia mediante la siguiente fórmula:

$$G = Vx/[R(V - Vx)] \text{ Ecuación 17}$$

Donde, Vx es el voltaje que se mide en el equipo, V es el voltaje de referencia (5 voltios), R igual a $20 \text{ Mohm} = 20 \times 10^6 \text{ ohm}$

Para poder limpiar la superficie de los posibles trazas del gas analizado en el sensor, se cierra la llave de los gases y se somete a éste a una temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por unos cinco minutos. Una vez que la superficie del sensor está limpia se vuelve a utilizar para una nueva medición.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

IV. 1 Formación de la hematita:

Debido al momento dipolar elevado ($\mu = 1,84$ Debye) y la elevada constante dieléctrica ($\epsilon \sim 80$) en estado líquido que tiene el agua, ésta puede causar la disolución de la sal $[Fe(NO)_3] \cdot 9H_2O$, disociándose en los iones Fe^{3+} y NO_3^- solvatados, formando complejos $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ⁽²⁰⁾, las moléculas de agua se pueden volver más ácida debido a la elevada polarización del hierro ⁽²⁹⁾, la cual puede generar una hidrólisis por el rompimiento de enlace $O - H$ promoviendo la desprotonación de los iones metálicos acuosos como la ecuación 6 (Ver Pag. 23); esta reacción del ácido acuo-complejo y la base agua generaría una solución férrica de pH entre 3 y 4.

La naturaleza de las especies que se forman en un medio acuoso dependen principalmente del estado de oxidación Z del catión y del pH de la solución. En la Figura 17, se observa una vía cualitativa para predecir el tipo de precursor formado. Mediante este diagrama podríamos establecer que los cationes Fe^{3+} pueden formar complejos acuo-hidroxos y/o hidroxos sobre un amplio rango de pH.

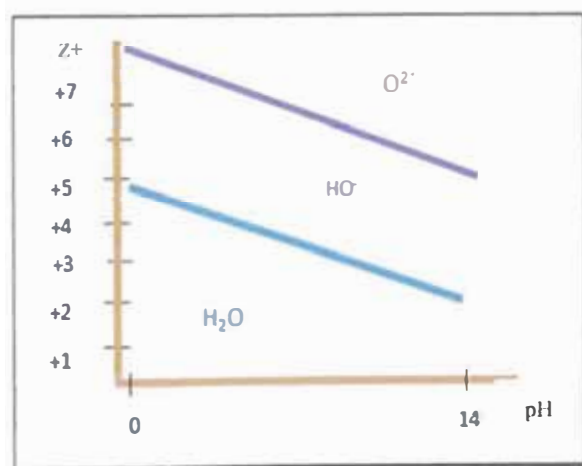
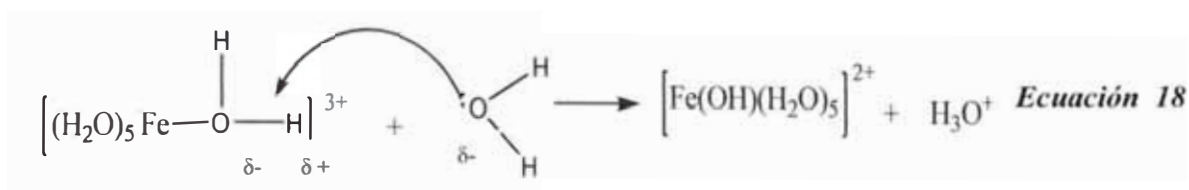


Figura 17. Naturaleza de los ligandos en la esfera de coordinación en función de la carga formal Z y el pH del medio ⁽²⁰⁾.

Yuri y Alarcón ⁽³⁰⁾ han propuesto la formación de un complejo acuo-hidroxo (ecuación 16), basándose en el modelo de la carga parcial propuesto por Livage; este modelo se sustenta en estudios teóricos sobre la electronegatividad realizados por Sanderson, Iczkowski – Margrave y Klopman y relaciona el principio de ácidos y bases duros y blandos (ABDB) propuesto por Pearson. Ellos calcularon la carga parcial de los compuestos implicados en la reacción, proponiendo la Ecuación 18:



$$\delta(Fe) = +0.59$$

$$\delta(O) = -0.39$$

$$\delta(Fe) = +0.55$$

$$\delta(H_2O) = +0.13$$

$$\delta(OH) = -0.005$$

Según sus cálculos el oxígeno del agua tiene una carga parcial negativa $\delta(O) = -0.39$, mostrando un carácter nucleofílico. El átomo de Fe del acuo-complejo presenta una alta carga parcial positiva $\delta(Fe) = +0.59$ el cual puede polarizar la molécula de agua de su esfera de coordinación, y producto de esto se genera una carga positiva al hidrógeno, generándose así una reacción ácido base entre el agua y el hidrógeno cargado positivamente.

El producto de esta hidrólisis sigue presentando al átomo de Fe con una alta carga parcial $\delta(Fe) = +0.55$, el cual puede ser atacado por un nucleofilo, como el ligando hidroxilo de otro acuo-hidroxo complejo, ya que este presenta una carga parcial negativa $\delta(OH) = -0.005$. Y de esta forma se podría generar policondensationes de Fe(III) proceso que puede estar controlado por un mecanismo de condensación por coordinación entre los átomos metálicos. La coordinación tiende a formar oligómeros con una cinética lenta. La formación de dímeros y trímeros se muestra en la Figura 18 ⁽³⁰⁾.

olación entre los átomos metálicos. La olación tiende a formar oligómeros con una cinética lenta. La formación de dímeros y trímeros se muestra en la Figura 18⁽³⁰⁾.

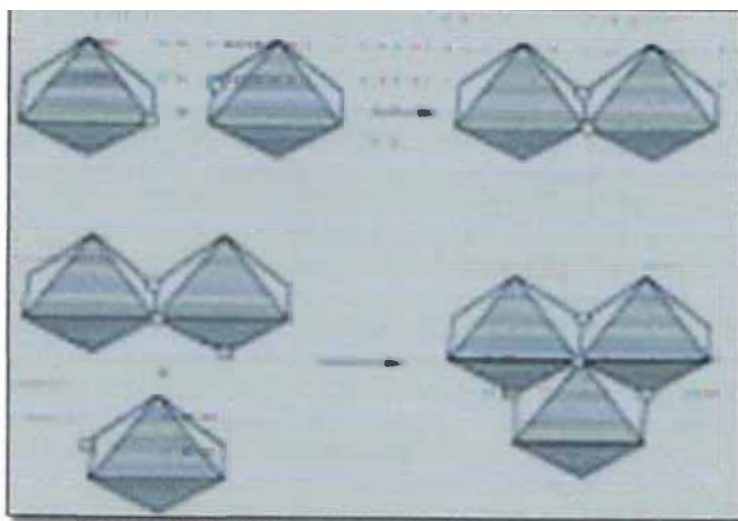
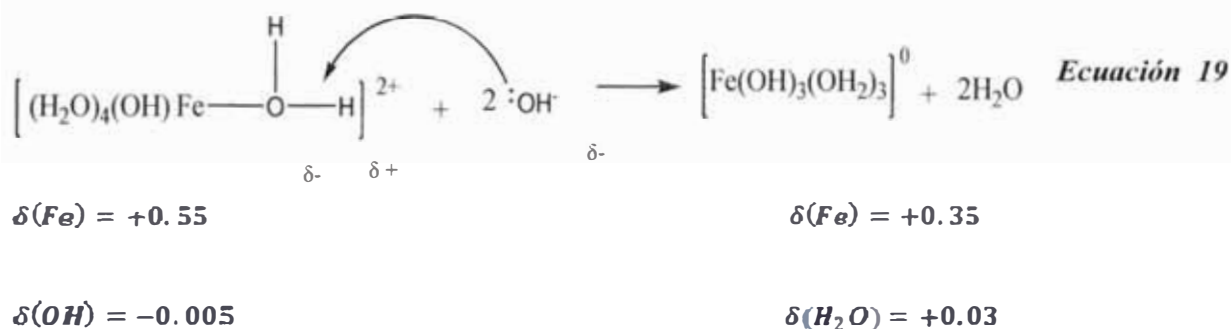


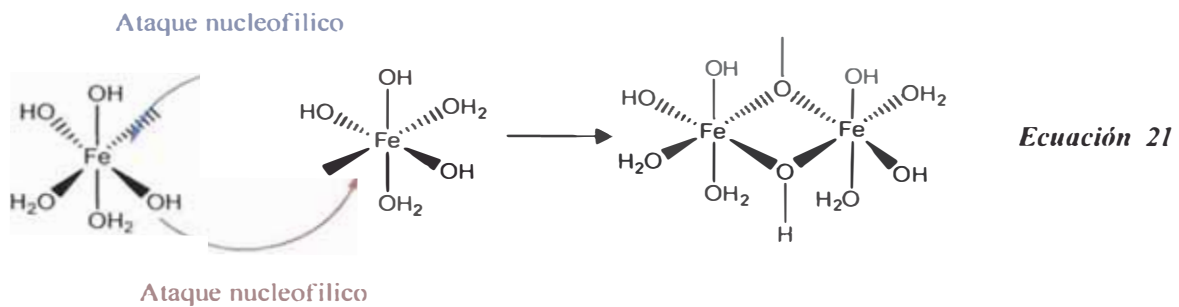
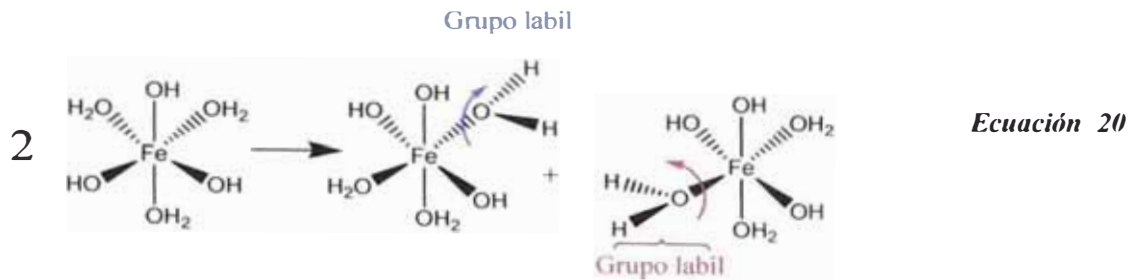
Figura 18. Etapas iniciales de la hidrólisis del Catión Fe (III) donde $o=OH$ ⁽³⁰⁾.

Al añadir la solución precursora a la base, carbonato de sodio pH= 10, genera la precipitación del precursor soluble de carga cero. El mecanismo propuesto por Yuri y Alarcón para un monómero se muestra en la ecuación 17⁽²⁰⁾:

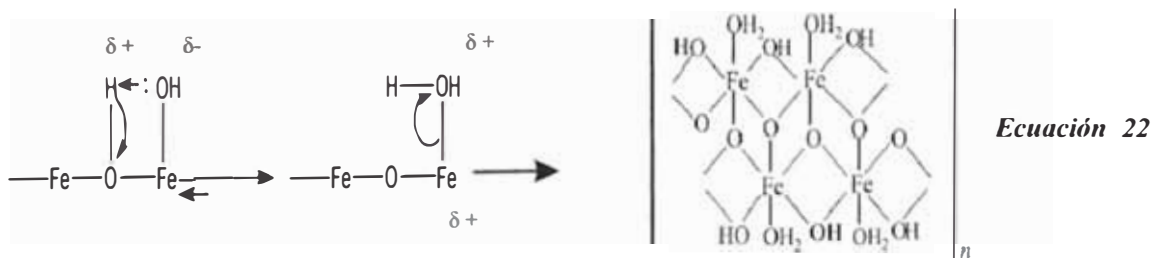


Los grupos OH^- de la base pueden generar una reacción ácido base con el hidrógeno de la molécula de agua debido a la polarización por el hierro, ya que esta sigue teniendo una alta carga parcial positiva. Esta reacción ocurre dos veces hasta la formación del complejo de Fe de carga cero. Estos cálculos de la carga parcial muestran que la carga parcial positiva del hierro va disminuyendo a medida que se van formando más ligandos hidroxilo en su esfera de coordinación.

olación puede ser generado mediante un mecanismo de sustitución; un posible mecanismo muestra la Ecuación 20 y 21. ⁽²⁹⁾



Mediante este proceso se pueden genera oligómeros, ya que basados en los cálculos de la carga parcial del $\delta(H_2O) > 0$ y $\delta(Fe) > 0$, estos pueden presentar un rearrreglo 1,3 electrofílico entre dos ligandos OH^- adyacentes. Ya que puede existir una fuerza neta repulsiva entre el catión Fe y el ligando H_2O , como consecuencia la molécula de agua puede ser removida al formarse un puente oxo en el precursor debido a la inestabilidad de los puentes ol, pudiéndose presentar una competencia entre los mecanismos de olación y oxolación. Este mecanismo propuesto por Yuri y Colaboradores se presenta en la ecuación 22.



La condensación por olación u oxolación de estos iones eléctricamente neutros continúa indefinidamente hasta la precipitación de un sólido los cuales pueden ser del tipo hidróxido, oxihidroxo u óxidos hidratados. Algunas investigaciones previas muestran que estos precipitados parecen tener una composición entre $\alpha - FeOOH$ (goetita) y $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita), la estructura para esta mezcla podría ser $2Fe_2O_3 \cdot FeOOH \cdot 4H_2O$ ⁽³¹⁾. La etapa de calcinación ha permitido, como lo muestra el análisis XRD, obtener la especie α -hematita en la totalidad de los casos.

IV.2 Difracción de Rayos X (XRD)

En la figura 21 se presentan los difractogramas característicos de las muestras de óxido de Fe puro y con polietilenglicol obtenidas por el método de coprecipitación ⁽¹²⁾. Los difractogramas de los óxidos puros sintetizados de la figura 21 muestran mayoritariamente los patrones de difracción correspondientes a Fe_2O_3 en la forma de α -hematita (JCPDS – Internacional Centre for Diffraction Data N° 33-0664). Se definen especialmente los picos mayoritarios de la fase α -hematita para un 2θ igual a $33,18^\circ$ y $35,64^\circ$ con una intensidad relativa de 100 y 70, respectivamente.

En general, las muestras calcinadas han presentado mayor definición en los picos pertenecientes a la $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita),(figura 21), por ejemplo como se observa al comparar los difractogramas de las muestras $Fe_2O_3(pg) - c$ y $Fe_2O_3(pg) - nc$, los picos del óxido calcinado son más definidos y presentan una mejor relación de intensidades relativas pertenecientes a la $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita).

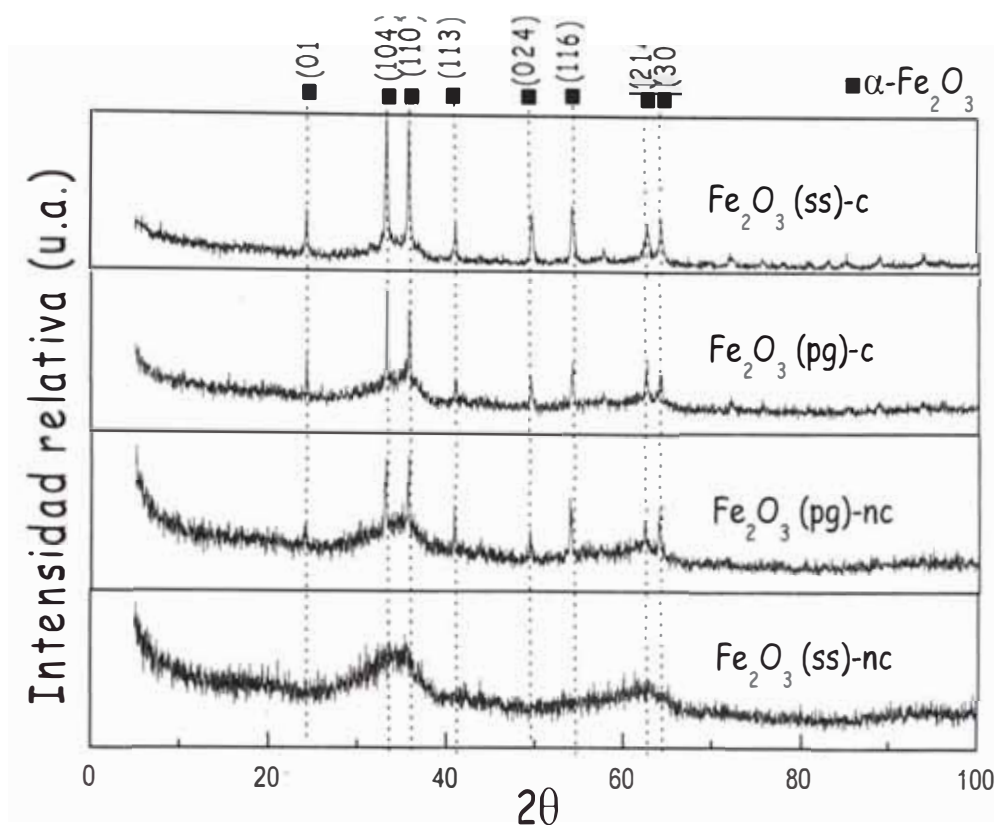


Figura 19. Efecto de la calcinación y del surfactante en los difractogramas de las muestras basadas en nanopartículas de óxido de Fe preparadas por el método Wang

La temperatura de calcinación en las muestras ha sido fundamental para la definición de los planos de difracción de la fase α -hematita como se observa en la figura 20. Pero también es necesaria una velocidad adecuada de calentamiento hasta llegar a la temperatura de calcinación. A una velocidad de 20 °C/min no existe formación de los planos cristalinos ya que se presentan picos no definidos, en cambio a una velocidad de 2°C/min se observa los picos pertenecientes a la hematita, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Esta disminución de cristalinidad debido a la velocidad (20 °C/min), puede deberse a la difusión violenta de los átomos en este proceso, la cual podría no haberles permitido un ordenamiento cristalino definido. Esta difusión de átomos trata de eliminar diferencias de concentración y producir una composición homogénea y uniforme, la cual podría haberse realizado a una velocidad más lenta (2°C/min)⁽³²⁾

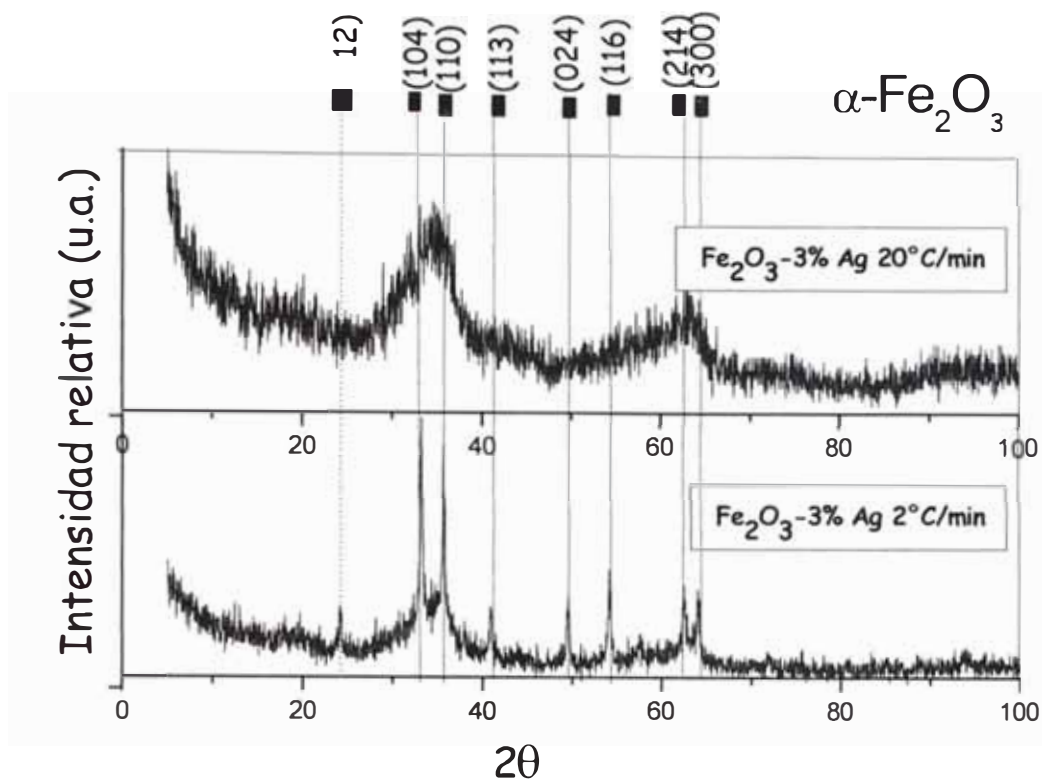


Figura 20. Efecto de la velocidad de calentamiento hasta la temperatura de calcinación en los difractogramas de las muestras basadas en nanopartículas de óxido de Fe preparadas por el método Wang.

El dopaje con Ag no ha afectado el tipo de estructura cristalina formada, hematita $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, como se observa en la figura 21. Por otro lado, la preparación del sensor a partir del precursor cloruro ($\text{Cl-Fe}_2\text{O}_3$ (cs)-c) siguiendo un tratamiento experimental similar a las muestras preparadas a partir del precursor nitrato, no ha permitido obtener picos definidos para identificar el tipo de estructura, como se aprecia en la misma figura debido probablemente a la influencia del cloruro en los procesos de nucleación y crecimiento de los granos cristalinos⁽²⁰⁾. Este anión también podría estar presente en el sólido como impureza, posterior al lavado, afectando el proceso de difusión de los átomos durante la calcinación⁽³²⁾.

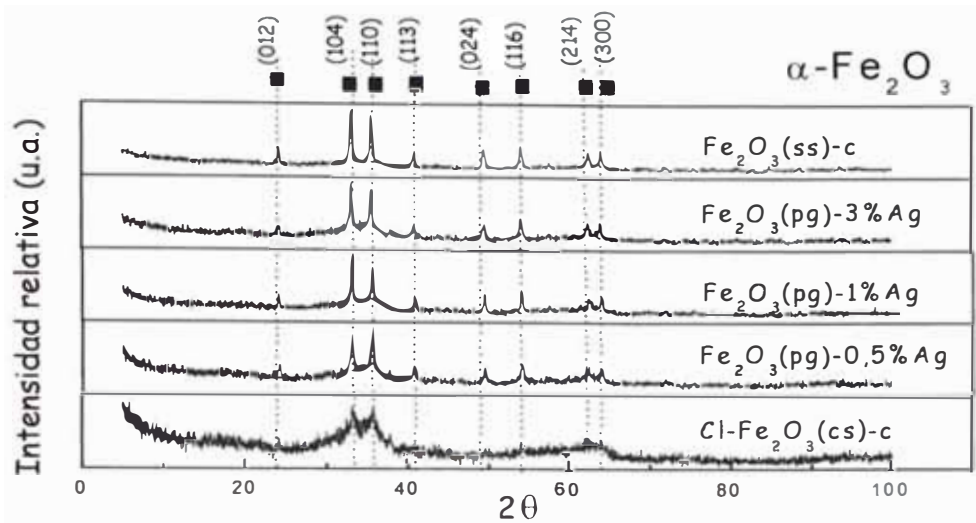


Figura 21. Efecto del dopaje con Ag en los difractogramas de las muestras basadas en nanopartículas de óxido de Fe preparadas por el método Wang.

La figura 22 muestra que la estructura cristalina de la fase α -hematita se mantiene aun después del tratamiento con la pasta realizada con formvar (400 °C por 8 h) aplicado para eliminarla como se observa al comparar la muestra $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{pg})\text{-3\%Ag}$ no soportada (en polvo) con la muestra $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{pg})\text{-3\%Ag}$ soportada en alúmina.

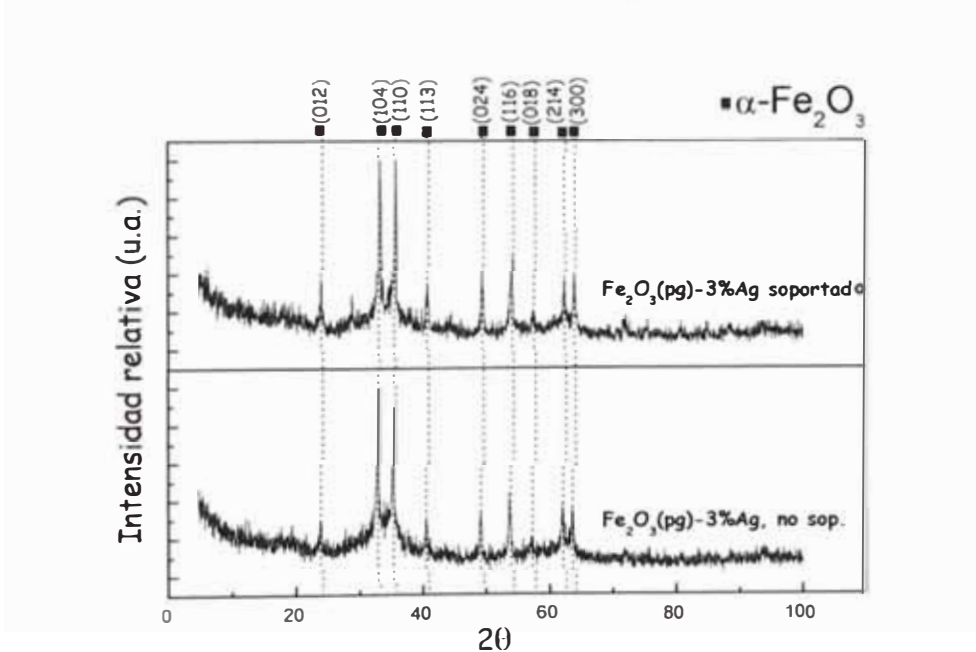
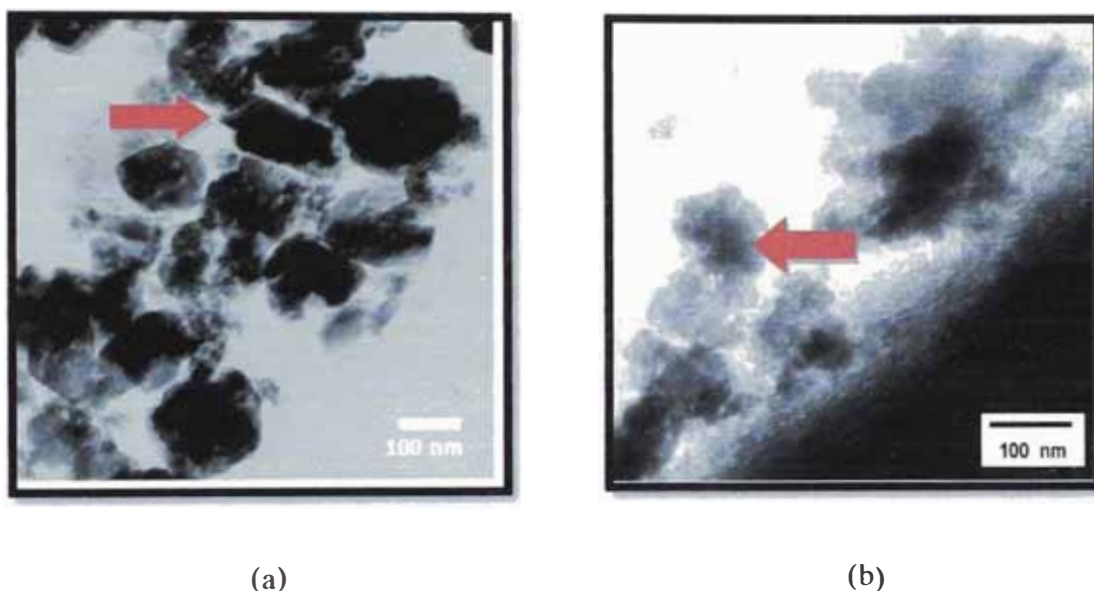


Figura 22. Influencia del tratamiento térmico usado con la pasta en los difractogramas de las muestras $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{pg})\text{-3\%Ag}$

IV.3 Microscopía de Transmisión Electrónica

El análisis TEM permitió detectar que el tamaño de las partículas se ve influenciada por la velocidad con la cual se adiciona la sal precursora de nitrato a la solución precipitante (figura 23), observándose un mayor tamaño (>200 nm) a una velocidad de goteo rápido (60 gotas/min ó 1,5 ml/min), y un tamaño menor (<50 nm) a una velocidad de goteo lento (20 gotas/min o 0,5 ml/min). A esta última velocidad de goteo se prepararon los demás óxidos con el objeto de obtener partículas con tamaños medios de 50 nm y así obtener mayor superficie y por tanto adecuadas para su uso como sensor.



*Figura 23. Micrografías TEM de la muestra α - Fe_2O_3 (ss) a una velocidad de goteo de:
(a) 60 gotas/min (b) 20 gotas/min.*

Los diferentes tamaños presentes a diferentes velocidades de goteo se podrían explicar de la siguiente manera. A menor velocidad podría generarse menor número de colisiones efectivas entre las unidades del soluto y formar núcleos pequeños que pueden redisolverse posteriormente. A alta velocidad, el número de colisiones efectivas es menor y generaría núcleos más grandes que tienden a crecer⁽³³⁾.

En la figura 23a, también se aprecia polidispersión, que podría haberse generado debido a que las etapas de nucleación y crecimiento (difusión agregación o

coalescencia) tuvieron lugar al mismo tiempo⁽²⁰⁾.

Se puede observar en las micrografía TEM correspondiente a la muestra α - $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{pg})$ -c, preparada con precursor nitrato (figura 24a), la presencia de partículas esféricas de tamaño uniforme entre 30 y 50 nm con aglomeraciones de diversos tamaños (ver en la misma figura detalle de ampliación de imagen). Un tamaño similar de nanopartículas se ha obtenido con la misma muestra pero preparada con precursor cloruro.

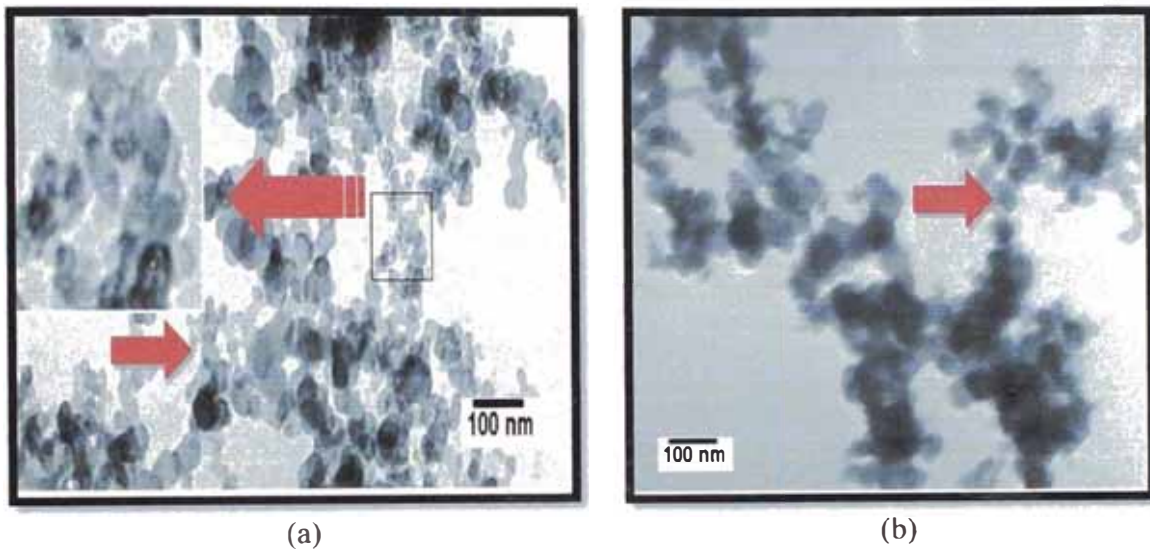


Figura 24: Micrografías TEM de las muestras α - $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{pg})$ -c preparadas con: (a) precursor nitrato, (b) precursor cloruro

En las micrografías de la figura 25, correspondientes a las muestras dopadas con Ag con surfactante y sin surfactante. Se puede apreciar que las nanopartículas se encuentran mejor dispersadas en presencia de surfactante (figura 25 b, d y f) con tamaño promedio menor a 20 nm, a comparación de las mismas preparadas sin surfactante (figura 25 a, c y e), mostrando la influencia favorable del surfactante en la definición del tamaño de las nanopartículas.

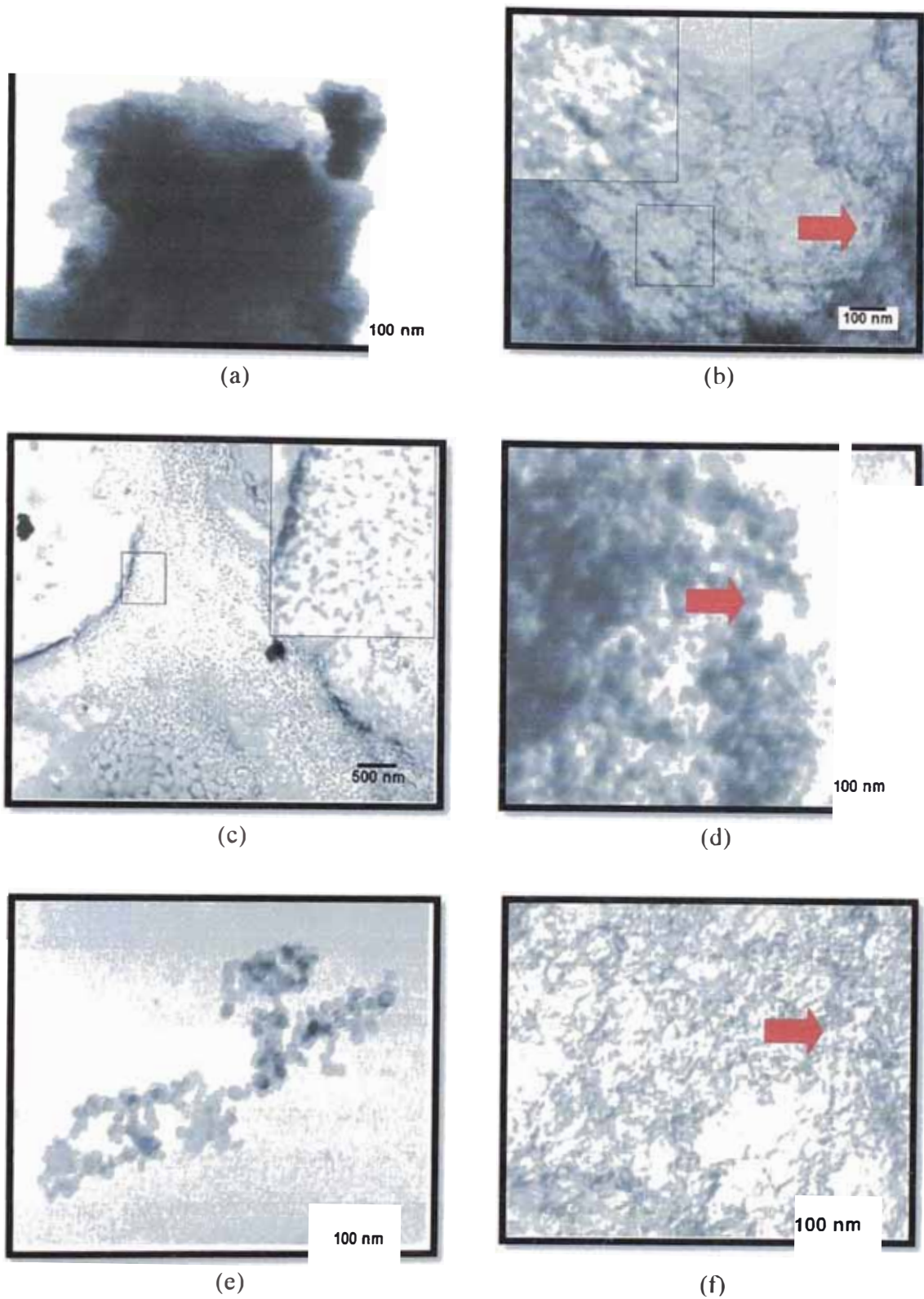


Figura 25. Micrografías TEM de las muestras dopadas con Ag correspondientes a: (a) Fe_2O_3 (ss)-1%Ag, (b) Fe_2O_3 (pg)-1%Ag, (c) Fe_2O_3 (ss)-3%Ag, (d) Fe_2O_3 (pg)-3%Ag, (e) Fe_2O_3 (ss)-5%Ag y (f) Fe_2O_3 (pg)-5%Ag

La formación de aglomerados se explica por la colisión de partículas debido al movimiento térmico y las fuerzas de atracción tipo Vander Walls ⁽²⁶⁾. Para disminuir la agregación se utilizó polietilenglicol-20000 ⁽²⁰⁾, el cual es considerado como un surfactante no iónico (no se disocian en iones hidratados); este surfactante tiene grupos hidrófilos (OH), que le permite ser soluble en medio acuoso. El resto no hidrofílico disminuiría la tensión superficial, la cual podría provocar una disminución en el radio de los núcleos (críticos), y además puede interactuar con los grupos hidroxilo (OH) presentes en la superficie del sólido, generándose un efecto estérico, explicando la mayor dispersión y menor tamaño de las partículas sintetizadas.

IV.4 Microscopía de luz blanca

La impregnación de las nanopartículas de óxido de Fe sobre la superficie del soporte de alúmina se analizó por la técnica de microscopía de luz convencional (óptica) a fin de estudiar el grado de homogeneidad superficial y el espesor obtenido por la técnica de deposición por impregnación, con ayuda de la resina (formvar).

En la figura 26 se observa, la dimensión del espesor obtenido de la capa de óxido a través de una vista de perfil, con un espesor de recubrimiento aproximado de 35 μ m, muy por debajo del correspondiente al soporte de alúmina de 600 μ m. En general, un espesor medio de recubrimiento de 100 μ m es el valor obtenido en algunos trabajos con óxido de Fe ^{(34), (35)}. En la misma figura se observa también la porosidad generada por la combustión de la resina.

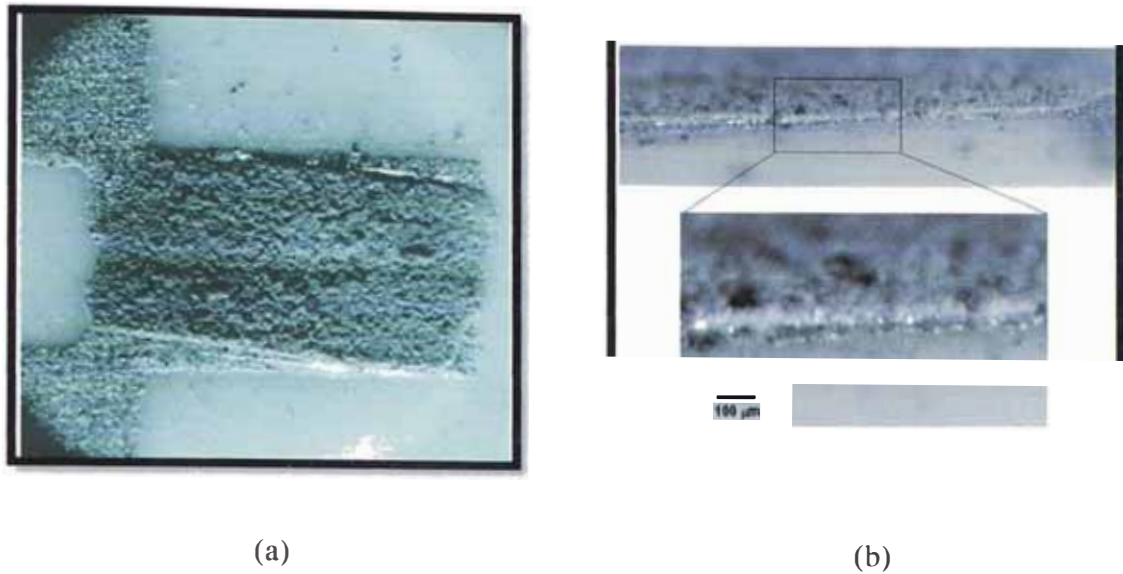


Figura 26. Micrografía por microscopía de luz blanca del recubrimiento de óxido de Fe puro con surfactante con vista a: (a) desde arriba y (b) de perfil.

IV.5 Análisis por Absorción Atómica

La plata se introdujo en la α -hematita por coprecipitación a partir de soluciones precursoras de hierro que contenían Ag^+ , como fue sugerido por Wang ⁽¹²⁾. Con el objeto de comprobar el contenido másico de este metal en el óxido en la proporción establecida en el sensor de óxido de Fe se realizaron algunos análisis mediante el método de Absorción Atómica. A pesar que este método permite cuantificar la plata total, como metal y como ion Ag^+ , este estudio ofrece la posibilidad de cuantificar el total de metal introducido en proporción nominal en el sensor. Como se observa de la tabla 16 existe buena coincidencia de los valores nominales con los valores obtenidos experimentalmente, especialmente para contenidos metálicos mayores que 0,5%.

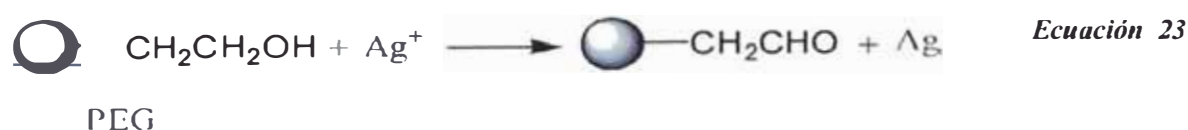
Para cuantificar la plata metálica concentrada en la superficie del sensor (la que realmente actúa en la fase activa del el sensor) se puede aplicar técnicas superficiales como el análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS). La aplicación de esta técnica en este trabajo no ha sido posible y queda como tarea pendiente para trabajos futuros.

Tabla 16. Porcentaje de Plata presente en los óxidos de hierro dopados

MUESTRA	PORCENTAJE TEÓRICO NOMINAL	PORCENTAJE EXPERIMENTAL
Fe ₂ O ₃ (pg)-.5%Ag	0.48	0.24
Fe ₂ O ₃ (pg)-1%Ag	1.15	1.37
Fe ₂ O ₃ (pg)-3%Ag	3.25	3.09
Fe ₂ O ₃ (pg)-5%Ag	5.01	4.25

Los difractogramas mostrados en la Figura 21, muestran que la cantidad de plata añadida (de 0.5% a 5%), no afecta la estructura cristalina matriz de α -hematita. No se logró identificar la presencia de algún compuesto de plata mediante XRD, indicando que posiblemente éste se encuentra lo suficientemente dispersado, que no pudo ser detectado por esta técnica.

La aplicación del surfactante en la síntesis muestra que la presencia del polietilenglicol disminuye el tamaño de las partículas como lo muestra las micrografías TEM (figura 25), además según Wang, la presencia de este polímero en la síntesis del óxido con plata ayudaría en la formación de la plata metálica⁽¹²⁾, ellos se basan en estudios realizados por Chengcai⁽³⁶⁾, los cuales estudiaron la síntesis de nanopartículas de plata con polietilenglicol, sugiriendo la siguiente reacción química (ecuación 23):



IV.5 Adsorción-desorción de N₂ (técnica BET)

En la tabla 17, se recogen los valores de superficie BET de los óxidos de Fe con y sin dopante en ausencia de surfactante y de las mismas muestras utilizando polietilenglicol como surfactante y en la figura 27a, se muestran las isotermas correspondientes a las muestras sin surfactante y figura 27b, con surfactante. En general, todas las muestras presentan una isoterma tipo IV según la clasificación IUPAC, característica de materiales mesoporosos. En general, por este método se han obtenido materiales similares a los preparados en trabajos previos⁽¹⁸⁾.

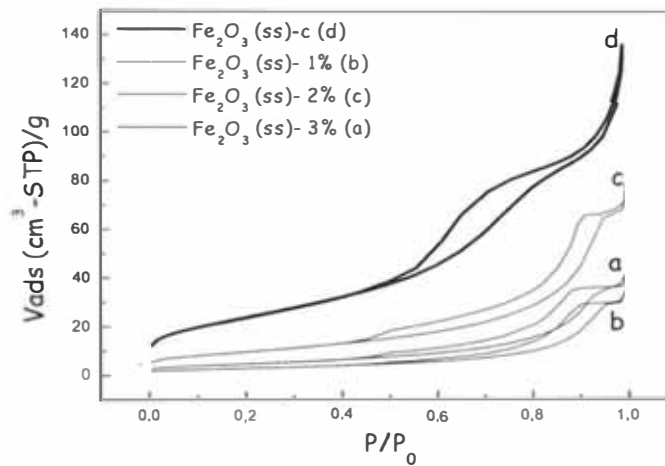
Tabla 17. Superficie BET de las muestras no dopadas y sin dopar preparadas con y sin polietilenglicol

MUESTRA	S_{BET} TOTAL (m²/g)
Fe ₂ O ₃ (ss)	88
Fe ₂ O ₃ (ss)-1%Ag	12
Fe ₂ O ₃ (ss)-2%Ag	36
Fe ₂ O ₃ (ss)-3%Ag	19
Fe ₂ O ₃ (pg)	116
Fe ₂ O ₃ (pg)-1%Ag	48
Fe ₂ O ₃ (pg)-2%Ag	48
Fe ₂ O ₃ (pg)-5%Ag	66

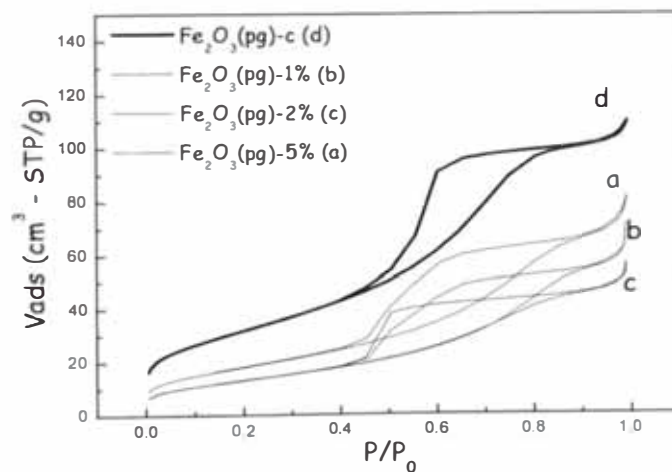
Las muestras con surfactante sin dopar presentaron mayor superficie que su análogo dopado: el Fe₂O₃(ss) da 88 m²/g mientras que Fe₂O₃(pg) da un valor de 116 m²/g. La tendencia es la misma para las muestras dopadas: Fe₂O₃ -1%(s.s) con 12 m²/g mientras que Fe₂O₃ -1%(pg), 48 m²/g. Esta diferencia puede atribuirse al mayor tamaño de la molécula del surfactante, la cual después de ser eliminada por calcinación forma espacios vacíos (poros) de mayor diámetro, ya que según la tabla 7 (Ver pag. 36) las muestras con surfactante muestran un mayor porcentaje de disminución másico, además como se observaron en las micrografías de Microscopia de Transmisión Electrónica, TEM estas presentan un menor tamaño por tanto una mayor superficie. La forma y tipo de isothermas de adsorción de los óxidos preparados con polietilenglicol de la figura 27 son del tipo IV pero la histéresis no está bien definida y podría aproximarse al tipo H1, lo cual se atribuye a materiales con poros aproximadamente cilíndricos⁽³⁷⁾

Como se observa en la tabla 16 y figura 27 el cambio en la magnitud de la superficie conforme aumenta el contenido de plata va disminuyendo y luego aumentando, con cambios en la forma de la histéresis al tipo H2; esto permite establecer que posiblemente estos cambios se deban por obstrucción de la plata en la entrada de los poros o podría estar formando aglomerados independientes sobre la superficie externa tal como sugiere algunos autores⁽¹²⁾.

La presencia de plata en el óxido (Tabla 16) y la disminución de la superficie por la presencia de éste (tabla 17), han evidenciado que la plata coprecipitó con el óxido de hierro.



(a)



(b)

Figura 27. Isothermas de adsorción de las muestras de Fe_2O_3 dopadas con Ag: (a) sin surfactante y (b) con surfactante.

IV.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La figura 28, muestra la diferente morfología que presenta el sensor sintetizado con precursor de sal de cloruro (figura 29c) frente a la sal de nitrato (figura 28a) y dopado (figura 28 b).

Además se observa que la figura 28b, el cual pertenece al óxido dopado 5% presenta una superficie porosa con aglomerados no uniformes similar al sensor no dopado.

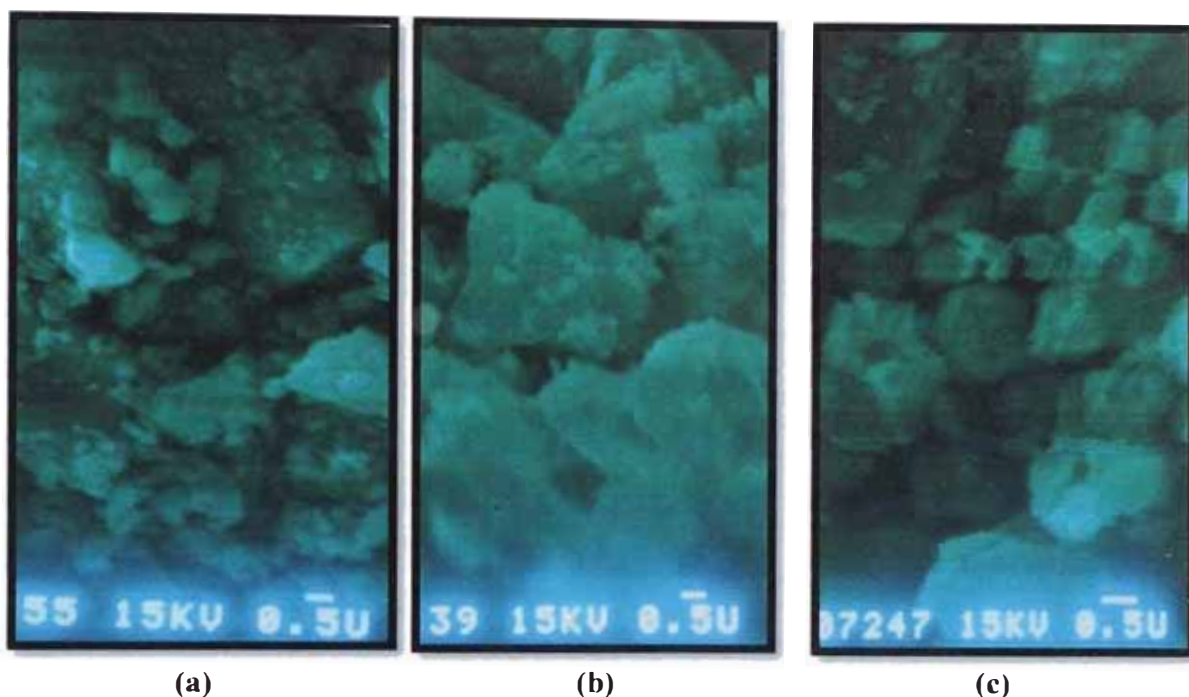


Figura 28. Imágenes de SEM de las muestras $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a) sin dopar (b) Fe_2O_3 (pg)-0,5%Ag y (c) con precursor sal de cloruro

La diferente morfología entre el óxido sintetizado con precursor de sal de cloruro (figura 28c) frente a la sal de nitrato (figura 28a), se puede atribuir a que presentan estructuras cristalinas diferentes (Figura21), concluyéndose que el efecto del anión cloruro se manifiesta tanto en la estructura cristalina como en la morfología. Estudios previos demostraron que el anión puede influir en la morfología de la partícula⁽³¹⁾.

IV.7 Ensayos del Sensor

Para cuantificar la sensibilidad del sensor se han realizado ensayos considerando las siguientes variables experimentales: temperatura de operación, concentración del gas analito y el porcentaje de Ag introducido en el sensor.

La figura 29, muestra la conductancia a diferentes temperaturas de operación para el sensor Fe_2O_3 (pg)-0,5%Ag; esta gráfica muestra que la conductancia aumenta de manera directa con la temperatura.

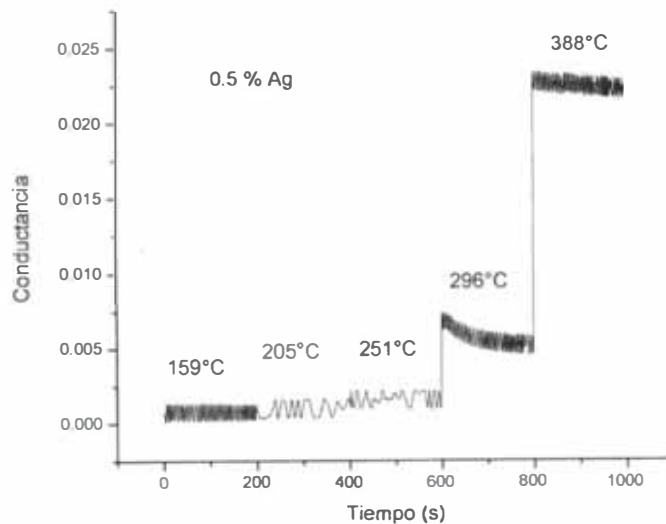


Figura 29. Conductancia en función de la temperatura para el sensor Fe_2O_3 (pg)-0,5%Ag

Este comportamiento es de esperarse para semiconductores debido a la promoción de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción por la energía térmica aplicada.

La figura 30 a, muestra la sensibilidad del sensor Fe_2O_3 (pg)-0,5%Ag a 205 °C respecto al tiempo, apreciándose que los primeros 300 segundos en el sensor expuesto a un flujo de aire, la sensibilidad es aproximadamente constante. Al abrir la llave del sulfuro de hidrogeno se observa una variación en la conductancia, comprobando que este sensor responde (es sensible) a este gas en estas condiciones. Al cerrar la llave la conductancia del sensor disminuye hasta volver a su valor inicial

(sin presencia de sulfuro). Este mismo comportamiento también se ha observado para el sensor de Fe_2O_3 (pg)-1%Ag.

En la figura 30 se muestra también que los sensores Fe_2O_3 (pg)-0,5%Ag y Fe_2O_3 (pg)-1%Ag necesitan un tiempo de respuesta mayor a los 100s para manifestar una señal relativamente estable, y un tiempo de recuperación menor de 50 s. En general, todos los sensores presentaron un tiempo de respuesta y recuperación mayor a los 50 s a diferentes rangos de temperatura y concentraciones.

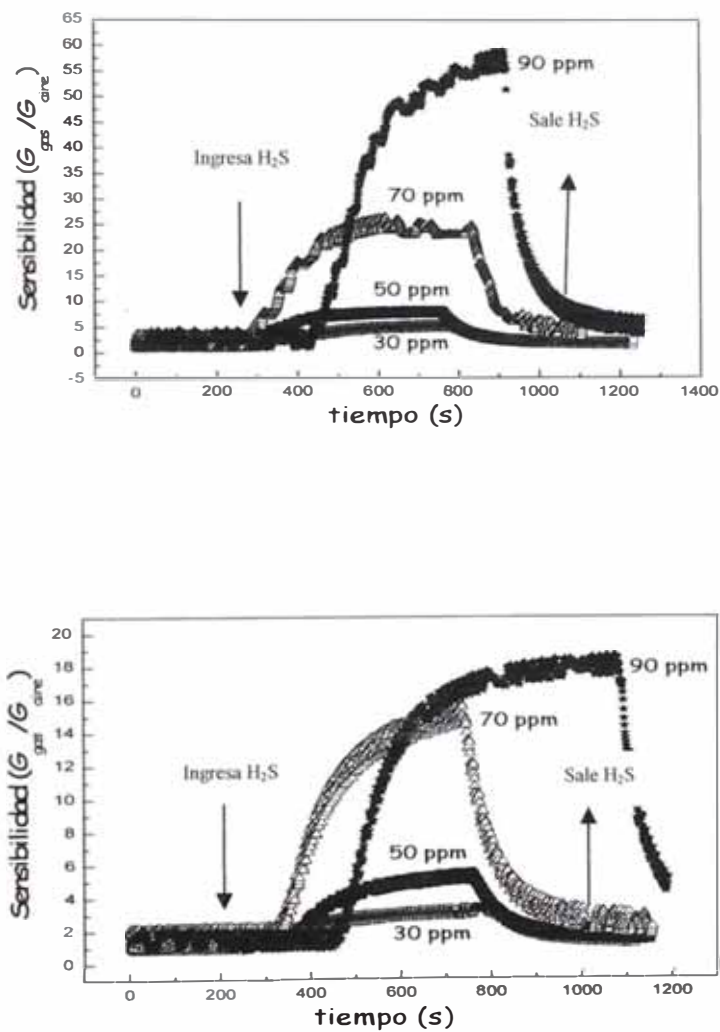


Figura 30. Dependencia de la sensibilidad con el tiempo a 205 °C para Fe_2O_3 (pg)-0,5%Ag (arriba) y Fe_2O_3 (pg)-1%Ag(abajo)

La figura 31 muestra que el sensor dopado a 5% Ag y 3 % Ag, a 90 ppm y a 205 °C, no llegan a recuperar la conductancia inicial después de cerrar la llave del H₂S, a comparación de los sensores dopados 0.5 % Ag y 1 % Ag. Esto puede deberse a la presencia de pequeñas trazas de H₂S, ya que después de aumentar la temperatura a 400 °C puede generar una posible desorción.

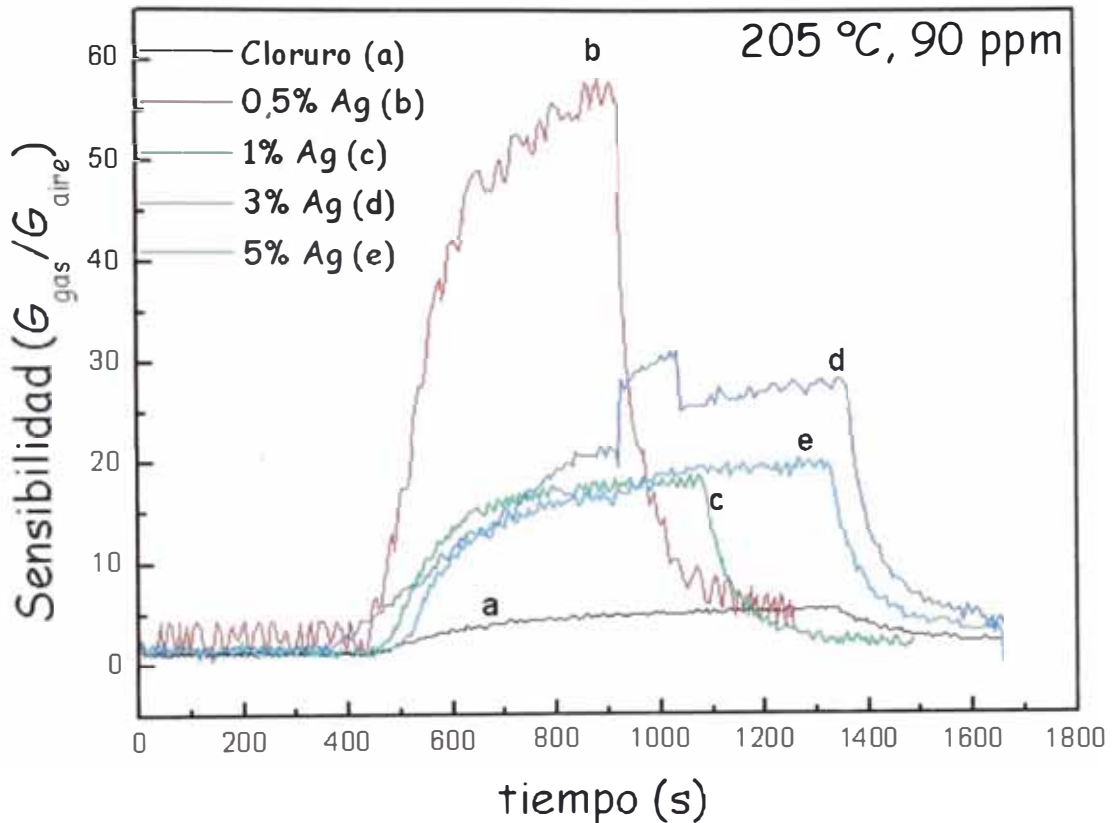


Figura 31. Dependencia de la sensibilidad con el tiempo a 205 °C y a 90ppm para Fe₂O₃ (pg)-cloruro, Fe₂O₃ (pg)-0,5%Ag, Fe₂O₃ (pg)-1%Ag, Fe₂O₃ (pg)-3%Ag y Fe₂O₃ (pg)-5%Ag

Para estudiar el efecto de las otras variables fuera del tiempo de respuesta se ha considerado para la medición de la sensibilidad, los máximos valores para cada ensayo.

En el presente trabajo se han ensayado muestras preparadas a partir de precursor nitrato y cloruro, sin dopar. Como se puede observar en la figura 32 (sensibilidad versus concentración a diferentes temperaturas), el sensor preparado a partir del precursor cloruro muestra una mayor señal comparado con el preparado con

precursor nitrato. Esta diferencia se puede atribuir posiblemente a la presencia del cloro residual en la estructura del sensor que ha quedado luego de los tratamientos térmicos, considerando la poca volatilidad del cloruro ⁽³⁸⁾.

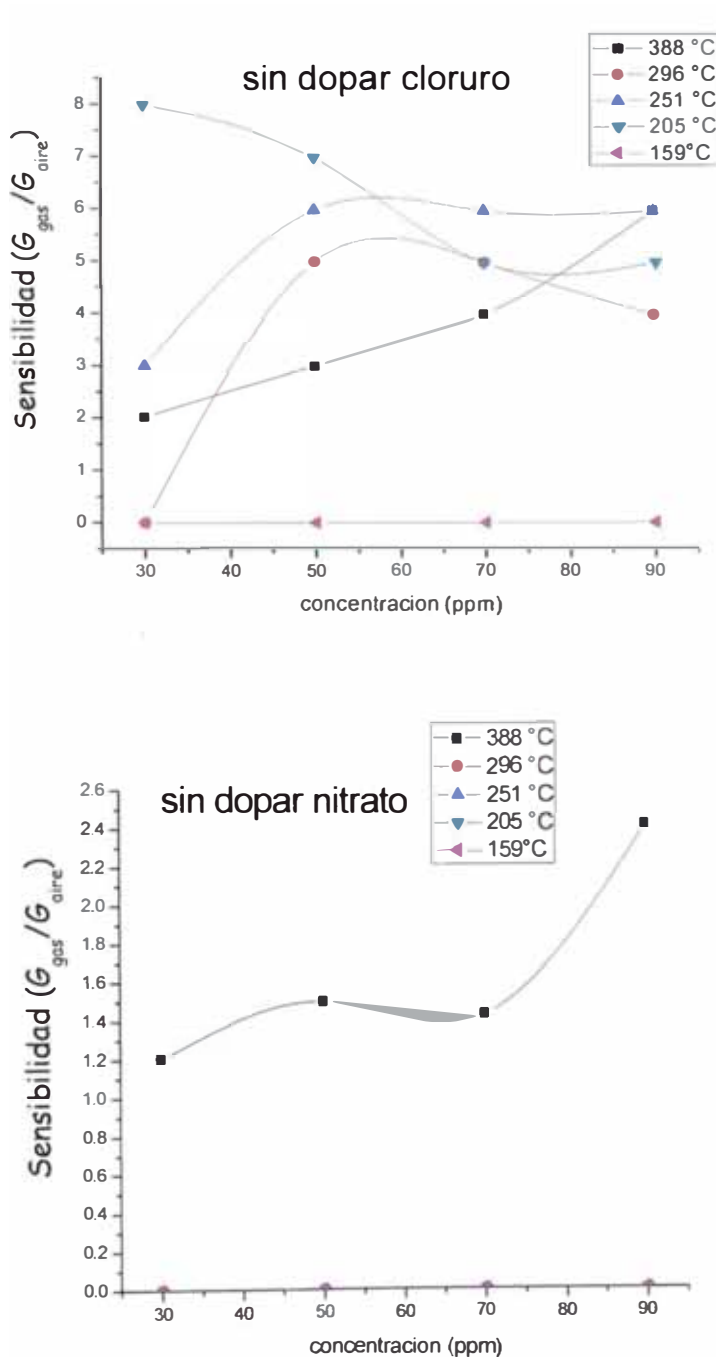


Figura 32. Gráficas de sensibilidad Versus concentración para los sensores de óxido de Fe preparados a partir de: cloruro (arriba) y nitrato (abajo).

En esta misma figura (32) se muestra también que el sensor sin dopar (precursor cloruro), muestra una mayor sensibilidad con respecto al sensor de óxido de hierro sin dopar, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, lo cual podría deberse a los diferentes defectos superficiales presentes por las diferentes de estructuras y morfología.

La presencia de diferentes especies adsorbidas en el sensor de Fe_2O_3 (sin dopar) en los defectos superficiales depende de la temperatura; a temperatura ambiente puede que el oxígeno molecular este adsorbido físicamente (ecuación 8), mientras que al aumentar la temperatura puede quimiadsorberse (ecuación 9,10 y 11,) generándose las especies O_2^- , O^- , O^{2-} (39); los cuales interaccionarían con el gas. Una posible reacción entre el oxígeno adsorbido y el sulfuro de hidrógeno se puede apreciar en la ecuación 14 (pag. 28).

Las muestras dopadas con plata muestran valores de sensibilidad mucho mayores que las no dopadas (que en general presentaron sensibilidad muy baja), indicando que la plata ha jugado un rol primordial en el mecanismo de detección del sulfuro de hidrógeno (figura 33).

En la figura 33 se observa además que a 159 °C y 205 °C los sensores dopados con plata, muestran un aumento de la sensibilidad directamente proporcional con el aumento de concentración del gas, como ocurre a 159 °C con la muestra Fe_2O_3 (pg)-1%Ag (figura 33, arriba) y a 205 °C con la muestra Fe_2O_3 (pg)-0,5%Ag (figura 33, abajo).

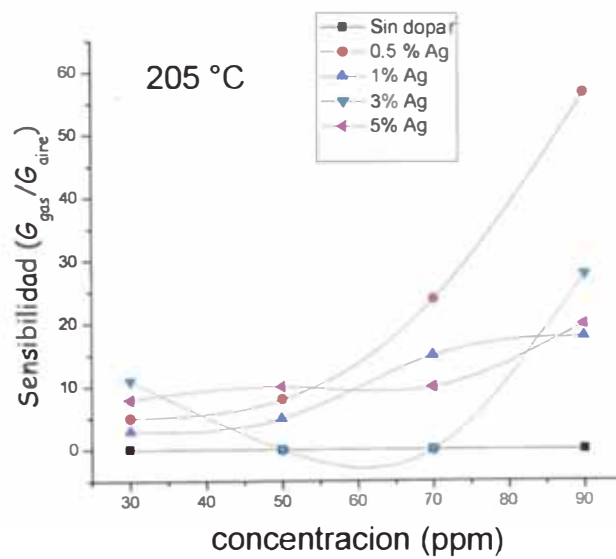
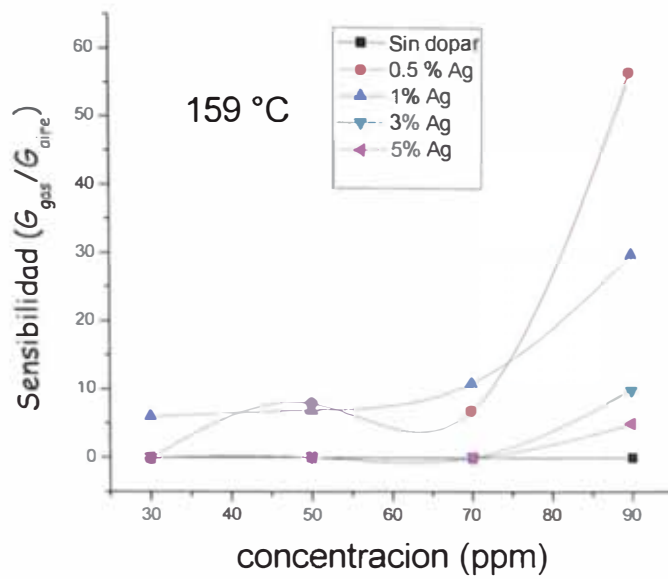
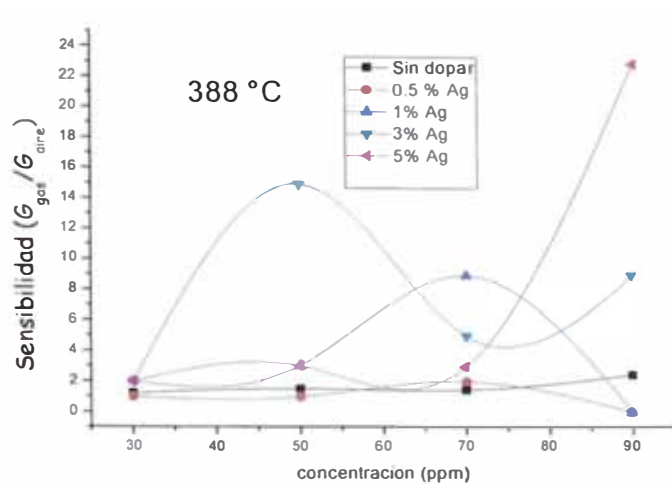
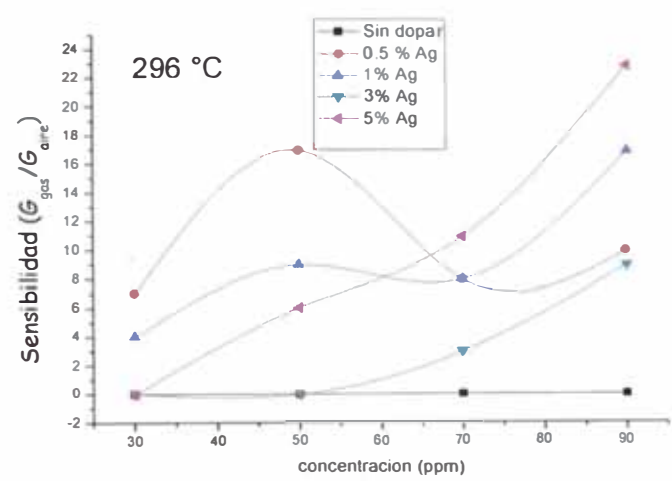


Figura 33. Gráficas de sensibilidad Versus concentración a una temperatura) 159 °C (arriba) y 205 °C (abajo)

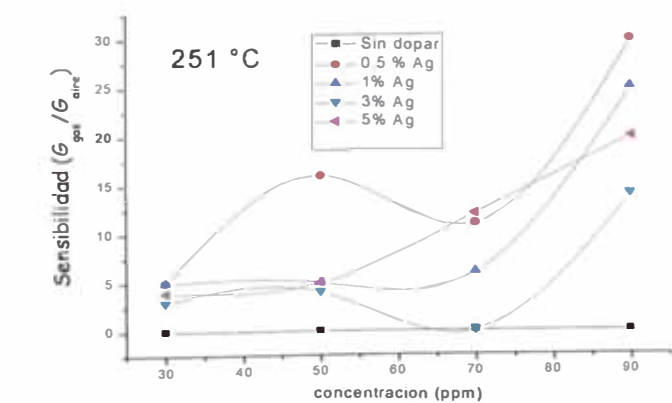
Respecto a la temperatura, los sensores muestran un comportamiento no lineal con la concentración (figura 34). A las temperaturas de 388, 296 y 255 °C, cada sensor presenta un máximo, por lo que se puede inferir que cada sensor a una determinada temperatura presenta una sensibilidad óptima a una concentración definida. A bajas temperaturas (205 °C y 151 °C), los sensores muestran un comportamiento aproximadamente lineal.



(a)



(b)



(c)

Figura 34. Gráficas de sensibilidad Versus concentración para temperatura (a)388 °C ;
(b)296 °C y (c)251 °C

Los sensores dopados con plata presentan un valor mayor sensibilidad en todo el rango de temperaturas estudiado respecto al sensor sin dopar, como se puede observar en la figura 33 y 34

La figura 35, muestra que la señal del sensor dopado a 0.5%Ag y 1%Ag disminuyen fuertemente a medida que aumenta la temperatura, es decir se vuelve menos sensible; muy por el contrario los sensores dopados al 3%Ag y 5%Ag, esta tendencia es menos pronunciada.

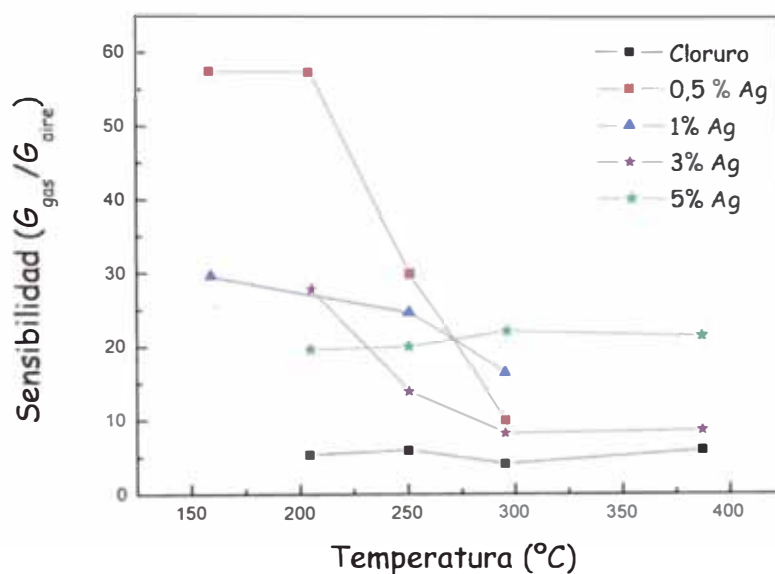


Figura 35. Dependencia de la sensibilidad con la temperatura de operación de los sensores de óxido de Fe puro (con cloruro) y dopados con 0,5%, 1%, 3% de Ag, concentración de H₂S=90 ppm

Los mayores valores de sensibilidad de los sensores se obtuvieron a las temperaturas de 159 y 205 °C (figura 35). El sensor dopado con plata al 0,5 % presentó el máxima valor de sensibilidad respecto a todas las muestras a las temperaturas de 159 °C, 205 °C y 251 °C con una concentración de H₂S de 90 ppm.

En la tabla 18 se muestran las sensibilidades de los sensores dopados a 159 °C y 90 ppm de H₂S.

Tabla 18. Sensibilidades máximas de los sensores a la temperatura de 159 °C y 90 ppm de H₂S

Muestra	Sensibilidad
Fe ₂ O ₃ (pg)-0,5%Ag	58
Fe ₂ O ₃ (pg)-1%Ag	30
Fe ₂ O ₃ (pg)-3%Ag	10
Fe ₂ O ₃ (pg)-5%Ag	5

En la tabla 17 se mostró que los óxidos de hierro sin dopar presentaron una mayor superficie que los dopados, pudiéndose esperar que los sensores basados en estos óxidos presenten una mayor cantidad de defectos superficiales; incrementando así la sensibilidad. Sin embargo, los resultados obtenidos parecen indicar que el estado superficial en los sensores es complejo (no directamente relacionado con la superficie) y que el estado químico de la plata superficial ha influido de manera crucial en la sensibilización del óxido de Fe. Para proponer un mecanismo se requiere estudios más detallados de los defectos superficiales, así como determinar las especies adsorbidas en la superficie y el estado de oxidación de la plata que como se indicó podría analizarse mediante análisis XPS.

Wang y colaboradores, sugieren un posible mecanismo de reacción, que denominan “sensibilización electrónica”, indicando que la plata presente en el óxido está en estado metálico inicialmente y que luego cambia de estado de oxidación por la presencia de oxígeno, formándose el óxido de plata, el cual reaccionaría con el sulfuro de hidrógeno directamente; esta presencia de óxido de plata generaría una separación de carga en la superficie del semiconductor, que disminuye cuando el sulfuro de hidrógeno reduce al metal⁽¹²⁾.

Por otro lado, el sensor 0,5% de Ag ha resultado ser el dopaje óptimo que ha conducido a mayores valores de sensibilidad a la menor temperatura de operación que se observa en la tabla 18 con una señal máxima de 58 muy por encima respecto a los otros sensores dopados al 1%, 3% y 5 % a la misma temperatura y concentración con sensibilidades máximas de 30, 10 y 5 respectivamente.

Además, el sensor dopado con 0,5% de Ag presenta una buena estabilidad térmica a la temperatura de 159 °C después de 4 días del ensayo original (figura 36). Como se observa, la señal de respuesta de máxima sensibilidad se mantiene prácticamente constante después del cuarto día de ensayos, e incluso el tiempo de respuesta fue similar. El buen rendimiento del sensor de 0,5% Ag a la temperatura de 159 °C y estabilidad térmica hace atractiva su aplicación como sensor de H₂S aunque se requiere estudios posteriores para aminorar las temperaturas de operación y mejorar la sensibilidad a bajas concentraciones de H₂S.

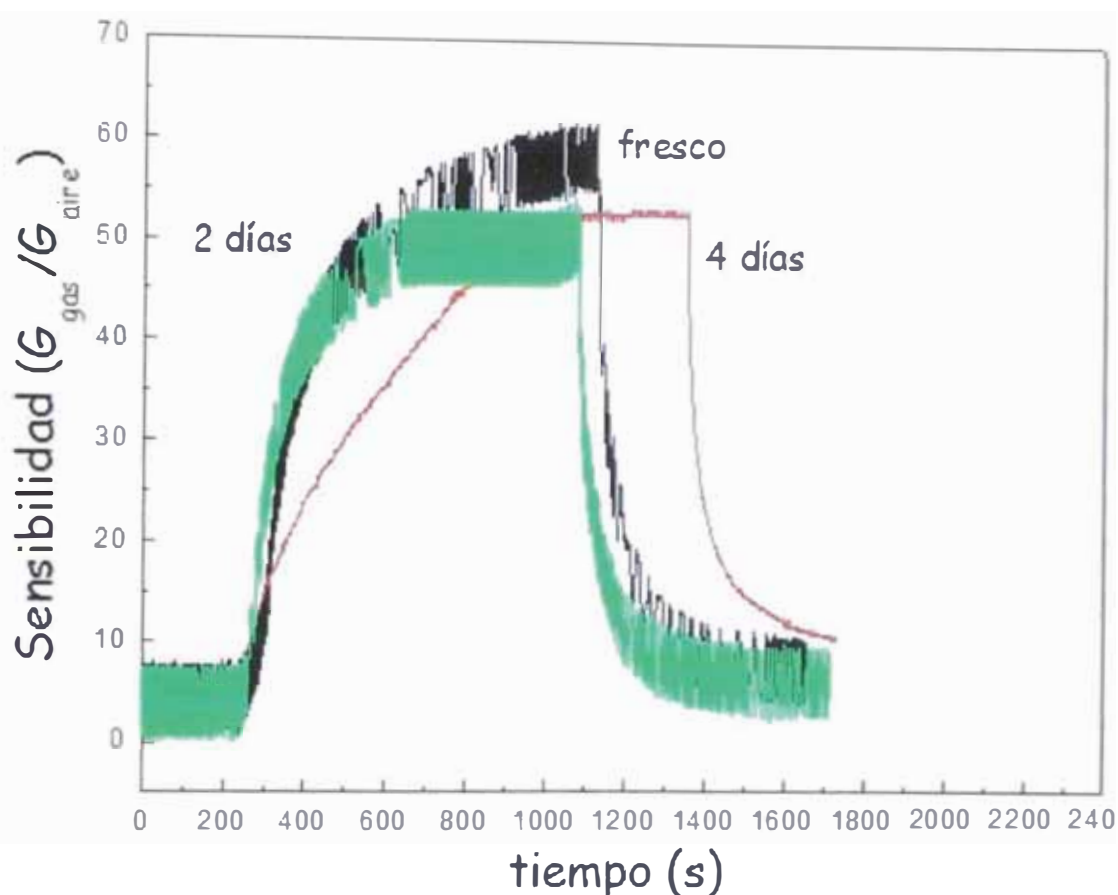


Figura 36. Prueba de estabilidad del sensor de óxido de Fe con 0,5%Ag a la temperatura de 159 °C

Como comentario final, se ha comprobado en general que la presencia de plata aumenta la señal del sensor de manera sustantiva, además que existe diversos parámetros que influyen en la sensibilidad como la temperatura de operación, concentración del gas a analizar, la cantidad de material dopante.

V. CONCLUSIONES

1.- En este trabajo se han preparado sensores basados en nanopartículas de óxido de Fe puros y dopados con Ag por coprecipitación. Los sensores de óxido de Fe dopados con plata mostraron una mayor sensibilidad, que los no dopados comprobando el efecto favorable de la presencia de la plata en el óxido para su comportamiento como sensor.

2.- El análisis XRD de los óxidos sintetizados mostraron la presencia mayoritaria de la fase hematita en todos los materiales, presentando mayor cristalinidad la muestra sin surfactante y calcinada. El análisis TEM ha mostrado la presencia de partículas de tamaño medio de 50 nm.

3.- Se comprobó además que a una velocidad de calentamiento (hasta la temperatura de calcinación) de 2°C/ min favoreció la formación de la estructura cristalina de la fase α -hematita, así también la velocidad de goteo de la solución precursora de 0,5 ml/min influyó favorablemente en el tamaño de la nanopartícula.

4.- La presencia del anión cloruro puede influir en la morfología y la estructura cristalina del sensor y esta su vez influye en la sensibilidad, donde este sensor presentó mayor sensibilidad que su homólogo de precursor de sal de nitrato.

5.- Los ensayos realizados variando la sensibilidad del sensor con la temperatura, concentración revelaron que las muestras preparadas con nitrato y dopadas con plata fueron mucho más sensibles que sus homólogas sin material dopante. El sensor de óxido de Fe dopado con 0,5 % de Ag presentó el mejor comportamiento a la temperatura de 159 °C, con una concentración de 90 ppm.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. **Blanco, Jose Pedro Sanntos.** "*Detección de gases contaminantes urbanos con sensores de estado sólido*". Universidad Complutense de Madrid. Madrid : s.n., 1995.
2. **Seinfeld, J. H.** "*Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*". New York : John Wiley & Sons, 1986.
3. **Bosque, Maria Jesus Lopez.** "*Desarrollo de microestructuras de vidrio/silicio para la fabricacion de sensores de gases con circuiteria CMOS asociada*". Barcelona : s.n., 2003. pág. 8.
4. **E. Comini ,C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri.** "*Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and aplications as chemical sensors*". 2005, Scienncie Direct.
5. **Mikko aronniemi, J. saino, J. Lahtinen.** "*Characterization and gas-sensing behavior of an iron oxide thin film prepared by atomic layer*". 2007, Scienncie Direct.
6. **Fierro, J. L. G.** "*Metal Oxides*". E.E.U.U. : Taylor Francis, 2006.
7. **J. Morales.** "*Propiedades de películas de ZnO dopadas y sin dopar como detector de etanol preparadas por rociado pirolitico*". Revista de la Facultad de Ciencias - UNI. 12, págs. 12-25.
8. **G. Picasso, A. Quintilla A., M. P. Pina, J. Herguido J.** "*Total combustion of methyl-ethyl ketone over Fe₂O₃ based catalytic membrane reactors*". 2003, Applied Catalysis B, págs. 133-143.
9. **Chen, L.N. Xu, W.Y. Li .** "*Fe₂O₃ Nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications*". 2005, Adv. Mater. 17, págs. 582–586.

10. **S. Chakraborty, A. Sen, H.S. Maiti.** "*Selective detection of methane and butane by temperature modulation in iron doped tin oxide sensors*". 2005, Sensors and Actuator, págs. 610-613.
11. **C.L. Zhua, Y.J. Chenb, R.X.Wangb, L.J.Wangb, M.S. Caoc, X.L. Shic.** "*Synthesis and enhanced ethanol sensing properties of α -Fe₂O₃/ZnO*". 2009, Sensors and Actuators B: Chemical, págs. 185-189.
12. **Yan Wang, Yanmei Wang, Jianliang Cao, Huijuan Xia.** "*Low-temperature H₂S sensors based on Ag-doped*". 2008, Sensors and Actuators B, págs. 183-189.
13. **L.H. Huo, Q. Li, H. Zhao, L.J. Yu, S. Gao, J.G. Zhao.** "*Sol-gel route to pseudocubic shaped α -Fe₂O₃ alcohol sensor: preparation and characterization*". 2005, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 107, págs. 915-920 .
14. **A. Cabot, J. Arbiol, J.R. Morante, U. Weimar, N. Barsan, W. Gopel.** "*Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol-gel nanocrystals for gas sensors*". 2000, Sens. Actuators B 70 , págs. 87-100 .
15. **N. Funazaki, A. Hemmi, S. Ito, Y. Asano, S. Yamashita, T. Kobayashi, M. Haruta.** "*Development of carbon monoxide detector using Au fine particles-doped α -Fe₂O₃*". 1993, Sens. Actuators B 14 , págs. 536-538.
16. **Delgado, Raúl Díaz.** "*Tin Oxide Gas Sensors: An Electrochemical Approach.*" Universidad de Barcelona. Barcelona, Madrid : s.n., 2002. págs. 160-170, Tesis.
17. **Loaysa, Maria Luisa Ceron.** "*Estudio Mineralógico de Suelos agrícolas por Espectroscopia Mossbauer*". Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas . 2001. Tesis.
18. **R.M. Cornell , U. Schwertmann.** "*The iron oxides: Structures, properties, reactions, occurrences and uses*". Segunda. s.l. : Wiley-VCH, 2003. págs. 30-34; 127.

19. **U. Schwertmann, R. M. Cornell.** " *Iron Oxides in the Laboratory; Preparation and Characterization*". Segunda. Federal Republic of Germany : WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000. págs. 7,.
20. **Jean Pierre, Livage, Bescher.** " *Metal oxide Chemistry and synthesis*". Paris : Offices, 1994. págs. 20-40.
21. **Göpel, W., Schierbaum, K.D.** " *SnO₂ sensors: current status and future prospects*". 1995, Sensors and Actuators B, págs. 1-12. .
22. **Guemes, Del carmen Horillo.** " *Estudio y realizacion de sensores para co basados en la modulacion de la conductividad electrica del semiconductor SnO₂*. Universidad Complutense de Madrid Facultad de Ciencias Quimicas. 1992. Págs. 75-80, Tesis.
23. **Hernandez, Luis Fernando Reyes.** *Sensores de gas basado en nanoparticulas de WO₃ sensibles a H₂S a temperatura ambiente*. Lima-Peru : s.n., 2006.
24. **Ivanov, Peter Tsalov.** " *Desing, fabrication and characterization of thin-film gas sensor*. España" : s.n., 2004.
25. **CeramTec.** [En línea] [Citado el: 08 de marzo de 2010.] <http://www2.ceramtec.com/Brochures/Electronics/c11/Characteristics.cfm>.
26. **Masuo Hosokawa, Kiyoshi Nogi.** *nanoparticle Technology Handbook*. Amsterdam : Elsevier B.V., 2007.
27. **Van Bekkum, H.; Flanigen, E.M.; Jacobs, P.A.; Jansen, J.C.** " *Studies in Surface Science and Catalysis*". 2001, Elsevier, Vol. 137.
28. **Edicion, Skoog Douglas Quinta.** " *Principio de Analisis Instrumental*". Quinta. 1992. pág. 1123.
29. **Zenitagoya, Yuri.** *2 Sintesis de Soles de Hierro (III) Via el proceso Sol-Gel para la Fabricacion de Peliculas delgadas Electrochromicas de oxido de Hierro*". Universidad Nacional de Ingenieria. Lima-Peru : s.n., 2002. pág. 31, Tesis.

30. **Y. Zenitagoya, H. Alarcón.** "*Polimerización Inorgánica de hierro (III)*". 2, 2003, TECNIA, Vol. 13, págs. 49-58.
31. **J. Livage, M. Henry, C. Sanchez.**"*Sol -Gel Chemistry of transition metal oxides*". 1988, Prog. Solid St. Chem, Vol. 18, págs. 259-341.
32. **Askeland, Donald R.** "*Ciencia e Ingeniería de los Materiales*". 3ra. Mexico : International Thomson Editores, 1998. págs. 105-110.
33. **Carlos Luna Criado, Raquel Mendoza Resendez .**"*Formación de Partículas Nanométricas en soluciones sobresaturada*". 3, Julio 2008, Vol. XI, págs. 244-255.
34. **Wang Y.,Cao J. Kong F., Xia H.** "*Low temperature sensors based on α -Fe₂O₃*". 2008, Sens. Actuators B, Vol. 131, págs. 183-189.
35. **Z. Jing, S. Wu.** "*Synthesis and characterization of monodisperse hematite nanoparticles modified by surfactants via hydrothermal approach*". 2004, Material letters, Vol. 58, págs. 3637-3640.
36. **Chengcai Luo, Yuhong Zhang.** "*The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles*". 2005, Elsevier, págs. 444-448.
37. **López, Raúl H.**" *Adsorción en Sólidos Mesoporosos*". [En línea] [Citado el: 03 de abril de 2010.] <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>.
38. **G. Picasso, A. Quintilla A., M. P. Pina, J. Herguido J.** "*Total combustion of methyl-ethyl ketone over α -Fe₂O₃ based catalytic membrane reactors*". 2003, Applied Catalysis B Environmental, Vol. 46, págs. 133-143.
39. **Y.L. Liu, H. Wang, Y. Yang, Z.M. Liu, H.F. Yang, G.L. Shen, R.Q. Yu.** "*Hydrogen sulfide sensing properties of NiFeO₄ nanopowder doped with noble metal.*" 102, 2004, Sens Actuators, Vol. B, págs. 148-154.
40. **Stern, Arthur C.** "*Fundamentals of Air Pollution*". New York : Academic Pr, 1984.

41. **J. Wang, L. Gao, H. Zheng, M. Ji, T. Shen, Z. Zang.** *"Fabrication and electrochemical properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles"*, 2004, Crystal Growth, Vol. 269, págs. 489-492.

42. **X.F. Chu, D.L. Jiang, Y. Guo, C.M. Zheng.** *"Ethanol gas sensor based on CoFe₂O₄ nano-crystallines prepared by hydrothermal method"*. 120, 2006, Vol. B, págs. 177-181.