

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

TÍTULADA:

**DESARROLLO DE SENSORES BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS
DE HIERRO DOPADOS CON Pd PARA LA DETECCIÓN DE PROPANO**

PRESENTADA POR:

Johny Rojas Barreto

ASESOR:

Dr. Gino Ítalo Picasso Escobar

LIMA – PERÚ

2015

Digitalizado por:

Consortio Digital del
Conocimiento MebLatam,
Hemisferio y Dalse

Dedicatoria:

Con todo mi cariño a toda mi familia que hicieron todo en la vida para que yo pudiera lograr mis sueños.

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis, si bien ha requerido de esfuerzo y mucha dedicación por parte del autor y del asesor de tesis, no hubiese sido posible su finalización sin la cooperación desinteresada de todas y cada una de las personas que a continuación citaré y muchas de las cuales han sido un soporte muy fuerte en momentos de angustia y desesperación.

Primero y antes que nada, quiero dar gracias a Dios, por haberme guiado por el camino de la felicidad, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

Agradecer hoy y siempre a mi familia por haberme dado ánimo, alegría, fuerza y apoyo incondicional, brindándome la fortaleza y motivación para seguir adelante.

Quiero expresar mi más sincero y especial agradecimiento a mi asesor Dr. Gino Picasso, por su ardua colaboración en la realización de la tesis de la mejor forma, ya que sin su continuo apoyo, enseñanzas, persistencia y motivación no hubiera sido posible la culminación de la tesis.

Durante el proyecto de tesis, he recibido colaboración y consejos de los profesores: Dr. Adolfo la Rosa, Dr. Hugo Alarcón, Lic. Marcelino Dávila, Mg. Germán Comina, Dr. Clemente Luyo, Dr. Alcides López, Dr. Silvia Irusta, Mg. Juan Carlos Morales. A quienes quiero agradecerles por los consejos y apoyo invaluable durante la realización de la tesis.

De igual forma agradecer a mis compañeros de la universidad, personal de laboratorio y administrativo por el apoyo en todo momento, muchas gracias nuevamente.

RESUMEN

En el presente trabajo se muestra la preparación de sensores basados en nanopartículas de óxido de Fe dopados con Pd con cargas nominales de 0.25%, 0.5%, 0.75%, 1%, 1.5%, 2%, 5% (porcentaje en masa, gramos de Pd /100 gramos de óxido de hierro) y sin dopar partiendo de sales de nitrato de hierro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Se usó como agente precipitante carbonato de sodio y polietilenglicol (20000) como surfactante. En calidad de soporte de sensor se utilizó alúmina, sobre la cual fue adherida las nanopartículas mediante una resina ligante, formvar (polivinilo formal).

Los sensores fueron caracterizados por las siguientes técnicas: adsorción de N_2 (técnica BET), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). La presencia mayoritaria de la fase α -hematita fue confirmada por los difractogramas XRD. El tamaño promedio de las nanopartículas fue del rango de 60 a 80 nm, con presencia de aglomeraciones de diversos tamaños, estos fueron determinados mediante micrografías TEM. El análisis textural realizado por la técnica de sorción de N_2 (isoterma BET) indicó la presencia de superficie mesoporosa con un área de los sensores en el rango de 78 a 280 m^2/g . El análisis SEM mostró que la presencia de surfactante mejoró la dispersión de las nanopartículas sobre el soporte de alúmina. El análisis de elemental superficial, indicó que el hierro se encuentra con estado de oxidación Fe^{3+} y que el paladio como Pd^{4+} , lo cual lleva a un modelo de control de nivel de Fermi para la influencia del paladio sobre el material sensor.

Para los ensayos con los sensores se utilizó gas propano estandarizado (AIRGAS, 100 ppm) como gas de trabajo para su detección; además se usó aire comprimido (LINDE) para obtener las concentraciones de este trabajo que fueron de 30 a 90 ppm. Para encontrar las condiciones óptimas de trabajo y comportamiento de los sensores (temperatura y concentración), se trabajó en el intervalo de temperaturas de 150 °C a 350 °C. En todos los casos, la sensibilidad de los sensores aumentó en presencia de mayor concentración de

propano. El mejor sensor fue el de óxido de Fe dopado con 0,5 % de Pd. que presentó la mayor sensibilidad a una temperatura de 250 °C, con una concentración de 90 ppm, que se explica por la mejor formación de la fase α -hematita, el efecto promotor del Pd, la mayor magnitud de superficie específica y un tamaño adecuado de las nanopartículas.

PALABRAS CLAVES: sensor de gas; propano; α -Fe₂O₃, dopaje con Pd.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	3
RESUMEN.....	4
CAPITULO I.....	10
1. INTRODUCCIÓN	10
1.1. OBJETIVOS	10
1.1.1. Objetivo General.....	10
1.1.2. Objetivos Específicos.....	10
1.2. PANORAMA GENERAL.....	11
1.3. ANTECEDENTES HISTÓRICOS.....	12
1.4. IMPORTANCIA DEL TRABAJO.....	13
CAPITULO II.....	15
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	15
2.1. ÓXIDO DE HIERRO EN FORMA: α - HEMATITA.....	15
2.1.1. Estructura Cristalina de la Hematita.	15
2.1.2. Propiedades Semiconductoras de la Hematita.	19
2.2. ESTRUCTURA DE ENERGÍA DE BANDA EN SÓLIDOS.....	20
2.3. CONDUCTIVIDAD.....	22
2.3.1. Metales.....	22
2.3.2. Semiconductores y Aislantes	23
2.4. SEMICONDUCTIVIDAD	23
2.4.1. Semiconductores Intrínsecos	23
2.4.2. Semiconductores Extrínsecos.....	24

2.4.3. Descripción del Comportamiento de un Electrón en un Semiconductor másico.....	25
2.4.4. Descripción del Comportamiento de un Electrón en un Semiconductor Policristalino.....	27
2.4.5. Descripción del Comportamiento del Semiconductor en Presencia de un Electrolito.....	28
2.5. SENSORES QUÍMICOS DE GAS.....	30
2.5.1. INTERACCIONES GAS - ÓXIDO MÉTALICO.....	32
2.5.2. ROL DE LA ESTRUCTURA DE CAPA.....	32
2.5.3. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CAPA.....	34
2.5.4. ROL DE LA ADICIÓN DE METALES NOBLES (Dopaje).....	35
2.5.5. PRINCIPIO DE DETECCIÓN.....	36
2.6. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS.....	39
2.6.1. MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN.....	40
2.7. MÉTODO DE IMPREGNACIÓN DEL MATERIAL SENSOR SOBRE EL SOPORTE DE ALÚMINA - TÉCNICA "SCREEN PRINTING".....	41
CAPITULO III.....	42
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	42
3.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE α -Fe ₂ O ₃ MEDIANTE EL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN-WANG.....	42
3.2. MATERIALES Y REACTIVOS PARA LA PREPARACIÓN DE SENSORES.....	45
3.2.1. Soporte de Alúmina.....	46
3.2.2. Los electrodos de Oro y Platino.....	46

3.2.3. La resistencia de Pt.....	46
3.3. PROCEDIMIENTO DE LA PREPARACIÓN DEL SENSOR	46
3.4. CALIBRACIÓN DE LA FUENTE DE VOLTAJE.	48
3.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS METÁLICOS DE HIERRO. .	51
CAPITULO IV	52
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	52
4.1. SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE HIERRO EN FASE α -HEMATITA.....	52
4.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	55
4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	60
4.4. MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA (TEM)	63
4.5. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	68
4.6. ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂ (TÉCNICA BET).....	71
4.7. ENSAYOS EXPERIMENTALES REALIZADOS CON LOS SENSORES BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FE DOPADOS CON Pd.	78
4.7.1. Principio de Detección del Gas Propano.	79
4.7.2. Comportamiento de la Conductancia en los Sensores.....	82
4.7.3. Comportamiento de la Sensibilidad del Sensor.	83
4.7.4. Efecto de la Carga Metálica.	84
4.7.5. Ensayos de Repetibilidad de Sensores	85
4.7.6. Ensayos de Efecto Precursor en la Sensibilidad del Sensor ...	86
4.7.7. Influencia de la Temperatura en los Sensores.	87

4.7.8. Sensibilidad de los Sensores con Respecto a una Determinada Temperatura.	90
4.7.9. Tiempo de Recuperación y Respuesta del Sensor.....	94
4.7.10. Ensayos de Estabilidad del Sensor.	96
4.7.11. Selectividad del Sensor.	96
CAPITULO V.....	98
5. CONCLUSIONES	98
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100
7. ANEXOS:	103
7.1. Laboratorio de Físicoquímica - Equipo de Sensores.....	103
7.2. Difractogramas Importantes.	104
7.3. Espectro XPS del Pd y OPd. [31].....	105
7.4. Artículos Publicados.....	105
7.5. Contribuciones en Congresos	105

CAPITULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1.OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo General

El propósito de este trabajo es el desarrollo de sensores basados en nanopartículas de óxido de hierro en fase α - hematita mediante el método coprecipitación y que han sido dopadas con paladio para potenciar las propiedades químicas y electrónicas de la hematita para la detección de gas propano.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar las nanopartículas de óxido de hierro en fase α -hematita mediante el método de coprecipitación.
- Caracterizar el material sensor basado en nanopartículas de óxido de hierro dopados con paladio mediante las siguientes técnicas: difracción de rayos X (XRD), sorción de N_2 (método BET), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).
- Evaluar el desempeño de los sensores en la detección de gas propano mediante las principales características del sensor: señal de respuesta, tiempo de respuesta, tiempo de recuperación, reproducibilidad y estabilidad.

1.2. PANORAMA GENERAL

La preocupación de los niveles de contaminación del medio ambiente cada vez más crecientes, como los impactos originados por las descargas industriales y el aumento dramático de la toxicidad como el crecimiento de zonas industriales ha incentivado el desarrollo de nanomateriales más eficientes para el control de las concentraciones de los gases tóxicos por debajo de los límites permisibles.

El diseño de sensores basados en nanomateriales cada vez más sensibles para monitorear gases tóxicos en centros laborales y en ambientes domésticos presentan un aporte importante de la nanotecnología en las ciencias ambientales, ecología y protección ambiental. Diversos sensores químicos en estado sólido basados en óxidos nanoestructurados como SnO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 han resultado ser buenos dispositivos de detección de gases como CO , NO , NO_x , H_2S , debido a su bajo coste, pequeñas dimensiones, fácil operatividad de funcionamiento y buena reversibilidad [1-3]. En particular el óxido de Fe, en su fase cristalina más estable α -hematita ha sido ampliamente utilizado como catalizador en intercambiadores iónicos, como material magnético, en baterías iónicas de litio entre otros, aunque su aplicación como sensor de gas es relativamente reciente, su uso como sensor de gas ha encontrado limitaciones debido a su baja sensibilidad y altas temperaturas de operación (200°C) para obtener una respuesta rápida y reproducible [1-2].

La principal limitación del óxido de hierro como material sensor es la alta temperatura de operación que disminuye la sensibilidad del material de partida. La introducción de dopantes como Pd, Pt, Ag y Au en la matriz estructurada de óxido persigue utilizar las propiedades detectoras estabilizando el componente activo (inhibición del crecimiento grano), controlando el tamaño del grano [4-6].

En el presente trabajo se estudió los principios básicos de la preparación de sensores de gas basados en nanopartículas de óxido de Fe (semiconductor tipo-n) por el método de coprecipitación [7]. Para mejorar su eficiencia se ha usado como material dopante el Paladio para la detección de gas propano.

1.3. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

El interés en la protección ambiental y la creciente demanda de monitoreo y control de gases tóxicos en ambientes cerrados ha incentivado el desarrollo de sensores de gas, se han empleado diversos materiales como elemento sensor, en especial semiconductores basados en óxidos metálicos nanoestructurados como SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 , In_2O_3 , [8-11] puros y dopados con metales nobles, como Pd, Pt, Au, Ag, han resultado buenos dispositivos para la detección de gases como CO , NO_x , H_2S , NH_3 debido a su fácil operatividad de su funcionamiento, buena sensibilidad y estabilidad [1-3].

Las características estructurales de los semiconductores de tipo-n como la presencia de vacancias cargadas negativamente, facilitan la quimisorción del oxígeno en el estado atómico y su interacción de las moléculas de un gas reductor, resultando en el aumento de la conductividad del sistema. Sobre este fundamento fisicoquímico, la α -hematita como material nanoparticulado ha resultado un buen semiconductor para la detección de gases, debido a las especiales propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas, que sustancialmente depende del tamaño y forma de las partículas.

Los métodos de preparación de α -hematita persiguen obtener el tamaño apropiado de las nanopartículas así como proveer medios de estabilización frente al aumento de temperatura empleado por ejemplo agentes antiglomerantes. Con el objeto de aumentar la sensibilidad y estabilidad de sensores basados en óxidos de hierro, se ha dopado la estructura con metales nobles como Au, Pt, Ag [4-6]. En el presente proyecto se propone Pd como un metal noble relativamente económico respecto a sus análogos y que ha funcionado como dopante eficiente en diversos dispositivos [5].

El propano se ha seleccionado como molécula modelo para este trabajo, considerando que es en nuestro país el combustible doméstico e industrial más difundido. El control de este gas, dentro de los límites permisibles, en pequeña y gran escala es importante, y en este sentido, este proyecto busca solucionar un problema medio ambiental práctico.

1.4. IMPORTANCIA DEL TRABAJO

Sensores semiconductores basados en óxidos metálicos se utilizan ampliamente como transductores metálicos para evaluar la concentración de gases de varios tipos como H_2 , CO , CH_4 , H_2S , NO_2 , [1-11] entre otros. La investigación de nuevos materiales que aseguren una alta sensibilidad, combinado con un tiempo de respuesta corto, y una buena estabilidad estructural térmica, ha incentivado la aplicación de sensores basados en óxidos metálicos nanoparticulados como SnO_2 , WO_3 , ZnO [8-11]. Sin embargo el óxido de hierro (en forma α -hematita) ha recibido como sensor menos atención en la literatura a pesar de sus propiedades eléctricas, alta capacidad de quimisorción de oxígeno y buena estabilidad estructural [7].

En estado puro de óxido de hierro se ha aplicado, en forma limitada, como sensor de algunos gases reductores como CO , empleando el método de precipitación química para la síntesis de las NP's del óxido mediante el método sol-gel. Otros métodos de preparación de nanopartículas de α - Fe_2O_3 se han aplicado como el de micro emulsión, método hidrotérmico, hidrólisis forzada, deseando controlar el tamaño, la forma de las partículas, la definición cristalina y la señal de respuesta [12-15].

La principal limitación de óxido de hierro como material sensor es la alta temperatura de operación que disminuye la sensibilidad del sensor, por tanto la introducción de dopantes como Au , Ag , Pt tienen por objetivo mejorar la sensibilidad, estabilización del componente activo (inhibición del crecimiento del grano) y controlando el tamaño del grano [4-6].

El presente trabajo tiene por objetivo mejorar las propiedades químicas y eléctricas del semiconductor Fe_2O_3 mediante el dopaje con Pd , ambos materiales completamente accesibles para usarlo como sensor del propano, un gas combustible de uso frecuente en nuestro país, en la industria como fuente energética y ahora en el transporte urbano, contribuyendo en el campo de la protección ambiental, asegurando su control en ambientes cerrados, dentro de los límites permisibles.

La correlación del método de preparación de las nanopartículas dopadas con Pd con la sensibilidad del sensor, así como la influencia de la carga metálica del dopante, con las propiedades del sensor es uno de los puntos centrales de este trabajo.

CAPITULO II

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. ÓXIDO DE HIERRO EN FORMA: α -HEMATITA

Es uno de los minerales más abundantes sobre la superficie terrestre, de composición química: Fe_2O_3 además es el mineral más importante de hierro, sus gamas de color van de rojo a marrón y de gris ha plateado como se muestra en la figura 1, a pesar de que la hematita tiene una apariencia muy variable siempre produce una raya de color rojiza.



Figura 1. La hematita en la naturaleza y las diferentes tonalidades en las que se encuentra.

2.1.1. Estructura Cristalina de la Hematita.

En general la estructura de muchos óxidos de hierro puede ser descrita principalmente como planos compactados de átomos de O y Fe, 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) [16-17].

Tabla1. Tipos de estructura y sistema cristalino de óxido de hierro

MINERAL	SISTEMA CRISTALINO	TIPO DE ESTRUCTURA	DIMENSIONES DE CELDA (nm)	UNIDAD DE FORMULA POR UNIDAD DE CELDA, Z	DENSIDAD (g/cm)
Hematita $\alpha - Fe_2O_3$	Hexagonal Romboédrica	Corundum	a=0.5035 c=1.3748	6	5.26
Ferrihidrita $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$	Hexagonal	Defecto de Corundum	a=0.2955 c=0.937	4	3.96
Ferroxihita $\delta - FeOOH$	Hexagonal	CdI_2 desordenado	a=0.293 b=0.456	2	4.2
Akaganeita $\beta - FeOOH$	Monoclínico	Hollandita	a= 1.054 b=0.303 c=1.0483 $\beta=90.63^\circ$	8	-
Magnetita Fe_3O_4	Cúbico	Espinel inverso	a=0.8396	8	5.18
Maghemita $\gamma - Fe_2O_3$	Cúbico o Tetragonal	Defecto espinel	a=0.8347	8	4.87
Goethita $\alpha - FeOOH$	Ortorróbico	Diaspore	a=0.9956 b=0.30215 c=0.4608	4	4.26
Wustita FeO	Cúbico	Defecto de NaCl	a=0.4302- 04275	4	5.9-5.99
Lepidocrocita $\gamma - FeOOH$	Ortorróbico	Boenmite	a=0.307 b=1.253 c=0.388	4	4.09

La hematita es isoestructural con el corundum, la celda unitaria es hexagonal con $a=b= 0.5034\text{nm}$ y $c=1.375\text{nm}$; hay seis unidades formulas por unidad de celda. Para la simetría hexagonal, los índices de Miller son (hkil). También puede ser indexada en un sistema romboédrico donde la unidad de celda romboédrico, $a_r=0.5427\text{nm}$, $\alpha=55.3^\circ$ y tiene dos unidades fórmula por celda.

Los iones O^{2-} forman una red hexagonal compacta con planos de manera que alternan AB, los iones Fe^{3+} ocupan dos terceras partes de los sitios intersticiales octaédricos con tres tipos de planes a, b y c de forma alternada, como se muestra en la figura2.

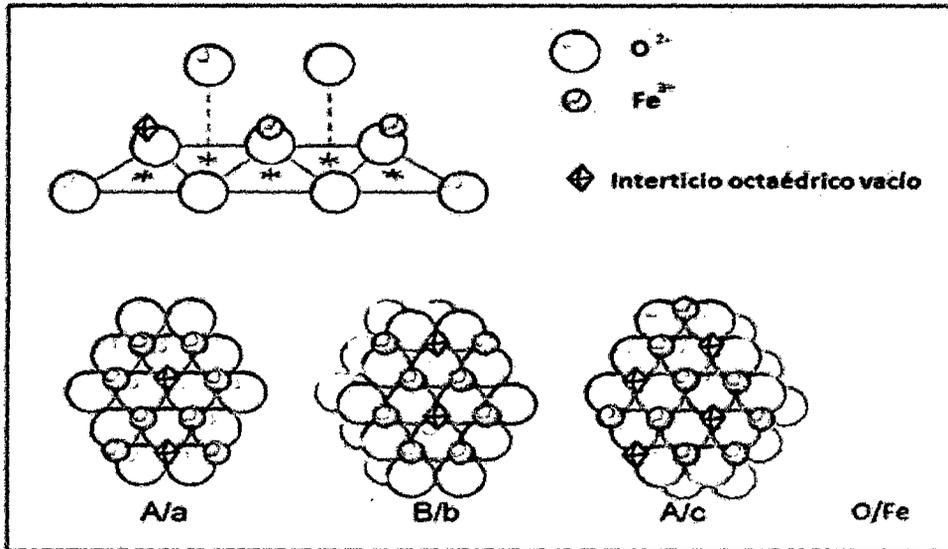


Figura 2. Red hexagonal compacta de átomos de O^{2-} de la Hematita, 2/3 partes de los intersticios octaédricos son llenados con átomos de Fe^{3+} .

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 iones O^{2-} son paralelos al plano [001] como se muestra en la figura 2, dos tercios de los intersticios son llenados con Fe^{3+} , los cuales son ordenados regularmente con dos sitios llenos siendo el siguiente plano seguido por un sitio vacante en el plano (001) de este modo va formando octaedros ordenados hexagonalmente [16-17].

Los oxígenos y el arreglo de Fe alrededor de una cara compartida es representado en la figura 3a, esta estructura triplete Fe-O₃-Fe influye en las propiedades magnéticas del óxido. El arreglo de los cationes produce pares octaédricos Fe(O)₆. Cada octaedro interacciona con los bordes de tres vecinos octaedros en el mismo plano y una cara con un octaedro en el plano adyacente como se muestra en la figura 3 b y c.

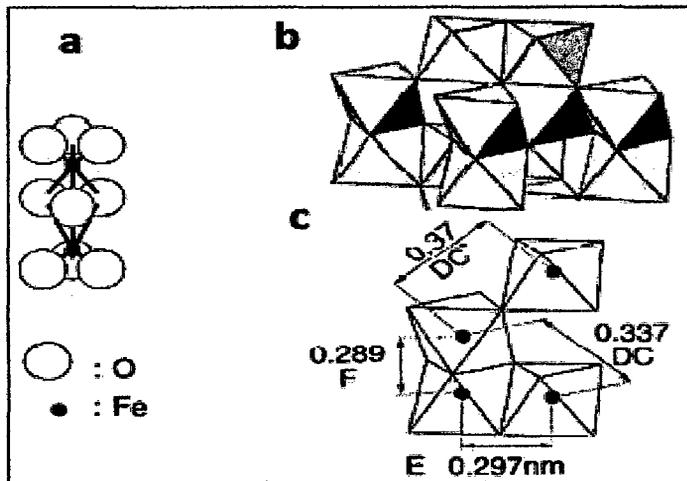


Figura 3. (a) $O_3-Fe-O_3-Fe-O_3$ dos pares octaédricos unidos por una cara. (b) Formas del ordenamiento octaédrico de $Fe(O)_6$ y (c) unidades estructurales básicas y distancias Fe-Fe.

La distancia O-O a lo largo de las caras compartidas de un octaedro son menores (0.2669 nm) que la distancia a lo largo de bordes no compartidos (0.3035 nm), por tanto el octaedro es trigonalmente distorsionado como se muestra en la figura 4, [17].

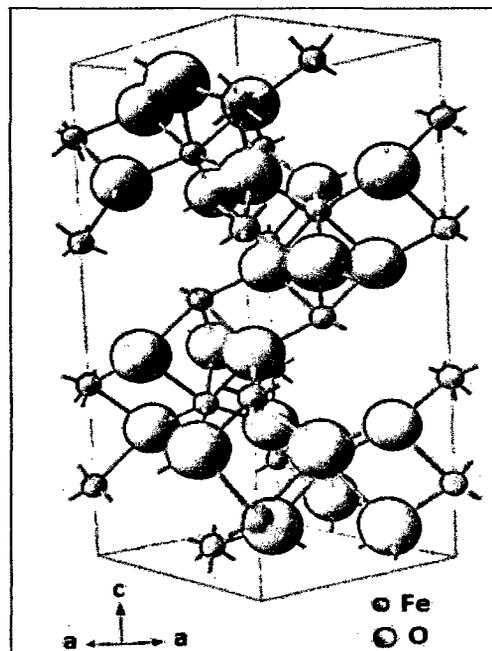


Figura 4. Celda unitaria de la hematita, modelo de esfera y palillo ($\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$).

2.1.2. Propiedades Semiconductoras de la Hematita.

La hematita estequiométrica es un *semiconductor tipo-n*. La banda de conducción está compuesta por orbitales d vacíos de Fe^{3+} y la banda de valencia de orbitales de campo ligando $3d\ 2t_{2g}$ de Fe con algunos orbitales de anti enlace $2p$ de oxígeno (figura 5). A pesar de intensas investigaciones, hay aún controversia acerca de las propiedades semiconductoras de la hematita. Aunque la banda prohibida es comúnmente considerado 2.2eV , Sheman [17], ha sugerido que esto corresponde a una transición de transferencia de carga de $\text{O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ con una energía de 4.7eV , en tal caso la hematita no debería ser altamente foto reactivo bajo la influencia de la radiación solar.

El potencial de banda plano fue encontrado por Dare Edwards et al. (1983) -0.5V vs. SCE (electrodo calomel estándar) en M NaOH ; el valor de este potencial es dependiente de del pH. Una posible causa de las inciertas propiedades semiconductoras es su fuerte dependencia tanto del grosor de la muestra como las propiedades superficiales [17].

Cálculos de la estructura electrónica de la superficie de la hematita fracturada sugiere que la estructura electrónica local de la superficie podría ser muy diferente a las propiedades del bulk [17]. La hematita tiene una movilidad de hueco muy lento a temperatura ambiente alrededor de $10^{-2}\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$.

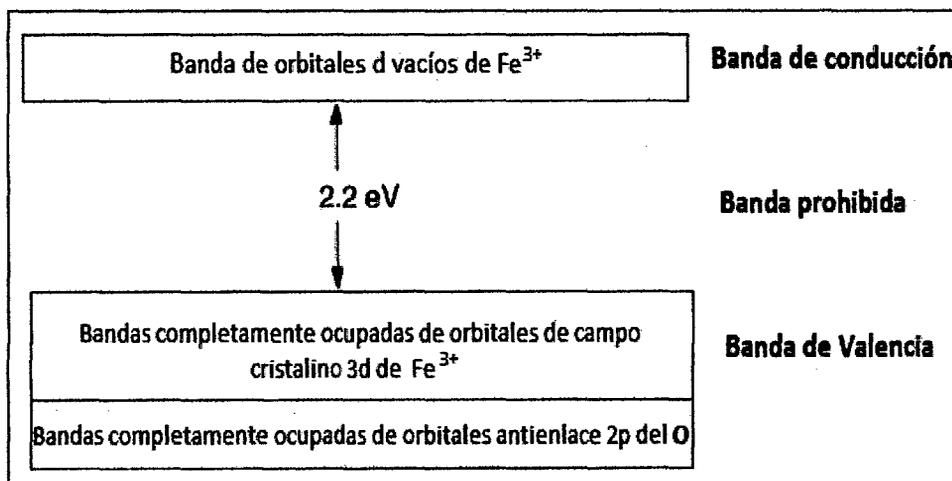


Figura 5. Estructura de Banda de la Hematita.

2.2. ESTRUCTURA DE ENERGÍA DE BANDA EN SÓLIDOS

En todos los conductores, semiconductores y muchos materiales aislantes, solo existe conducción electrónica y la magnitud de la conductividad eléctrica depende fuertemente del número de electrones disponibles para participar en el proceso de conducción. Sin embargo no todos los electrones serán perturbados o acelerados en la presencia de un campo eléctrico. El número de electrones disponibles para la conducción eléctrica en un material particular está relacionado al ordenamiento de los niveles o estados de energía del electrón con respecto a la energía y de la forma en que estos estados están ocupados por los electrones [18].

Un sólido que consiste en un número grande de "N" átomos que inicialmente está separado uno del otro y que luego son juntados y enlazados para formar una distribución atómica ordenada encontrada en el material cristalino. A distancias de separación relativamente grandes, cada átomo es independiente de los otros, con niveles de energía atómica y configuración electrónica como si estuvieran aislados [18].

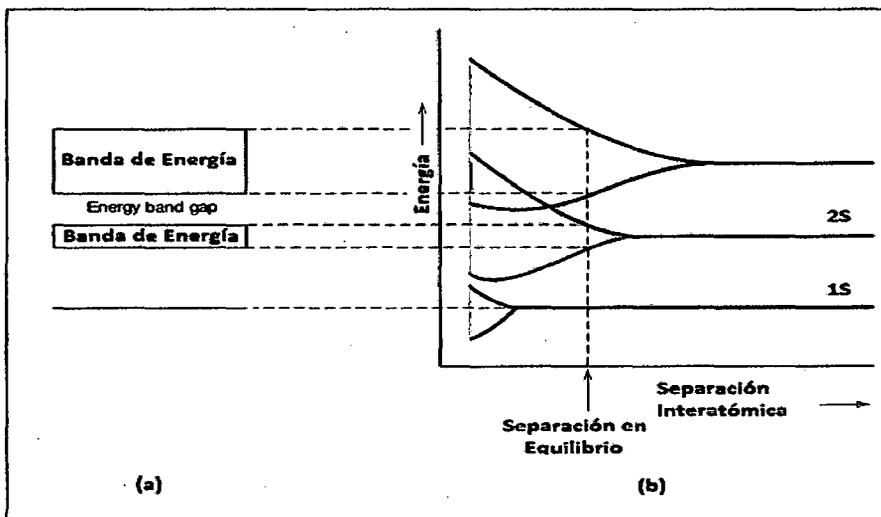


Figura 6: (a) Representación convencional de la estructura de energía de banda del electrón para un material sólido a la separación interatómica de equilibrio. (b) Energía de electrón versus separación interatómica para un conjunto de "N" átomos, mostrando como la estructura de energía de banda en la separación de equilibrio (a) es generado.

Sin embargo cuando los átomos se encuentran muy cerca uno del otro, los electrones son perturbados por los electrones y núcleos del átomo vecino. Esta influencia es tal que cada estado atómico distinto puede dividirse en una serie de estados electrónicos muy juntos en el sólido para formar lo que se denomina una banda de energía de electrones, figura.6. La magnitud de separación depende de la separación interatómica y comienza con las capas de los electrones más externos, ya que son los primeros al ser perturbados. Las propiedades eléctricas de un sólido son una consecuencia de la estructura de banda de los electrones más exteriores [18].

Cuatro diferentes tipos de estructuras de banda son posibles a 0K. La figura 7a la banda más externa está parcialmente llena con electrones, la energía de Fermi E_f , que es el estado o nivel más alto ocupado a 0K. Esta estructura de energía de banda es característica de algunos metales, en particular de los que tienen un solo electrón de valencia s, como por ejemplo el cobre. Para la segunda estructura de banda, figura 7b también se encuentra en metales, hay un solapamiento de una banda vacía y banda llena. El magnesio tiene esta estructura de banda. Cada átomo de Mg tiene dos electrones 3s. Sin embargo cuando el sólido es formado las bandas 3s y 3p se solapan.

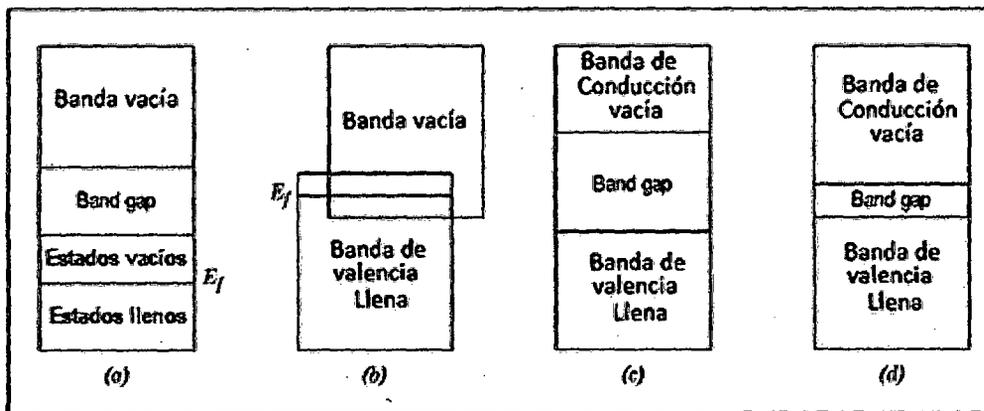


Figura 7: (a) Estructura de banda encontrada en metales como el cobre, donde hay un estado electrónico disponible justo encima del estado ocupado en la misma banda y (b) estructura de banda para metales como el magnesio donde hay un solapamiento de bandas vacías y llenas. (c) Estructura de banda característico para aislantes con energía de banda prohibida ($>2eV$) y (d) estructura de banda para semiconductores, similar a los aislantes pero excepto a la energía de banda prohibida ($<2eV$).

Las dos estructuras de bandas finales, figura 7 c y d, donde se tiene una banda de valencia que está completamente llena con electrones y separado de la banda de conducción vacía por una energía band gap o banda prohibida. La diferencia entre estas dos estructuras de banda radica en la magnitud de la energía de la banda prohibida, para aislantes la banda prohibida ($>2\text{eV}$) y para semiconductores es más pequeña ($<2\text{eV}$) [18].

2.3. CONDUCTIVIDAD

La conductividad eléctrica es producto del movimiento de portadores de carga libres en un sólido. Estos podrían ser tanto por electrones (en la banda de conducción vacía) o huecos (vacancias) en una banda de valencia normalmente llena. Los huecos tienen energías menores a la E_f y participan en la conducción electrónica. Por tanto la conductividad depende del número de estos portadores de carga.

2.3.1. Metales

Para que un electrón llegue a ser libre, este debe ser excitado o promovido dentro de uno de los estados de energía vacíos o disponibles por encima de E_f , figura 8. De esta forma energía muy pequeña es requerida para promover electrones dentro de los estados vacíos bajos.

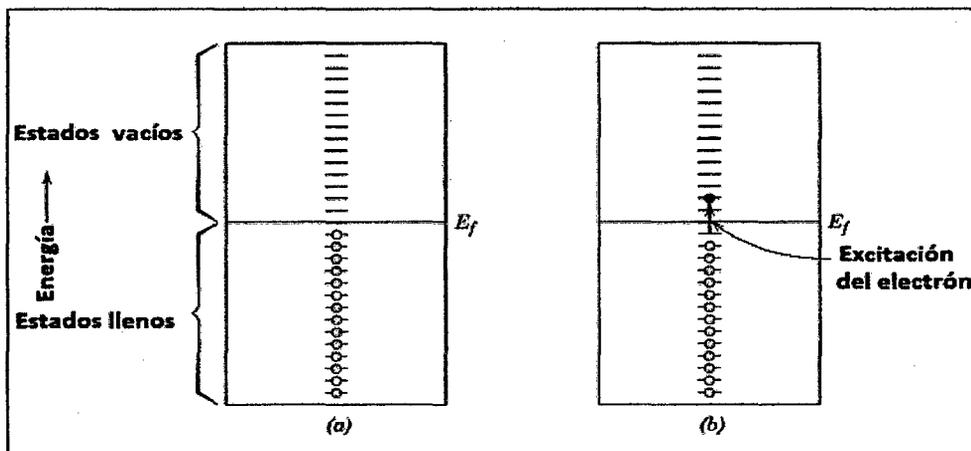


Figura 8: Estructura de banda para metales antes de la excitación de un electrón (a) y después de la excitación (b).

2.3.2. Semiconductores y Aislantes

En semiconductores se tiene una banda prohibida que separa a las bandas de conducción y de valencia, figura9.

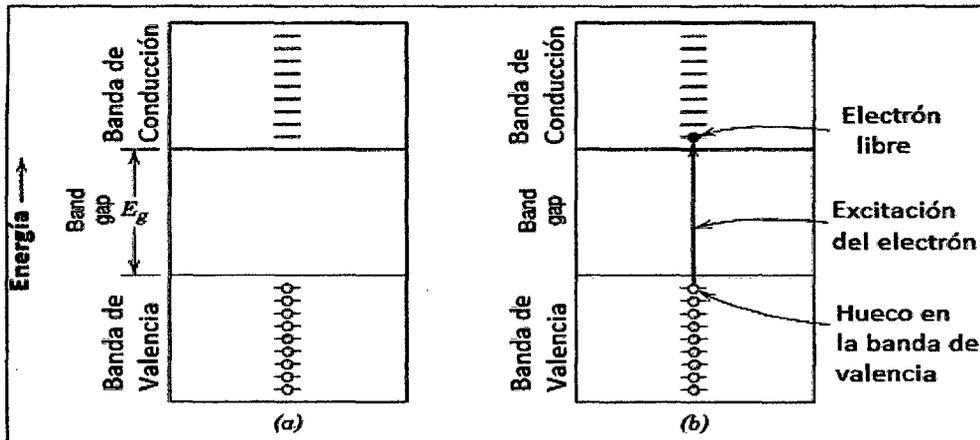


Figura 9: Esquema de bandas para semiconductores y aislantes (a) y la excitación de un electrón a la banda de conducción de un semiconductor (b).

2.4. SEMICONDUCTIVIDAD

La conductividad eléctrica de los materiales semiconductores no es tan alta como la de los metales, sin embargo estos tienen características eléctricas únicas que las hacen especialmente útiles. Las propiedades eléctricas de estos materiales son extremadamente sensibles a la presencia aún de un mínimo de concentración de impurezas. Se presentan dos tipos de semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

2.4.1. Semiconductores Intrínsecos

Son aquellos cuyo comportamiento eléctrico está basado en la estructura electrónica inherente del material puro y la estructura de banda del electrón a 0K es mostrada en la figura7d. Los semiconductores elementales son el silicio (Si) y germanio (Ge), que tienen energía de banda prohibida de aproximadamente 1.1 y 0.7eV respectivamente, ambos son del grupo IVA de la tabla periódica.

2.4.2. Semiconductores Extrínsecos

En este caso el comportamiento eléctrico es determinado por impurezas, las cuales cuando están presentes aún en mínima concentración introducen exceso de electrones o huecos (ausencia de electrón), existen dos tipos de semiconductores extrínsecos: tipo n y p.

2.4.2.1. Semiconductores tipo-n

Son aquellos que por impurezas de ciertas sustancias pueden volverse conductoras, ya que un electrón extra (estado donador) que les permite aumentar su conductividad, figura 10b.

El electrón extra no enlazante, se encuentra débilmente enlazado en el átomo impuro por una débil atracción electrostática, la energía de enlace de este electrón es muy pequeña (del orden de 0.01eV), por tanto este es fácilmente removido del átomo impuro y llega a ser un electrón libre generando el estado donador. Cada evento de excitación (figura 10b), suministra o dona un electrón a la banda de conducción; una impureza de este tipo se denomina donante. Debido a que cada electrón donante se excita desde el nivel donador, sin crear ningún hueco correspondiente dentro de la banda de valencia.

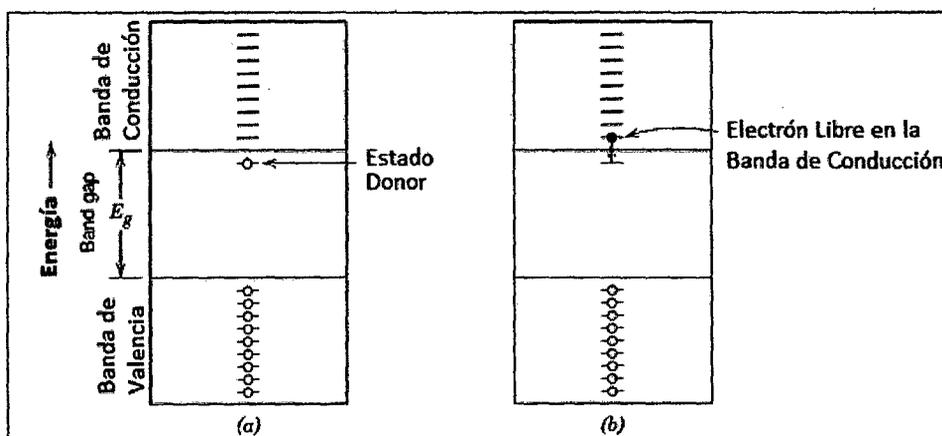


Figura 10: (a) Esquema de bandas de energía para un nivel de impureza donador localizado dentro del band gap y justo por debajo de la banda de conducción. (b) Excitación de un estado donador donde se generan electrones libres en la banda de conducción.

A temperatura ambiente, la energía térmica disponible es suficiente para excitar un gran número de electrones del estado donador. Adicionalmente ocurre una transición

espontanea ocurre de la banda de valencia a la banda de conducción como se muestra en la figura 10b.

El número de electrones en la banda de condición excede largamente el número de vacantes en la banda de valencia. Un material de este tipo es dicho ser un semiconductor extrínseco de tipo n. El nivel de Fermi es desplazado hacia arriba en el band gap, dentro de la vecindad del estado donador, su posición exacta depende tanto de la temperatura como de la concentración de estados donador [18].

2.4.3. Descripción del Comportamiento de un Electrón en un Semiconductor másico.

En general, la densidad de estados de energía de electrones en un sólido puede ser obtenido resolviendo la ecuación de Schrödinger. Se observa que en un átomo covalente, los estados electrónicos son discretos, pero cuando los orbitales de muchos átomos se solapan para formar un sólido, sus estados de energía discreta forman bandas de energía como se mostró en la figura 6. En el caso de un semiconductor, los estados electrónicos no forman estados continuos, como en el caso de los metales, sino forman dos diferentes bandas de energía, banda de conducción (BC) y banda de valencia (BV), las dos diferentes bandas son separadas por un espacio de banda prohibida "band gap", este es un espacio de energías donde portadores de carga no pueden ser colocados ya que no hay estados electrónicos disponibles, ver figura11 [18-19].

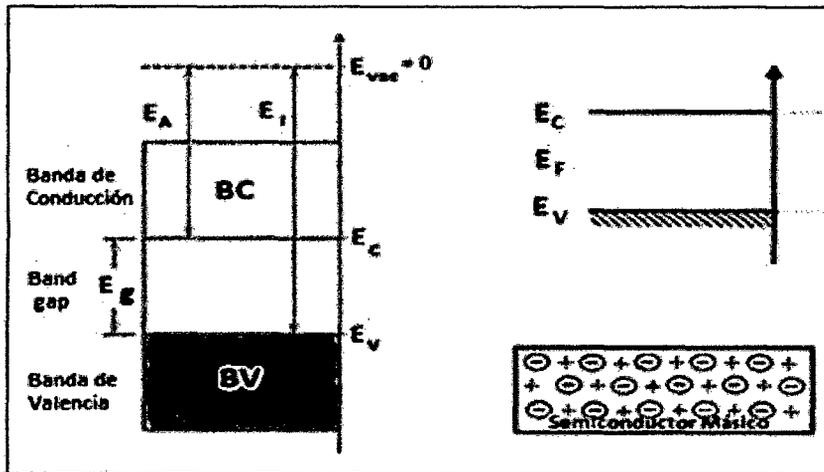


Figura 11: Estados de energía electrónica en un semiconductor másico.

Donde:

E_A : Energía de afinidad electrónica

E_I : Energía de ionización

E_g : Energía del banda prohibida.

E_{vac} : Energía de los electrones en el vacío.

La energía de electrones en sólidos se expresa en eV con respecto al vacío, $E_{vac} = 0$ (energía de los electrones en el vacío), esto es llamada la escala de energía absoluta. La afinidad electrónica (E_A) y la energía de ionización (E_I) son usualmente dadas en esta escala. A $T=0K$, la banda de valencia está completamente llena, y la banda de conducción está vacía, así que el material es un aislante. A $T>0K$, algunos electrones serán térmicamente excitados a la banda de conducción, dando al material una cierta conductividad eléctrica (notar que este proceso puede ser promocionado por fotones de energía $h\nu \geq E_g$) cuando un electrón es excitado a la banda de conducción, la vacancia dejada en la banda de valencia es un estado de valencia vacío de uno de los átomos que fácilmente puede ser ocupado por un electrón de valencia de un átomo vecino [19].

Lo cual generará la creación de un estado de valencia vacío en los átomos vecinos. Este proceso puede repetirse muchas veces. Por conveniencia este fenómeno es descrito como huecos que viajan en dirección opuesta. Los huecos son considerados cargas positivas libres teniendo una energía en la banda de valencia y que contribuyen a la conductividad.

La probabilidad de un estado de energía E a ser llenado por un electrón está dada por ecuación estadística de Fermi-Dirac.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}} \dots (1)$$

Donde: $k_B = 8.6 \cdot 10^{-5}$ eV/K, es la constante de Boltzmann y E_F es el nivel de la energía de Fermi, como se explicó anteriormente, a 0K todos los estados de menor energía que E_F son llenados con los electrones ($f(E)=1$) y los estados de mayor energía están vacíos ($f(E)=0$), cuando la temperatura incrementa una distribución es formado alrededor de E_F , donde los estados ocupados son $f(E_F)=1/2$, en muchos casos la concentración de huecos y electrones son muy pequeñas. La energía de Fermi está localizada dentro del espacio vacío y una distancia de al menos pocas veces $k_B T$ [19].

2.4.4. Descripción del Comportamiento de un Electrón en un Semiconductor Policristalino.

Los defectos superficiales o defectos másicos induce un control parcial en el proceso de crecimiento como también promueve la adsorción. Como se indicó anteriormente el semiconductor de Fe_2O_3 es un semiconductor del tipo-n debido a la existencia de estados donores. Cuando tenemos un material policristalino formado de cristalitas, se presenta una flexión de banda la cual se presenta por dos efectos principalmente: Presencia de límites de grano y tamaño de grano [19-21].

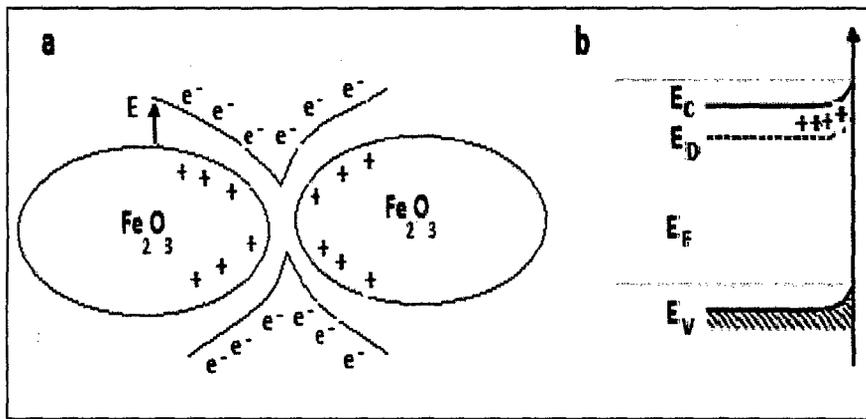


Figura 12: (a) Fases policristalinas del óxido de hierro y (b) diagrama de bandas de la hematita, semiconductor tipo-n.

El desorden natural de límites de grano da como resultado la modificación de la estructura de banda local del material debido a la aparición de los niveles energéticos interfaciales dentro de la banda prohibida. Con respecto a la influencia del tamaño de cristal, es principalmente debido a que el tamaño de grano se reduce, incrementando el número de defectos superficiales, enlaces colgantes y vacancias superficiales que generan mayor número de estados donores en la superficie del semiconductor policristalino [19-21].

La existencia de trampas de superficiales o interfaciales que actúan como aceptores o donores, cada uno de ellos con una cierta densidad de estados, hace que en el equilibrio termodinámico, la posición del nivel de Fermi este determinada por estas regiones. La carga atrapada en los límites de grano o superficies es compensada por la depleción de carga opuesta en las regiones vecinas [19-20].

2.4.5. Descripción del Comportamiento del Semiconductor en Presencia de un Electrolito.

Cuando un electrolito está inmerso en un semiconductor, la energía de Fermi de estos se igualan, debido a que el potencial electroquímico en ambas fases se igualan, ya que se produce un flujo de electrones de la fase de mayor E_F es hacia la menor E_F . Este proceso produce la separación de cargas de signos opuestos, dando un arreglo de capa cargada en ambos lados de la interface.

Si la energía de Fermi del semiconductor está localizada dentro del band gap, la estabilización de los niveles de Fermi con los electrolitos son logrados por la transferencia de portadores de carga a los electrolitos. En el equilibrio la superficie del semiconductor es empobrecida de portadores mayoritarios y la capa es cargada debido a gases ionizados en la superficie reticular [19], como se muestra en la figura 13.

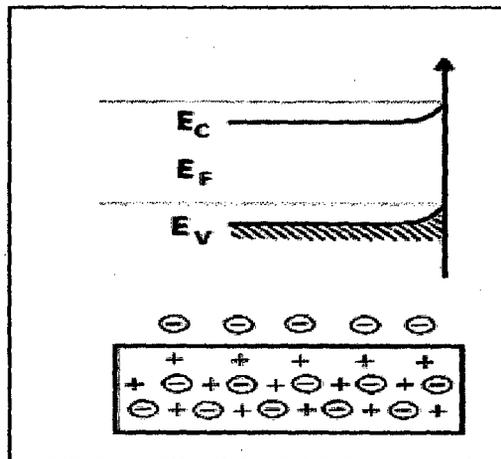


Figura 13: Material semiconductor en presencia de electrolito.

Cuando se remueven todos los electrones del semiconductor tipo-n, disminuye el nivel de Fermi. Esto curva las bandas en la región contigua a la interface. La curvatura de la banda resulta del campo eléctrico interno en la región cargada espacial (SCR). Cuando se remueven los electrones libres en el semiconductor tipo-n (debido a la transferencia hacia el electrolito, o por la aplicación un potencial positivo en el electrodo), los electrones empiezan a agotarse de la superficie, el cual rompe la neutralidad en esta región y deja una carga neta positiva debido a los estados ionizados dadores. La carga fija positiva incrementa el campo eléctrico local en la región contigua a la superficie, que atrae a los electrones hacia la superficie [19].

El trabajo eléctrico realizado para transportar un electrón por el campo eléctrico genera un incremento en la energía del electrón cerca a la superficie, en relación al semiconductor.

La flexión de banda hacia arriba, corresponde una barrera de energía potencial para los electrones. En este caso, la carga positiva debido a los iones fijos positivos, es equilibrada por una carga negativa en el lado de los electrolitos [19].

La ionosorción se puede ser interpretada para la interacción de un aceptor electrónico (gas=oxígeno) y un semiconductor tipo-n, en la figura 14. Una molécula de gas X^{gas} es adsorbida sobre la superficie por tanto crea un nivel superficial desocupado. En consecuencia se produce la transferencia de un electrón del material sensor y una carga parcial $(X^{ad})^{\delta-}$ será atrapada sobre la superficie y una depleción de capa resultará ilustrado por la flexión de banda. La flexión de banda se incrementará con la concentración de iones quimisorbidos [20].

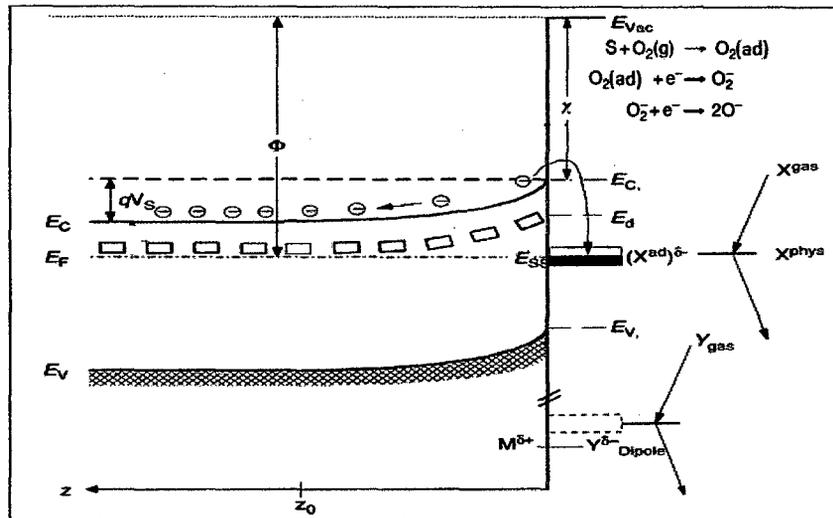


Figura 14: Descripción de las estructura de bandas cuando es adsorbido un gas como oxígeno sobre la superficie de un semiconductor tipo n.

2.5. SENSORES QUÍMICOS DE GAS.

En general un sensor químico de gas puede ser definido como un dispositivo que informa acerca de la composición de su medio ambiente, como respuesta a ciertos estímulos. El sensor químico consiste de un sistema que incluye una capa sensible denominado **receptor** y un dispositivo que transforma interacciones de escala atómica a

respuestas eléctricas o mecánicas, llamado **transductor**. El receptor interactúa con las moléculas detectadas por adsorción física o quimisorción débil seguidas por una reacción química como la combustión, figura 15.

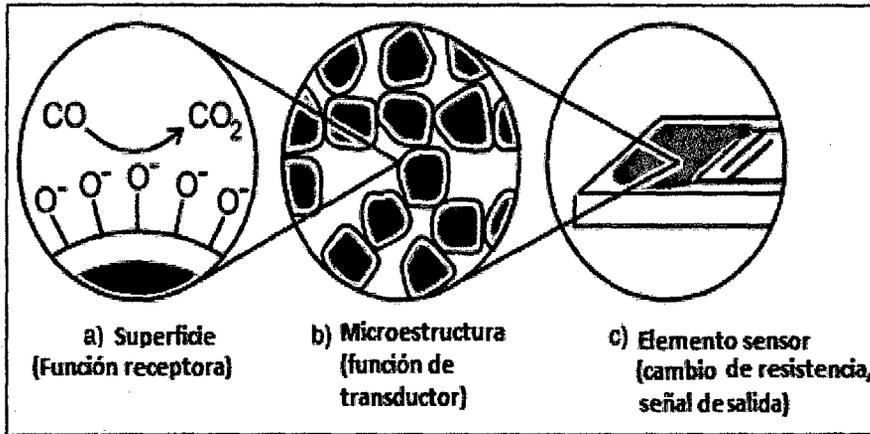


Figura 15. Función receptora (a), función transductor (b) de un (c) elemento sensor de gas.

La interacción entre moléculas de un gas y el receptor da como resultado cambios en las propiedades físicas-químicas del receptor como la densidad electrónica, resistencia eléctrica, propiedades ópticas, masa o temperatura. Estos cambios son convertidos a señales eléctricas medibles como: voltaje, corriente eléctrica o conductancia, mediante el transductor, el cual es analizado y procesado, figura 16. [20-21].

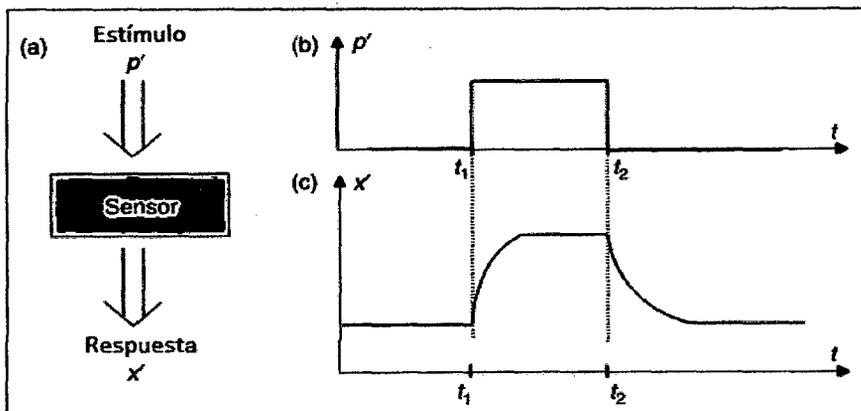


Figura 16. (a) Principio de funcionamiento de un sensor. (b) Evolución del estímulo p' en el tiempo. (c) Evolución de la respuesta del sensor $x'(t)$ en el tiempo.

Uno de los principales problemas en la investigación de sensores químicos es el alto número de parámetros que interfieren durante la medición. Entre los principales efectos a ser evaluados en los sensores químicos se consideran los siguientes:

- La falta de especificidad por una especie química dada.
- El cruce de sensibilidad, la cual significa que la señal de una especie puede variar si está mezclada con otros compuestos.
- La dependencia de la temperatura, debido a que tanto reacciones químicas como de adsorción son extensamente influenciados por la temperatura.
- El "memory effect" de un sensor el cual significa la modificación de una señal después de un cierto periodo de uso y por tanto la necesidad de una frecuente recalibración.

2.5.1. INTERACCIONES GAS - ÓXIDO METÁLICO.

El rol de los óxidos metálicos como capas detectoras, está estrechamente relacionada a la interacción específica entre la superficie del sensor basado de óxido metálico y el gas a ser detectado. Algunos cambios en la estructura electrónica pueden también ocurrir en la fase bulk. El parámetro que cambian en muchos casos en la señal del sensor es una medición eléctrica reflejada en los siguientes puntos:

- Cambios en valores de resistencia eléctrica o conductividad.
- Cambios de voltaje.
- Cambios de carga electrónica en la capa superficial.
- Mediante aditivos metálicos nobles (cambios electrónicos en la carga superficial).

2.5.2. ROL DE LA ESTRUCTURA DE CAPA.

El mejoramiento de la estructura de capa se refiere a parámetros tales como respuesta del gas, velocidad de respuesta, selectividad y estabilidad. Estos desafíos que se plantean se pueden alcanzar con los mejores métodos tecnológicos dopando óxidos metálicos como también con ajustes finos en la morfología de las cristalitas.

Como las propiedades detectoras están directamente relacionadas a la accesibilidad de los sitios de adsorción por las especies de los gases medidos, por tanto la optimización de la capa detectora debe tomar en cuenta que las moléculas de gas deben alcanzar los sitios activos más fácilmente [20-21]. Es decir que mientras la superficie ofrezca mayor cantidad de sitios de adsorción disponible y fácil de alcanzar, mayor será el potencial detector sobre la superficie.

La morfología del sólido es definido por una serie de parámetros tales como el espesor de la película, porosidad, tamaño de cristalita, forma, estructura microscópica, orientación espacial de los planos cristalinos, naturaleza del enlace de los dopantes. Se requiere tener en consideración de lo siguiente:

- Durante el crecimiento de grano, existen cambios en las formas geométricas de esferulitas de rango de tamaño nanométrico a diferentes facetas de formas poligonales a un tamaño de rango micrométrico.
- Cada plano cristalográfico y su combinación tienen su combinación de parámetros electrónicos superficiales incluyendo la densidad electrónica superficial, niveles de energía de electrón, habilidad de la superficie para los procesos de adsorción y desorción, los estados de energía de la superficie y la concentración de sitios de adsorción.
- Los defectos superficiales inducen un control parcial en el proceso de crecimiento como también en promover la adsorción.

A partir de la teoría de catálisis heterogénea se conocido que las mejores posiciones que favorecen el proceso de adsorción están en lugares donde la irregularidad local es alta, es decir esquinas, aristas, terminaciones de planos, sitios con densidad electrónica anormal a comparación del bulk[20]. Los enfoques experimentales han demostrado que los sitios más eficientes para la adsorción de gas son los límites entre los óxidos de grano, la tan llamado "cuellos" entre dos cristalitos vecinos[21].

Korotcenkov et al [21]. Consideran que una película policristalina de partículas consideran que porían representarse esquemáticamente como un circuito equivalente en el cual los pequeños granos, contactos entre-grano, aglomerados y contactos entre aglomerados son resistores alternativamente enlazados en serie o paralelo, figura 17.

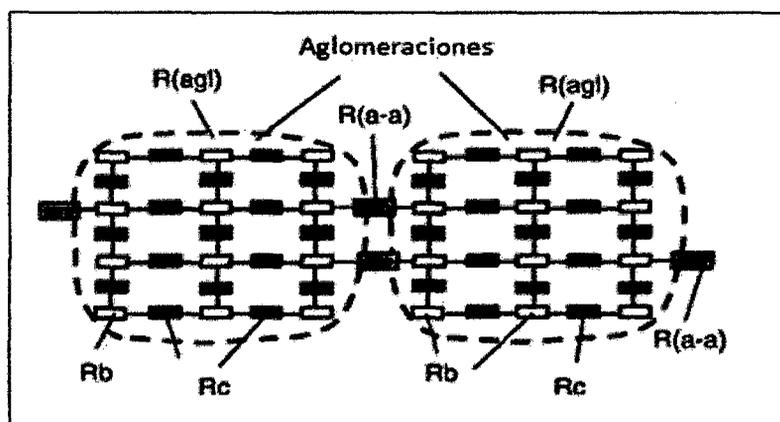


Figura 17. Representación esquemática de una capa de óxido metálico como resistencias de serie y paralelo. R_b – Resistencia de granos; R_c – Resistencia de contactos entre granos; $R(agl)$ – Resistencia de aglomeraciones; $R(a-a)$ – Resistencia de contactos entre aglomeraciones.

Este enfoque permite poner en evidencia que la porosidad de los aglomerados y la matriz de detección de gas juegan un papel importante en el valor general de la resistencia de la capa. El uso de cristalitas de tamaño pequeño en un sensor es una manera confiable para alcanzar la máxima sensibilidad del gas y de una rápida respuesta. Al mismo tiempo, una excesiva disminución del tamaño de grano y el aumento del espesor de la capa lleva a una profundidad de penetración más baja para el gas, debido a la disminución de la porosidad de la capa [19-21].

2.5.3. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CAPA

Las interacciones entre el gas y el receptor del sensor ocurre a nivel microscópico, reciente desarrollo de nanotecnología, juega un importante rol en obtención de sensores de gas. La naturaleza de distribución de partícula en la capa define al transductor, el cual es responsable de transformar las interacciones a señales eléctricas medibles. Estabilidad química y estructural de la capa depende de en gran medida de su composición química, la velocidad de respuesta máxima será dada por una aglomeración mínima de las partículas, elementos catalíticos activos (metales nobles) y aún impurezas inertes pueden tener un efecto favorable en el desempeño del sensor [21-22].

2.5.4. ROL DE LA ADICIÓN DE METALES NOBLES (Dopaje)

En muchos casos la capa detectora no está hecha de materiales puros. Aditivos llamado dopantes (usualmente Pd, Pt, Au) son empleados para mejorar las propiedades detectoras. Estos aditivos pueden afectar significativamente el comportamiento de los sensores de gas. Dando como resultado mejoramiento en la sensibilidad, selectividad, tiempos de respuesta y recuperación más rápidos, mayor estabilidad en el tiempo o mejor reproducibilidad. En principio un catalizador incrementa la concentración de los reactantes sobre la superficie del óxido metálico o reduce la energía de activación de la reacción o ambas cosas. Para explicar la influencia de los dopantes sobre los semiconductores, dos modelos son comúnmente usados.

El primer modelo es llamado **Spillover** o **Efecto Catalítico**. En este caso el catalizador facilita la activación de ciertas partículas de gas, por ejemplo la disociación de oxígeno o hidrógeno. Entonces los reactantes activados alcanzan el semiconductor (óxido metálico) donde la reacción final tiene lugar, figura 18. Debido al Spillover, reacciones pueden ser aceleradas, disminuyendo el tiempo de respuesta y mejorando la sensibilidad. Si un determinado catalizador facilita la activación de solo ciertos gases, una mejor selectividad puede ser obtenida [20].

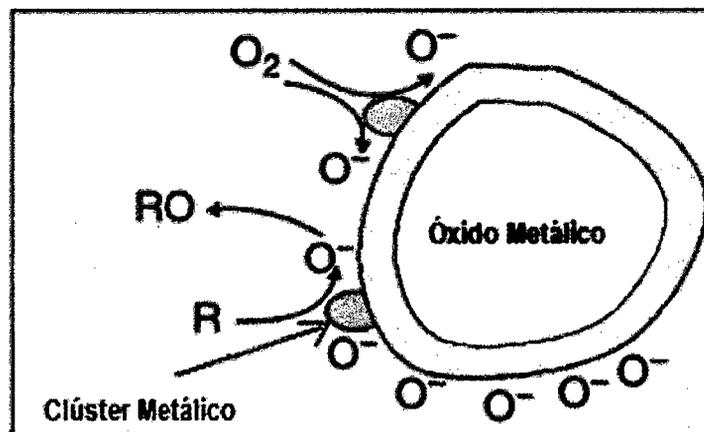


Figura 18. Spillover (disociación de reactantes sobre el catalizador): El clúster metálico promueve la disociación de ciertos gases del medio ambiente, los reactantes alcanzan la superficie del óxido metálico en gran cantidad, donde la reacción toma lugar y la conductancia se ve afectada.

Segundo Modelo: **Control de Energía Fermi**, en este caso el contacto electrónico cercano del semiconductor con el catalizador es quien domina la señal del sensor. El oxígeno en la superficie del catalizador atrapa electrones, los cuales provienen del semiconductor (óxido metálico) figura 19, como resultado se tiene una reducción de capa dentro del semiconductor y flexión de banda. Bajo la influencia de gases del medio ambiente, las partículas del catalizador se oxidan [20].

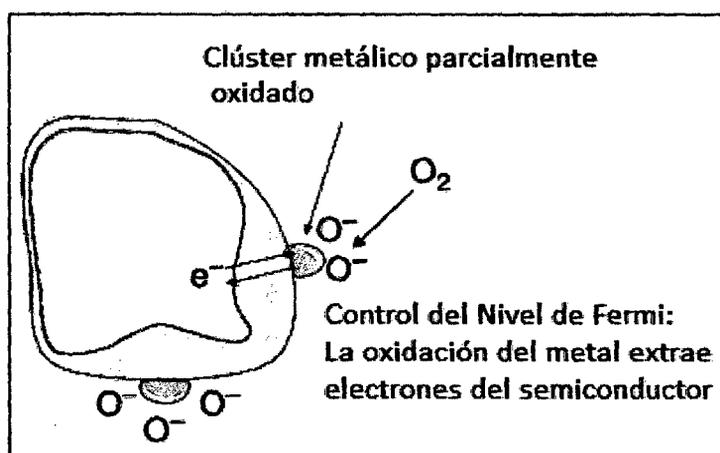


Figura 19. Control del Nivel de Fermi. El clúster metálico es parcialmente oxidado e una atmosfera gaseosa. Cambios en la posición del nivel de Fermi del clúster genera reducción de capa y la flexión de banda del semiconductor.

La estequiometría del catalizador oxidado (MO_{2-x}) depende de la composición del gas del medio ambiente y de su posición de nivel de Fermi. En el Equilibrio el nivel de Fermi del catalizador y del semiconductor se encuentran a una misma altura. Puesto que el gas reacciona a través del catalizador con el óxido de metálico (semiconductor), el catalizador elegido (Pd, Au, Pt, etc) puede cambiar fuertemente la selectividad del semiconductor a ciertos gases [20].

2.5.5. PRINCIPIO DE DETECCIÓN

Las propiedades de detección son basadas sobre los cambios en propiedades eléctricas medibles del sensor en la presencia de ciertas especies gas. El cambio de las propiedades es relacionado a las interacciones químicas que ocurren a nivel atómico.

Un receptor es generalmente una capa sólida con sitios específicos a nivel atómico sobre la superficie. Cambios ocurren en contacto con gas como consecuencia de interacciones de adsorción física y/o química. Para sensores basados en óxidos, las interacciones cambian diferentes parámetros físicos, tales como carga eléctrica, polarizabilidad, generación de calor, cambios de potencial, frecuencia de resonancia, o propiedades ópticas[21]. La profundidad de película cargada L_d es definida por la longitud de Debye.

$$L_d = (kT\epsilon/q^2n)^{0.5} \dots (2)$$

Donde :

K: constante de Boltzmann.

T: temperatura absoluta.

ϵ : constante dieléctrica.

q: carga del electrón.

n: concentración del portador de carga.

La interacción que ocurre a nivel molecular del receptor es transformada en una señal de salida medible por un transductor. El transductor se refiere a la microestructura receptora, debido a que tiene una influencia esencial en la señal de salida .

El modo de señal de salida puede ser diferente, dependiendo de la medición de salida que ha sido escogida: cambios de resistencia eléctrica, cambios de capacitancia, señales de voltaje transistor, termovoltaje, cambios de frecuencias de oscilación debidos a los cambios de masa [21].

En ausencia de humedad la presencia de oxígeno (aire sintético), el oxígeno es inosorbido sobre la superficie del óxido metálico. La especie ionosorbida actúa como un aceptor electrónico debido a su posición energética relativa con respecto al nivel de Fermi E_F [26], figura 20.

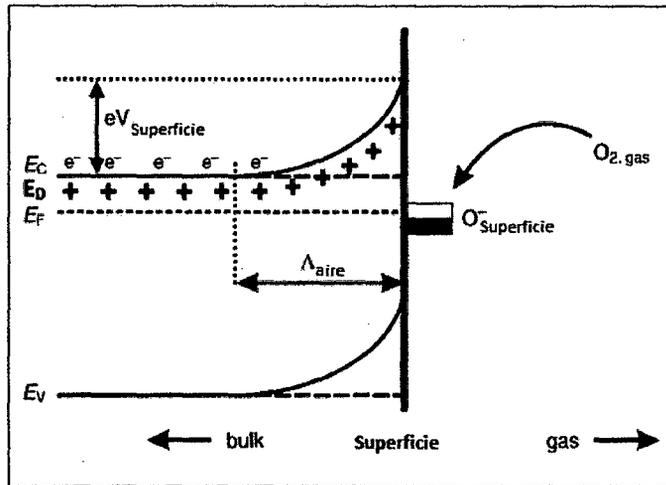


Figura 20. Flexión de banda del semiconductor tipo-n, después de la quimisorción del oxígeno sobre la superficie.

Dependiendo de la temperatura, oxígeno ionosorbido sobre la superficie predomina como iones O_2^- debajo de 420K, o como O^- entre 420-670K, que son generalmente rangos de temperatura de operación. Los electrones requeridos para este proceso se originan de los niveles donores, que al pasar a la banda de conducción por incremento de temperatura, un grupo de estos electrones saltan a las vacancias de oxígeno disponibles quedando atrapados dando lugar a una región superficial agotado de electrones, llamada “capa espacial cargada: Λ_{aire} ”, el cual depende de la longitud de Debye L_d , que es característico del material semiconductor para una concentración de niveles donores en particular. [21-22, 26]. La presencia de cargas superficiales negativas lleva a la flexión de banda lo cual genera una barrera de potencial superficial $eV_{superficie}$.

De acuerdo a los cambios de las propiedades físicas, se han desarrollado los siguientes tipos de sistemas de sensores, figura 21.

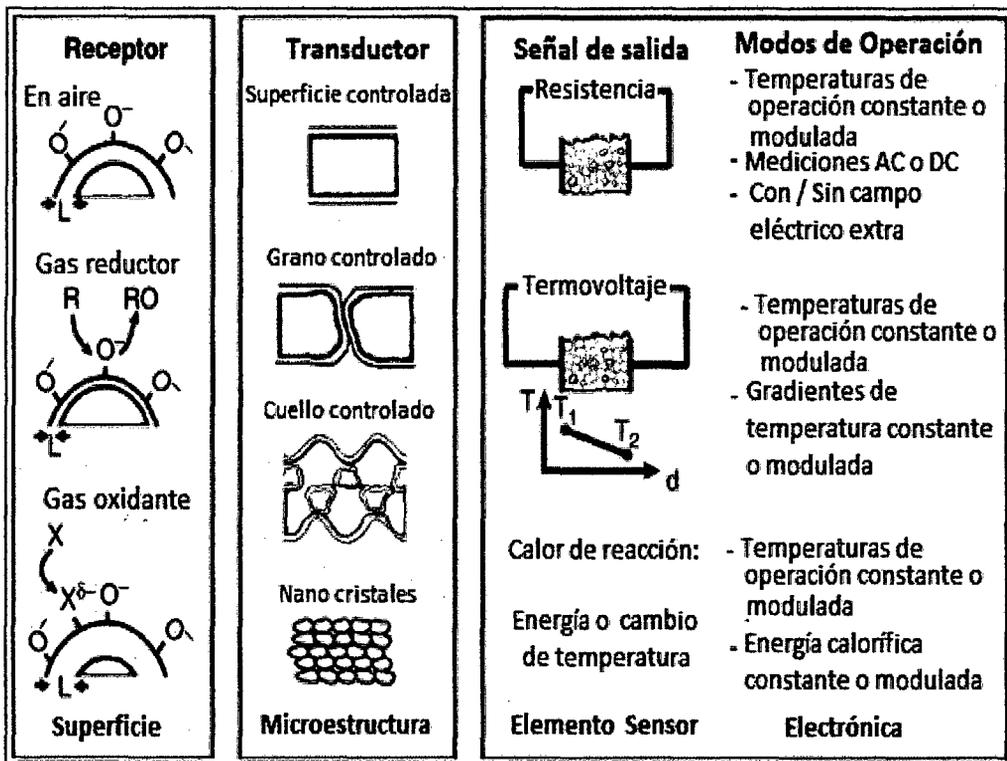


Figura 21. Ejemplos de diferentes principios de detección de óxidos metálicos como materiales sensores.

1. Basados sobre cambios de resistencia eléctrica: sensor óxido capa metálica gruesa, sensor óxido capa metálica delgada.
2. Cambios de corriente eléctrica- sensores amperométricos
3. Cambios capacitancia eléctrica- capacitor semiconductor óxido metálico

2.6. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

La síntesis de nanopartículas puede ser llevadas a cabo en fase líquida o gas, la síntesis de sólidos en medio húmedo puede ser acompañado por precipitación, transformación sol-gel e impregnación húmeda.

2.6.1. MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN

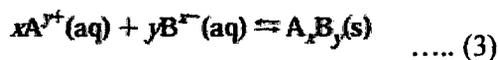
El método de precipitación es el método fase líquida bastante sencillo y basado sobre la formación de un sólido cuando la concentración de una especie en un solvente excede la solubilidad límite [25-27].

Las reacciones de coprecipitación involucran procesos simultáneos de nucleación, crecimiento, aglomeración y envejecimiento. Las reacciones de coprecipitación tienden a exhibir las siguientes características:

- Los productos de reacciones de precipitación son generalmente escasamente especies solubles, formados bajo condiciones de alta sobresaturación.
- Estas condiciones imponen que la nucleación será un proceso clave del proceso de precipitación y que un gran número de pequeñas partículas serán formadas.
- El proceso secundario como el envejecimiento de Ostwald y la agregación, afectarán dramáticamente tamaño, morfología y propiedades de los productos.
- Las condiciones de sobresaturación necesarias para inducir la precipitación, son generalmente resultado de una reacción química.

Como tal, las condiciones de reacción que influyen en el proceso de mezcla, como la velocidad de adición de reactivo y velocidad de agitación, deben ser considerados relevantes para el tamaño del producto, la morfología y distribución de tamaño de partícula.

La reacción química usada para inducir la coprecipitación puede tomar formas numerosas, un ejemplo sencillo.



En el equilibrio la constante producto de solubilidad, K_{SP} es:

$$K_{\text{sp}} = (a_{\text{A}})^x (a_{\text{B}})^y \quad \dots (4)$$

Donde: a_{A} y a_{B} son las actividades del catión A y anión B en solución acuosa. Sin embargo induciendo solo la precipitación de un compuesto no garantizamos que el

producto sea nanoparticulado y o monodisperso. El proceso de nucleación y crecimiento gobiernan el tamaño de partícula y morfología de productos en reacciones de precipitación.

Cuando la precipitación empieza numerosas cristalitas pequeñas inicialmente se forman (nucleación) pero ellos tienden rápidamente a aglomerarse para formar partículas más grandes y más estables termodinámicamente [27].

2.7. MÉTODO DE IMPREGNACIÓN DEL MATERIAL SENSOR SOBRE EL SOPORTE DE ALÚMINA - TÉCNICA "SCREEN PRINTING"

La técnica más simple de depositar el material sensor sobre el soporte es la técnica llamada "Screen Printing", el cual consiste en preparar una pasta de una mezcla de nanopartículas con un solvente o solución polimérica, el cual por esparcimiento de este sobre el sustrato y posteriormente mediante un tratamiento térmico, se logra estabilizar el material sensor depositado. Este es el método utilizado para depositar las nanopartículas de óxido de hierro dopadas con Pd sobre el sustrato de alúmina [19-20].

CAPITULO III

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE α -Fe₂O₃ MEDIANTE EL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN-WANG.

Para el desarrollo de las experiencias se usaron los siguientes reactivos de partida que se listan en la tabla 2.

Tabla 2. Reactivos de Partida.

Sustancia	Fórmula Molecular	Marca	Masa molecular (g/mol)	Pureza (%)
Nitrato de Hierro III	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	MERCK	404,00	99.99
Carbonato de sodio Anhidro	Na ₂ CO ₃	RIEDEL-DE-HAEN	105,99	99.99
Cloruro de Pd	PdCl ₂	MERCK	177,4	99.99
Polietilenglicol	HO(C ₂ H ₄ O) _n H	MERCK	20000	99.99
Ácido Clorhídrico	HCl	FERMONT	36.46	38%
Hidróxido de sodio	NaOH	FERMONT	40,00	99.99

La preparación de las nanopartículas basadas en óxido de Fe por el método Wang [17] consiste básicamente en la precipitación de α -Fe₂O₃, usando Na₂CO₃ como agente precipitante y polietilenglicol 20000 (pg) como surfactante y agente antiglomerante. El pg se ha agregado al carbonato de sodio (0.2 g por 100 ml de Na₂CO₃). La cantidad de surfactante en el carbonato se ha determinado por estudios previos [29]. En el caso de la preparación de las soluciones de nitrato de hierro, Fe(NO₃)₃·9H₂O 0.1M con cloruro de paladio PdCl_{2(ac)} para dopar las muestras (en un rango de 0.25 a 5 % en peso de Pd respecto al peso Fe₂O₃), las sales de PdCl_{2(s)} tuvieron que disolverse previamente a 0°C, añadiendo unas gotas de ácido clorhídrico concentrado con agitación constante hasta lograr disolverlo.

Las soluciones de nitrato de Fe (o las mezclas con soluciones de cloruro de Pd, según sea el caso) se agregaron gota a gota, aproximadamente a 0,5 mL/min, a la solución

0,3M de Na_2CO_3 con 0.2% en peso de polietilenglicol a una temperatura de 80 °C en agitación constante; el esquema de preparación se muestra en la figura 22.

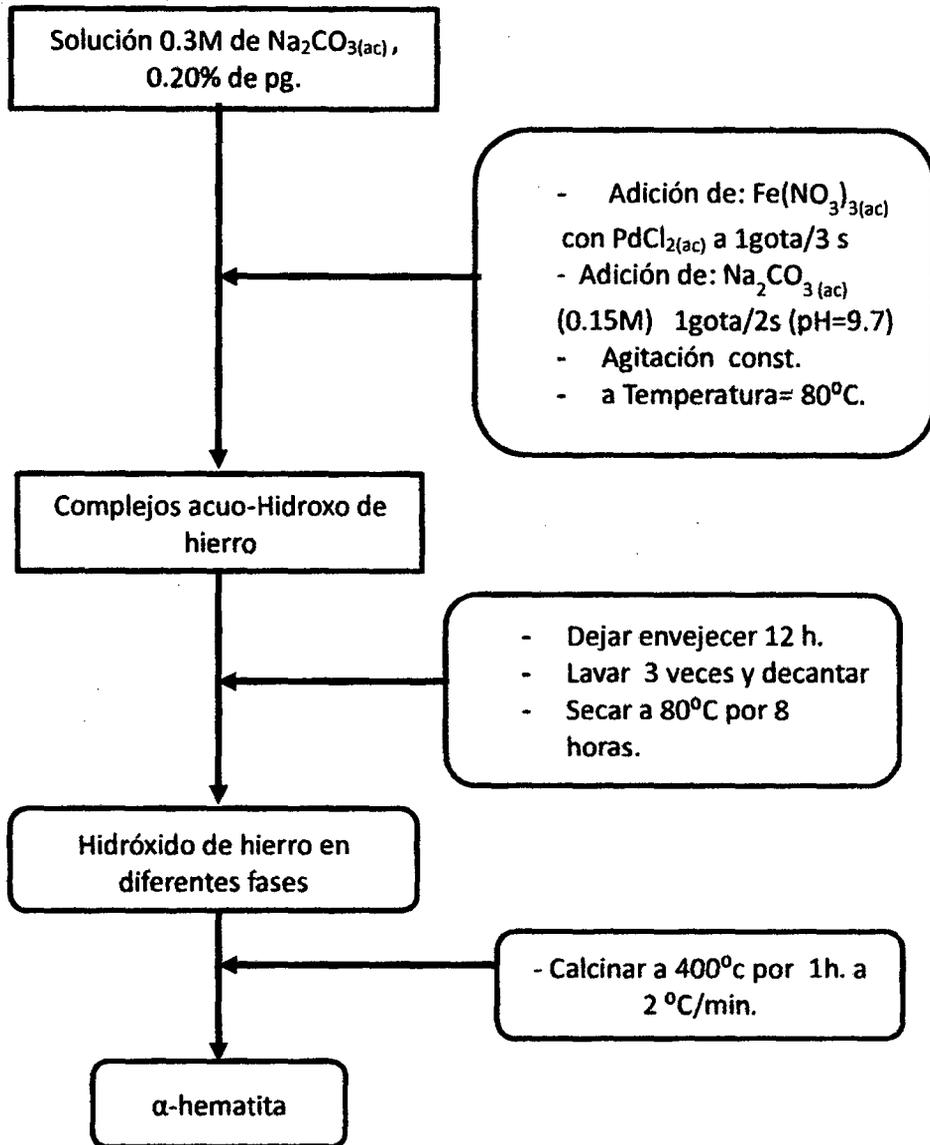


Figura 22. Diagrama de flujo del método experimental seguido en la preparación de los sensores basados en óxido de Fe.

Simultáneamente con otra bureta se agregó gota a gota una solución diluida de Na_2CO_3 (0.15M) para mantener el pH a 9,7 (pH de precipitación total del óxido).Luego de

la formación de los precipitados, se dejó agitando por una hora y se dejó envejecer durante 8 h a temperatura ambiental.

Luego, se procedió a un lavado del precipitado con agua ultra pura (conductividad <10mS) por tres veces y posterior secado por 8 h a 80 °C y calcinado a 400 °C por 1 hora con una velocidad de calentamiento de 2°C/min, en una mufla en atmosfera ambiental. En la figura 22, se muestra de manera resumida el diagrama de flujo del método experimental seguido. Las condiciones experimentales de síntesis (temperatura, concentración, entre otras) han correspondido a las condiciones óptimas de obtención de las nanopartículas de óxido de Fe sobre la base del trabajo de Wang y col. [18].

Se han preparado en total 16 muestras basadas en nanopartículas de óxido de Fe, En la tabla 3, se indica las condiciones de preparación de las muestras en este trabajo:

Tabla 3. Muestras basadas en nanopartículas de óxido de Fe preparadas en este trabajo.

Nº	Muestra	Porcentaje en peso (%Pd)	Tratamiento térmico
1	Fe ₂ O ₃ n cal-(ss)	-	no calcinada
2	Fe ₂ O ₃ cal- (ss)	-	Calcinada
3	Fe ₂ O ₃ n cal- (cs)	-	no calcinada
4	Fe ₂ O ₃ cal- (cs)	-	Calcinada
5	Fe ₂ O ₃ (cs)-0.1%Pd	0.1	Calcinada
6	Fe ₂ O ₃ (cs)-0.25%Pd	0.25	Calcinada
7	Fe ₂ O ₃ (cs)-0.40% Pd	0.40	Calcinada
8	Fe ₂ O ₃ (cs)-0.50% Pd	0.5	Calcinada
9	Fe ₂ O ₃ (cs)-0.75% Pd	0.75	Calcinada
10	Fe ₂ O ₃ (cs)-1.0% Pd	1	Calcinada
11	Fe ₂ O ₃ (cs)-1.5% Pd	1.5	Calcinada
12	Fe ₂ O ₃ (cs)-2.0% Pd	2.0	Calcinada
13	Fe ₂ O ₃ (cs)-5.0% Pd	5.0	Calcinada
14	Fe ₂ O ₃ (ss)-Cl	-	Calcinada
15	Fe ₂ O ₃ (cs)-Cl	-	Calcinada
16	Fe ₂ O ₃ (cs)-Cl- 0.50% Pd	0.5	Calcinada

Donde:

ss: sin surfactante

cs: con surfactante (polietilenglicol, peso fórmula 20000)

nc: no calcinado

c: calcinado

Observación: las muestras 14, 15 y 16 se han preparado a partir de precursor $\text{FeCl}_3(\text{s})$. Las muestras han sido sintetizadas para estudiar las siguientes variables experimentales:

- El efecto de la naturaleza del óxido,
- Influencia de la velocidad de goteo del precursor,
- Efecto de la presencia del surfactante,
- Efecto del precursor de partida y
- La influencia de la temperatura de calcinación.

3.2. MATERIALES Y REACTIVOS PARA LA PREPARACIÓN DE SENSORES.

Para los ensayos del material activo de los sensores se han usado soportes de alúmina de dimensiones 9 mm x 6 mm, acoplado con electrodos de platino u oro y una resistencia de Pt. Un esquema del soporte de alúmina se muestra en la figura 23.

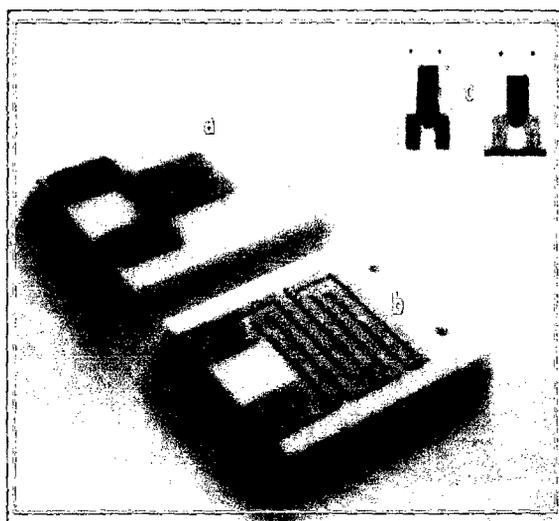


Figura 23. (a) Parte anverso del sensor con los electrodos de Pt. (b) Parte de reverso con el calentador de Pt. (c) Material sensor (hematita) depositado sobre electrodos y alúmina.

3.2.1. Soporte de Alúmina

El soporte del material sensor, hecho 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 ($T < 400\text{ °C}$). En la tabla 4 se muestran las características:

Tabla4: Propiedades físicas del soporte de alúmina

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°C	24 $\text{W/m}\cdot\text{K}$
Coefficiente de expansión lineal 20-600 °C	$7.3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$

3.2.2. Los electrodos de Oro y Platino

Los electrodos de Au y Pt sirven para la medida del cambio de conductividad en la capa conductora de óxido de hierro cuando reacciona con el gas reductor.

3.2.3. La resistencia de Pt

La resistencia de Pt sirve para calentar el material sensor a las temperaturas de operación de este trabajo. En la tabla 5, se presentan los componentes básicos empleados para la preparación de los sensores basados en nanopartículas de óxido de Fe. Los reactivos y materiales usados en la impregnación del material sensor se muestran en la tabla5.

Tabla 5. Reactivos y materiales para preparación de los sensores.

Sustancia	Pureza
Óxido de hierro	Nanopartículas sintetizadas en el laboratorio
Soporte	Alúmina
Resina	Poly (vinil Formal), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, Aldrich
Disolvente de la resina	1,2 dicloroetano, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, Merck 99.5 % pureza PM=98.96 g/mol

3.3. PROCEDIMIENTO DE LA PREPARACIÓN DEL SENSOR

Los soportes de alúmina, antes de su uso, se limpiaron en un baño de acetona y se secó al ambiente. Para la deposición del material del sensor se ha empleado la resina

comercial vinil formal (formvar) que se disolvió en 1,2-dicloroetano (aproximadamente 0,130 g de óxido en 2 ml de la solución de resina) hasta formar una masa viscosa. Esta pasta fue añadida al sustrato de alúmina mediante una micro-pipeta o pipeta Pasteur (40uL/2 gotas), luego se amoldó con espátulas pequeñas, de tal forma que tenga una forma rectangular como la figura 23c. Luego se secó a temperatura ambiental por 4 horas, para eliminar el dicloroetano y finalmente se secó a 400 °C durante 8 h. En la figura 24 se muestra un esquema experimental de la preparación de los sensores.

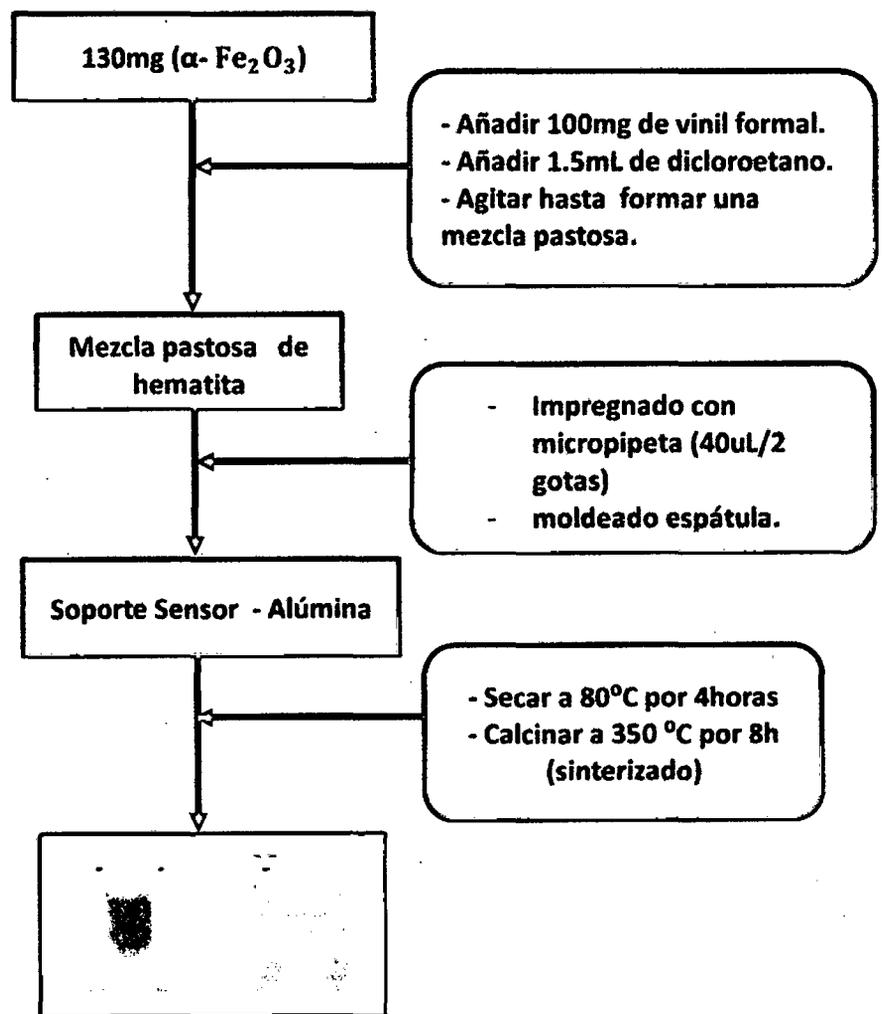


Figura 24. Diagrama de flujo del método experimental de la preparación de los sensores.

Es necesario este último tratamiento térmico para eliminar restos del disolvente y de resina empleados para preparar la pasta y para fijar la capa de óxido al sustrato de alúmina. Además, la eliminación de la resina ha permitido obtener una superficie lo suficientemente porosa y rugosa para aumentar la superficie de adsorción, mejorando así la capacidad receptora del sensor.

3.4. CALIBRACIÓN DE LA FUENTE DE VOLTAJE.

Para poder realizar las mediciones de conductividad y sensibilidad del sensor, se procede a realizar la calibración de la fuente de voltaje del equipo que alimenta de energía al calentador (resistencia de platino) del sensor, de tal forma de encontrar la relación entre voltaje aplicado y temperatura de trabajo del sensor.

La curva de calibración de la fuente de energía del equipo de sensor se muestra en la figura 25, lo cual indica que hay una relación lineal entre voltaje del voltímetro y temperatura del sensor

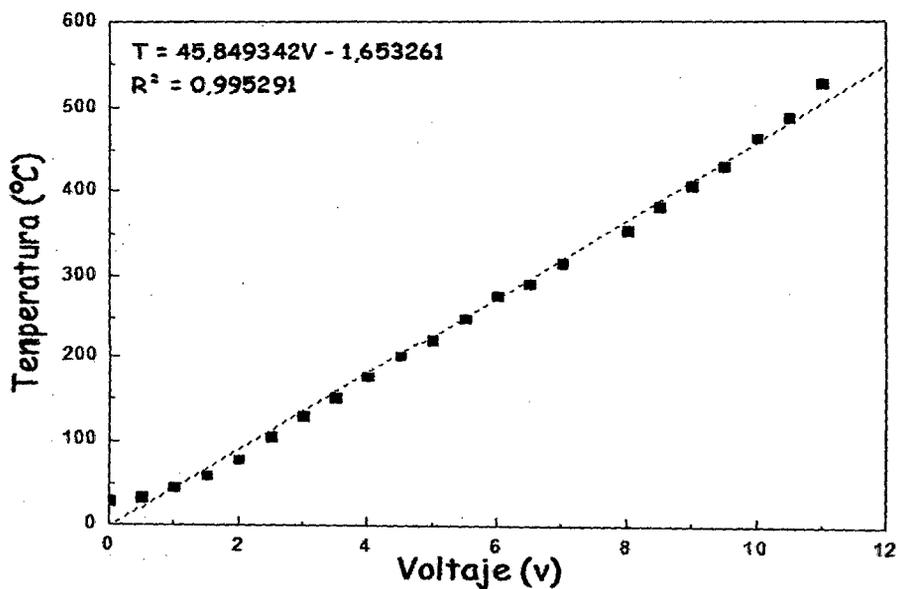


Figura 25. Curva de calibración de la fuente de energía utilizada en el equipo para fijar las temperaturas de operación de los sensores.

El registro de datos se obtuvo mediante una tarjeta de adquisición de datos instalada en la PC, que trabaja con un programa exclusivo llamado Lab. View, para el equipo de ensayo detector. El equipo utilizado tuvo el siguiente circuito eléctrico, lo cual nos permitió realizar las experiencias con los diferentes sensores, figuras 26:

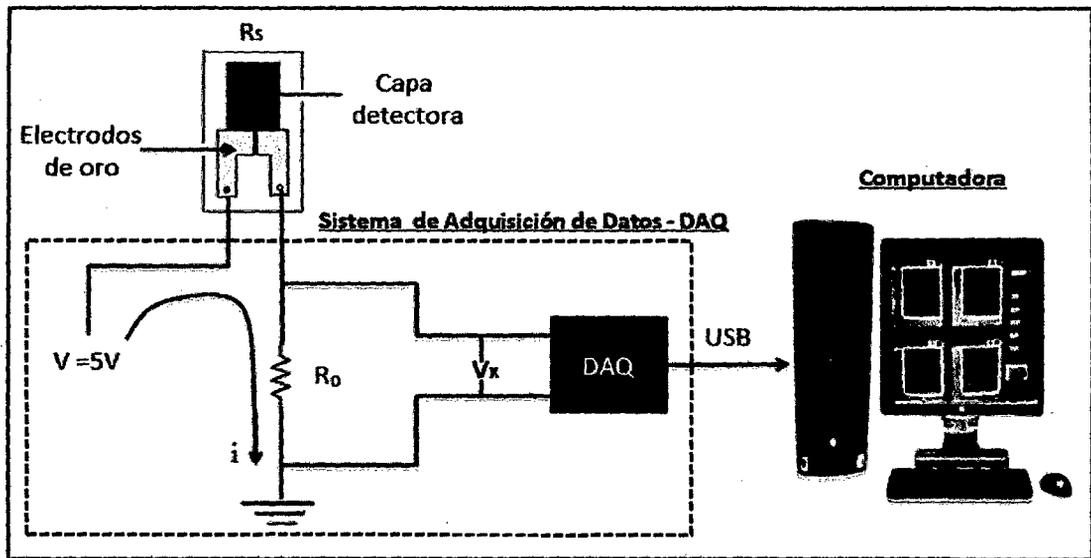


Figura 26. Circuito eléctrico para la detección de gases.

De la figura 26, se obtiene las siguientes ecuaciones:

$$V = i \cdot (R_s + R_0) \quad \dots (5)$$

$$V_x = R_0 \cdot i \quad \dots (6)$$

$$G = 1/R_s \quad \dots (7)$$

Donde:

- V_x : Voltaje que se mide en el equipo,
- V : Voltaje de referencia (5 voltios),
- R_0 : Resistencia interna del equipo = 20×10^6 Ohm.
- R_s : Resistencia del material sensor.

Restando las ecuaciones (5) – (6) tenemos la siguiente ecuación:

$$R_s = (V - V_x) / i \quad \dots (8)$$

La sensibilidad del sensor es definido mediante la siguiente expresión:

$$\text{Sensibilidad} = G_{\text{gas}}/G_0 \dots (9)$$

Donde:

- G_{gas} : Conductancia del sensor en gas propano mezclado con aire sintético.
- G_0 : Conductancia del sensor en aire sintético (línea base).

La determinación de la conductancia del sensor en presencia de aire sintético y gas propano, han sido obtenidas a partir de la siguiente ecuación (10), obtenida de las ecuaciones (6) y (8) en (7):

$$G = V_x / [R_0(V-V_x)] \dots (10)$$

Todas las medidas fueron realizadas en corriente continua, el equipo (DAQ) para los ensayos de los sensores, toma valores de voltaje los cuales son transformados a valores de conductancia con la ecuación (10), tomando los valores de R_0 y V que son constantes para obtener valores de las conductancias.

Los ensayos de los sensores se han obtenido monitoreando el voltaje (V_x) que mide el equipo sensor a lo largo del tiempo en cada experimento, a distintas concentraciones de gas propano (30, 50, 70, 90ppm) y a temperaturas (150, 200, 250, 300 y 350°C); el caudal total de 1000cc/min se mantuvo constante en todas las mediciones, los gases empleados se muestran en la siguiente tabla 6.

Tabla 6. Características de los gases.

Parámetro \ Gas	Propano	Aire Sintético
Volumen del cilindro (m ³)	1	10 ⁸
Presión del Cilindro (bar)	153	200
Concentración	99.9 ppm.	O ₂ 20.7 %, N ₂ 79.3%
Marca	Airgas	Linde

3.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS METÁLICOS DE HIERRO.

Para la descripción fisicoquímica de los sensores y su relación con la sensibilidad operativa de los mismos en la detección de propano, las muestras sintetizadas fueron caracterizadas por las siguientes técnicas:

- **Difracción de rayos X (XRD).** Se realizó en un difractómetro RIGAKU Miniflex, Modelo II, que opera con los siguientes parámetros: la radiación Cu K α ($\lambda= 1,5418$ Å), 15 mA, 30 kV, filtro de Ni, rango de barrido 2θ de 5-80° con un tamaño de paso de 0,10° y un paso tiempo de 2.5 s. Las fases cristalinas fueron identificados a partir de datos de difracción de JCPDS (Centro Internacional de Datos de Difracción).
- **Adsorción-Desorción de Nitrógeno.** Las propiedades texturales fueron estudiados por medidas de adsorción de N₂ 77 K (temperatura del nitrógeno líquido) utilizando Micromeritics modelos: modelo ASAP 2000 y GEMINI VII 2390t. Antes de los experimentos de adsorción, las muestras se desgasificaron en vacío a 250 °C durante 2 h. Área de superficie específica se calculó de acuerdo con la distribución método BET y tamaño de poro se evaluó por el método BJH.
- **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).** El tamaño de grano y morfología de la hemetita fue obtenida mediante el microscopio Electrónico de Barrido Marca HITACHI Mod. S500. Antes del análisis las muestras fueron recubiertas en vacío por un conductor (oro).
- **Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).** Tamaño medio de partícula de las nanopartículas de sensores preparados fue medido por microscopio electrónico de transmisión (TEM), el modelo Philips EM-300 trabaja a 80 KeV. El instrumento fue adaptado para detectar nanopartículas que van de 2 a 100 nm. Antes del análisis, las muestras de polvo se suspendieron en acetona y se sonicaron. Después una gota de la suspensión se deposita sobre un soporte de membrana con rejilla con un aglutinante (Parlodion) y se mantuvo a temperatura ambiente hasta la evaporación total de disolvente.
- **Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).** Espectros de fotoelectrones de la muestra de sensores fueron adquiridos dentro del Eje Ultra DLD (Kratos Tecnología.) Espectrómetro equipado con fuente de rayos X monocromatizada Al K α 1 (1486.6 eV). Las muestras de polvo se colocaron en una cámara de pretratamiento y se desgasificó a temperatura ambiente. Todas las energías de ligadura (BE) fueron referidos al estándar interno de C 1s (284,9 eV).

CAPITULO IV

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE HIERRO EN FASE α -HEMATITA.

El precursor, sal metálica $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se disuelve en el medio acuoso, el cual tiene una constante dieléctrica alta (78.5) reduciendo las fuerzas electrostáticas entre los iones Fe^{3+} y NO_3^- de acuerdo a la ley de Coulomb, además el agua solvata los átomos de Fe por su naturaleza polar, formando acuo-complejos, además la naturaleza de los precursores en medio acuoso va a depender de la carga del ion Fe^{3+} y del pH de la solución, según el diagrama de la figura 27, [24-25].

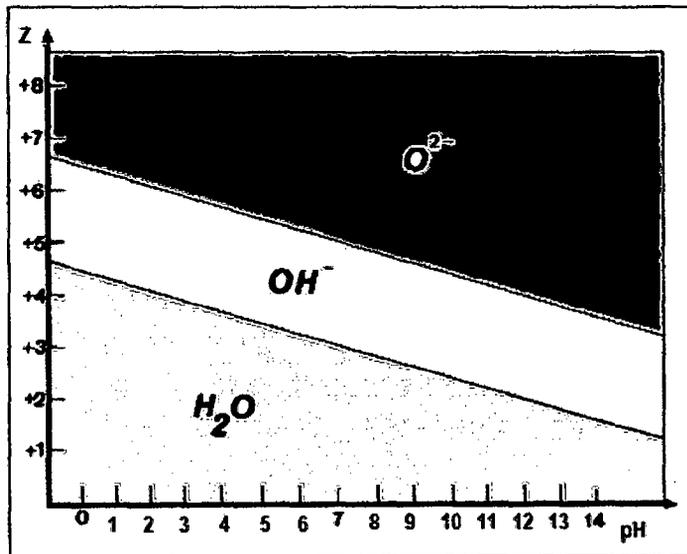
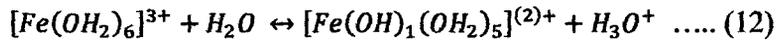
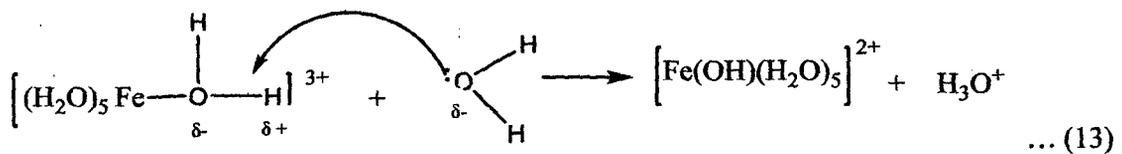


Figura 27. Diagrama de Carga Formal Z vs pH en soluciones acuosas de precursores inorgánicos [24].

Como la solución se polariza altamente, el agua se comporta como una base de Lewis, atacando al hidrogeno del enlace $O-H$ del ligando agua, promoviendo la desprotonación del acuo-complejo metálico y generando un complejo acuo-hidroxido, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Al producirse la reacción química la solución se vuelve ácida con pH entre 3 y 4, el mecanismo está basado en el modelo de la carga parcial propuesto por Livage [24], este modelo se sustenta en estudios teóricos sobre la electronegatividad realizados por Sanderson [24,25-29], que 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, de acuerdo al siguiente mecanismo.



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

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

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

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

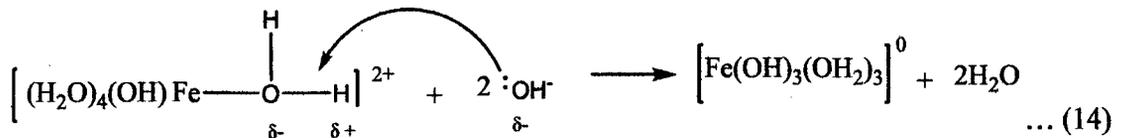
$$\delta(OH) = -0.005$$

Según sus cálculos el oxígeno del agua tiene una carga parcial negativa $\delta(O) = -0.39$, mostrando un carácter nucleofílico, y el átomo de Fe del acuo-complejo presenta una alta carga parcial positiva $\delta(Fe) = +0.59$, la cual puede indicar una fuerte polarización hacia la molécula de agua de su esfera de coordinación, y a la vez generar una carga positiva al hidrogeno; generándose así una reacción acido base.

Luego de esta primera hidrólisis, el átomo de Fe aún sigue presentando alta densidad de carga parcial positiva, el cual puede ser atacado por un ligando hidroxido de otro acuo-hidroxido complejo, proponiendo una formación de policationes de Fe^{3+} , la cual es controlada por un mecanismo de condensación por olación entre los átomos metálicos. La

olación tiende a formar oligómeros con una cinética lenta. La formación de dímeros y trímeros [24].

Al añadir a la solución precursora la base, carbonato de sodio, pH= 9.7 aprox. Se genera la precipitación del precursor soluble de carga cero. El mecanismo propuesto por Jolivet [25], para un monómero se observa en la ecuación:



$$\delta(\text{Fe}) = +0.55$$

$$\delta(\text{Fe}) = +0.35$$

$$\delta(\text{OH}) = -0.005$$

$$\delta(\text{H}_2\text{O}) = +0.03$$

Los iones OH^- actúan como bases de Lewis que atacan al hidrógeno de un ligando acuoso del complejo, esta reacción ocurre dos veces hasta la formación del complejo de Fe de carga cero. El proceso de condensación por olación puede ser generado mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica disociativa, un posible mecanismo se presenta en la figura 28.

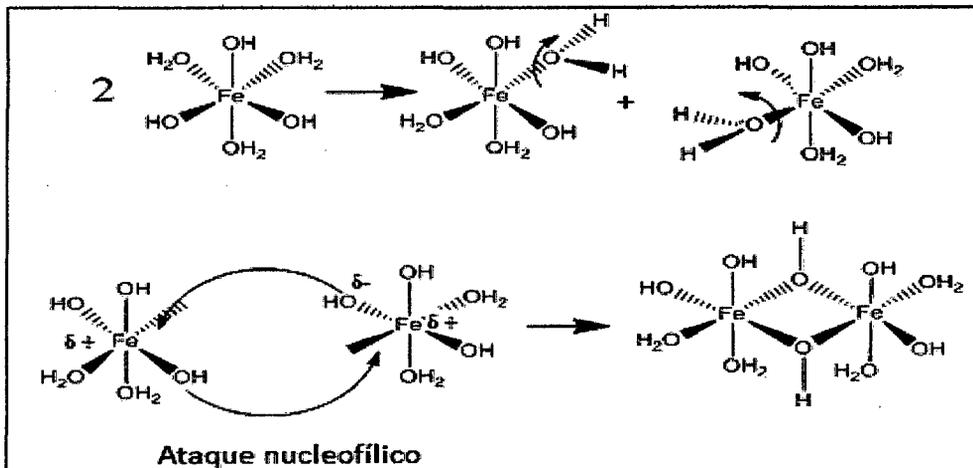
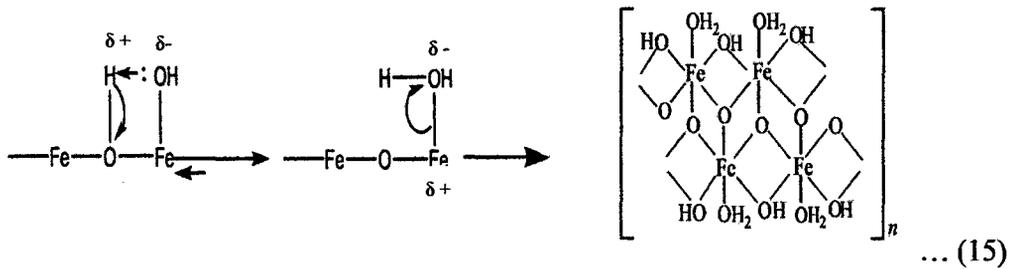
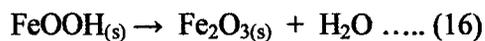


Figura 28. Mecanismo de condensación por olación

Se puede presentar un rearrreglo 1, 3 electrofilico 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 [24-25].



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 [24], muestran que estos precipitados gelatinosos amorfos parecen tener una composición entre $\alpha - FeOOH$ (goetita) y $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita), La etapa de calcinación ha permitido obtener la especie α -hematita por la deshidratación producida, lo cual se evidencia en los análisis XRD [23].



4.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Los difractogramas de las muestras basadas en nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3), se muestran en la figura 29. Al ser comparados con el patrón de difracción de $\alpha - Fe_2O_3$ (JCPDS No. 33-664), todas las muestras presentan los picos de difracción correspondientes a la forma de α -hematita. La figura 29 presenta también los difractogramas característicos de las muestras de óxido de Fe puro antes y después de la calcinación, tanto para muestras con surfactantes (polietilenglicol-pg) como sin surfactante, obtenidas por el método de

coprecipitación [21]. Se puede apreciar claramente que el efecto de la temperatura de calcinación, mejora el grado de cristalinidad del óxido de Fe en fase α hematita. Además, la muestra que presenta mayor grado de cristalinidad es la que no contiene surfactante, que indica la aglomeración de la α -hematita-bulk. El tamaño promedio de los granos de óxido de hierro ha sido alterado por la presencia de surfactante, considerando que los picos del óxido sin surfactante son más definidos (grano cristalino grande) a diferencia de las muestras con surfactante que presentan picos más anchos (grano cristalino pequeño), que indicaría la presencia de material nanoparticulado.

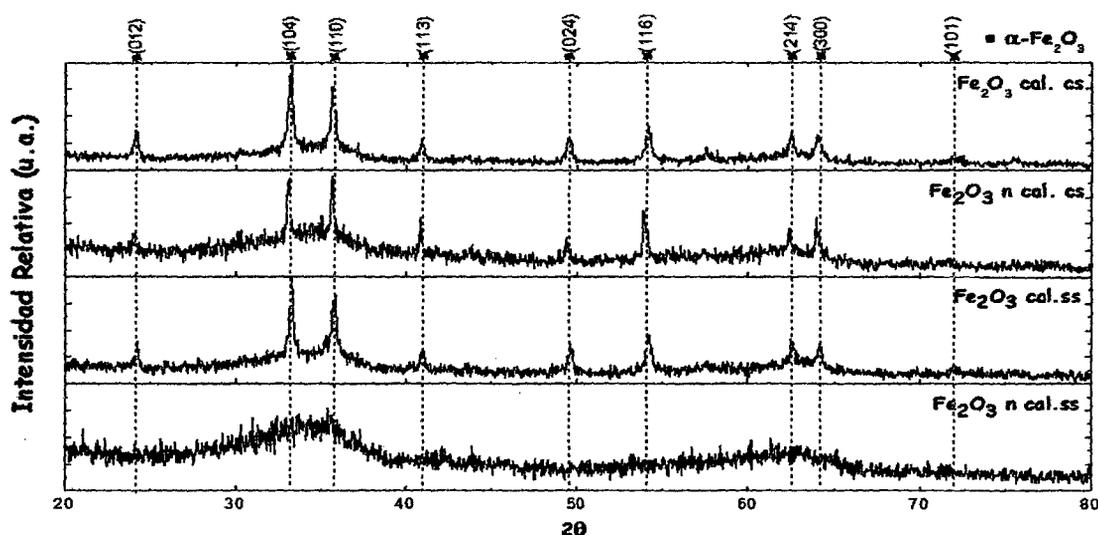


Figura 29. Efecto de la calcinación y del surfactante en los difractogramas de las nanopartículas de óxido de Fe preparadas por el método Wang.

Tanto el pH de síntesis como la temperatura de calcinación son fundamentales para la obtención de $\alpha - Fe_2O_3$, como se observa en la figura 30. Al bajar el pH de precipitación de la síntesis en 1 unidad, ya no se obtiene mayoritariamente la fase $\alpha - Fe_2O_3$ sino otras fases como por ejemplo la goethita. Por otro lado, la velocidad de calcinación aplicada de $2^\circ C/min$, a $pH=9.7$, ha permitido obtener los planos de difracción ordenados de la $\alpha - Fe_2O_3$. La calcinación a mayor velocidad ($10^\circ C/min$) al mismo $pH=9.7$, da como resultado un desordenado crecimiento de los planos de difracción del óxido de hierro como se observa al comparar los difractogramas de la muestra $\alpha - Fe_2O_3 - 0.25\%Pd$ a diferentes velocidades de calcinación, figura30.

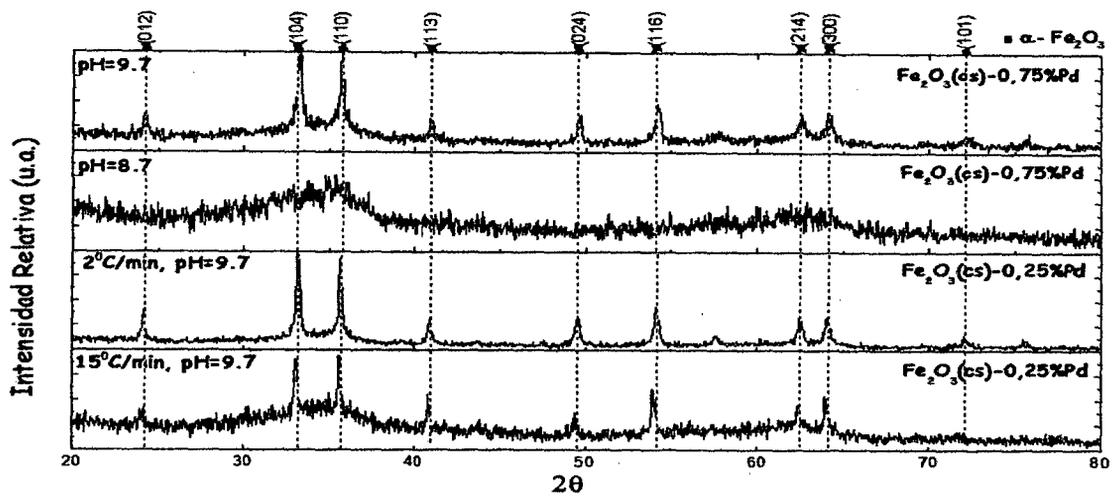


Figura 30. Efecto del pH y de la velocidad de calcinación de las NP's de óxido de Fe.

También se preparó un sensor a partir del precursor cloruro ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cl cal}(\text{cs})$) siguiendo un tratamiento experimental similar a las muestras preparadas a partir del precursor nitrato.

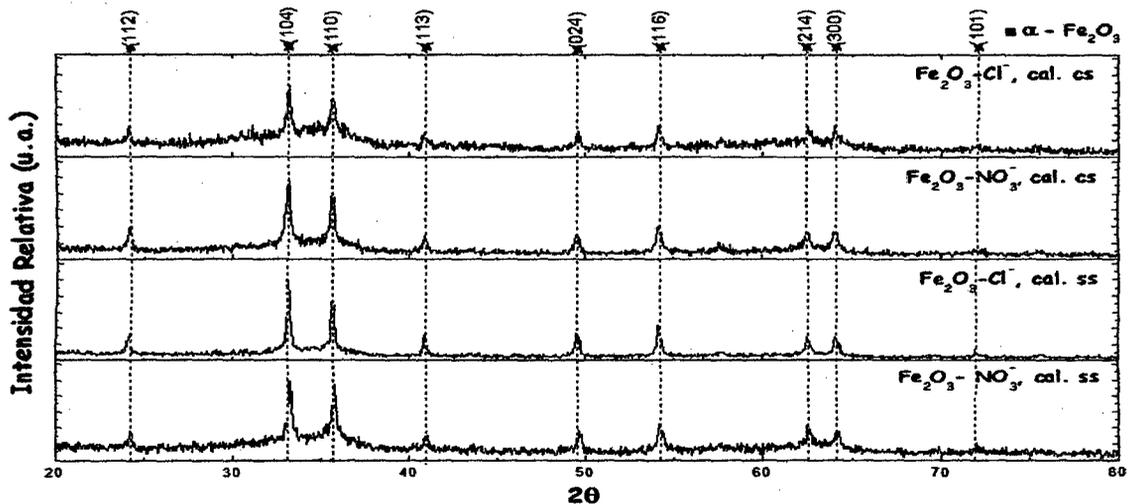


Figura 31. Efecto del precursor y uso del surfactante en la síntesis de nanopartículas de óxido de Fe preparadas por el método Wang.

Como se observa en la figura 31 la muestra con precursor cloruro y sin surfactante tiene un elevado grado de cristalinidad, debido a la influencia de la alta electronegatividad del Cl^- que ralentiza la reacción de formación del precipitado, favoreciendo el crecimiento

del grano cristalino con mayor intensificación de los planos de difracción de la fase α -hematita. Sin embargo, la presencia de surfactante tiene un efecto antiaglomerante, que impide el crecimiento del cristal, obteniéndose así una menor cristalinidad.

El contenido de carga metálica no afecta el grado de cristalinidad ni el tamaño promedio de grano de óxido de hierro obtenido, como se observa en la figura 32, por lo que se puede afirmar que el dopaje no ha modificado la estructura matriz del óxido de Fe de partida. Esto se confirma por el hecho de que el Pd^{2+} tiene un tamaño de radio iónico de 100 pm, más grande que el correspondiente al Fe^{3+} (en su configuración de bajo spin 69 pm y el de alto spin 78,8 pm), por lo que el ingreso del Pd^{2+} a la estructura hexagonal compacta de la α -hematita es muy poco probable.

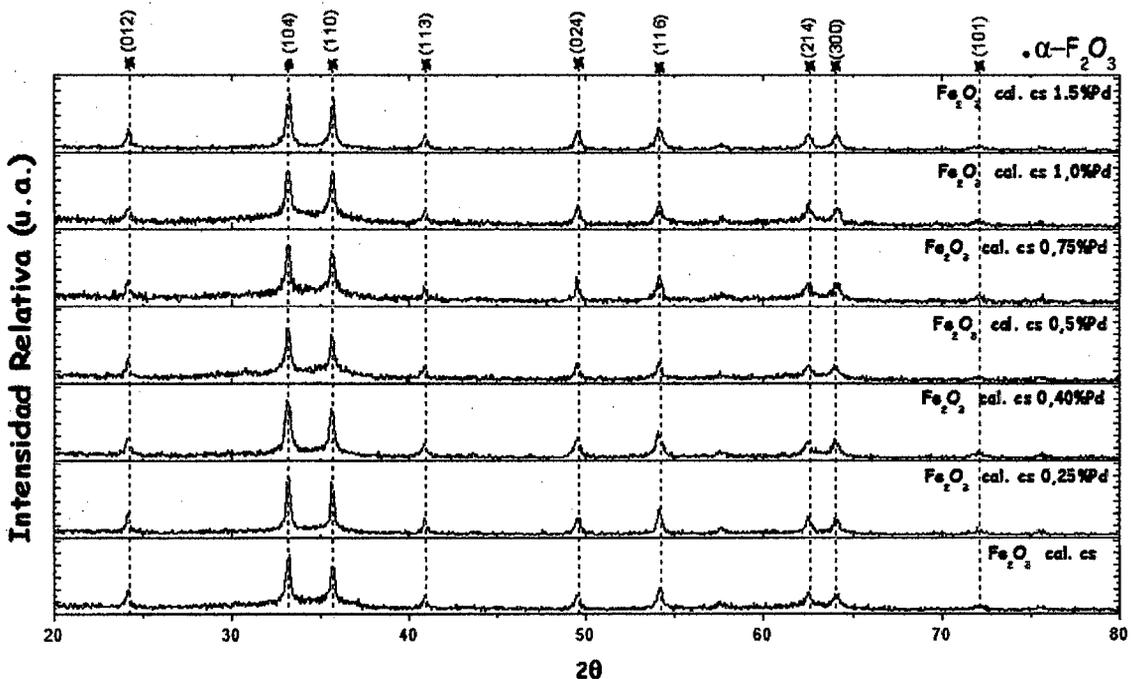


Figura 32. Efecto de la cantidad de carga metálica nominal en la matriz de óxido de Fe.

De acuerdo a la ecuación de Debye Scherrer:

$$d = \frac{0.9 * \lambda}{\beta * \cos \theta} \dots (17)$$

Donde:

λ : Longitud de onda de rayos X (unidad: nm).

β : Ancho de pico, a la posición de la mitad de la máxima intensidad, del pico máximo (unidad: rad).

θ : Angulo de Bragg (unidad: grados sexagesimales).

Tenemos los tamaños de cristalita para las siguientes muestras según la tabla 7.

Tabla 7. Tamaño de cristalita de los sensores preparados en este trabajo.

Nº	Muestra	Porcentaje en peso (%Pd)	β (rad)	d (nm)
1	Fe ₂ O ₃ - NO ₃ ⁻ (ss)	-	0.00593	31
2	Fe ₂ O ₃ - Cl ⁻ (ss)	-	0.00356	41
3	Fe ₂ O ₃ - NO ₃ ⁻ (pg)	0	0.00960	25
4	Fe ₂ O ₃ - Cl ⁻ (pg)	0	0.00593	30
5	Fe ₂ O ₃ (pg) - 0.25%Pd	0.25	0.00559	26
6	Fe ₂ O ₃ (pg) - 0.4%Pd	0.4	0.00805	18
7	Fe ₂ O ₃ (pg) - 0.50%Pd	0.5	0.00691	21
8	Fe ₂ O ₃ (pg) - 0.75% Pd	0.75	0.00691	21
9	Fe ₂ O ₃ (pg) - 1.0% Pd	1.0	0.00689	21
10	Fe ₂ O ₃ (pg) - 1.50% Pd	1.5	0.00581	25

Graficando los valores podemos observar en la figura 33, que el tamaño medio de las cristalitas para todas las muestras de hematita con surfactante (polietilenglicol-pg) tienen un tamaño medio similar.

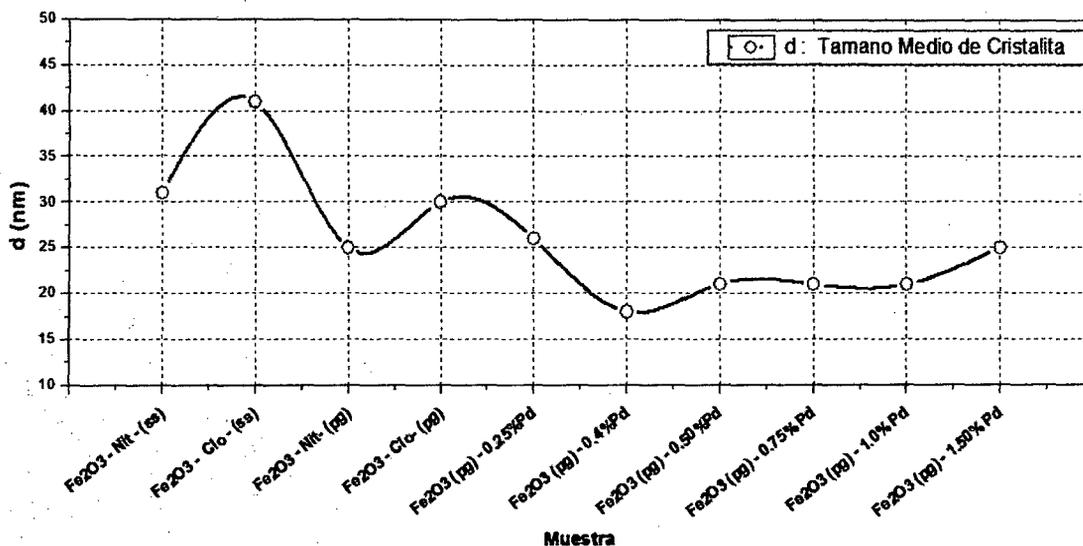


Figura 33. *Tamaño medio de cristalita para las diferentes muestras sintetizadas.*

4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Los análisis SEM de las muestras sintetizadas han permitido determinar el tamaño y morfología de los granos sintetizados de óxido de hierro dopados a diferentes cargas metálicas, en las diferentes experiencias realizadas.

La figura 34, muestra el efecto del surfactante con la morfología del grano, se puede notar que el óxido de hierro sintetizado presenta una morfología esférica y de tamaño relativamente uniforme figura (34b) cuando se usa surfactante (polietilenglicol), mientras que cuando no se usa, este es amorfo y de diferentes tamaños figura (34a).

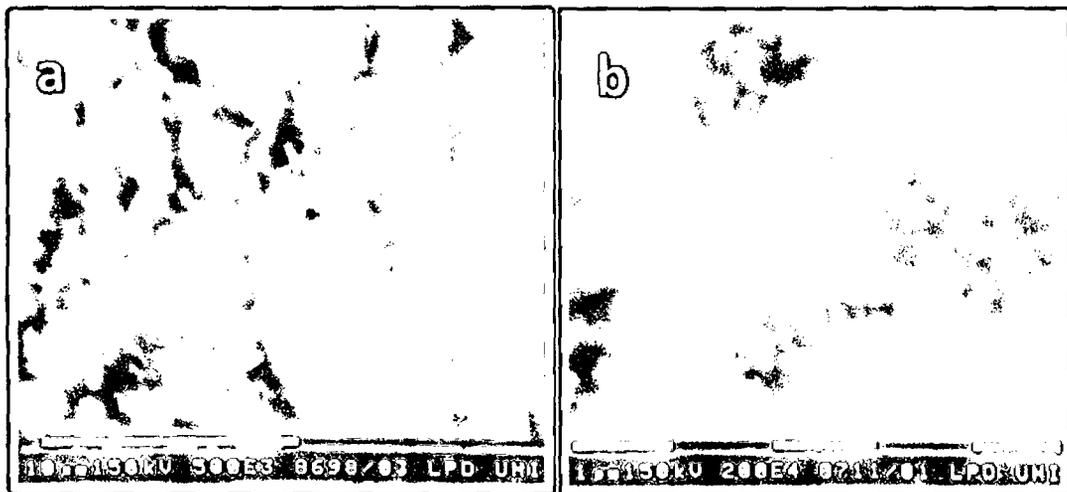


Figura 34. Imágenes de SEM de las muestras $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a) sin surfactante (b) Fe_2O_3 con surfactante (pg)

La figura 35, muestra el efecto del surfactante con el tamaño de grano para los óxidos sintetizados con precursor de sal de cloruro. La muestra sin surfactante (figura 35b) es de mayor tamaño con respecto al que tiene surfactante (figura 35a), debido a que el surfactante controla posiblemente el proceso de nucleación, y por tanto, el tamaño de grano.

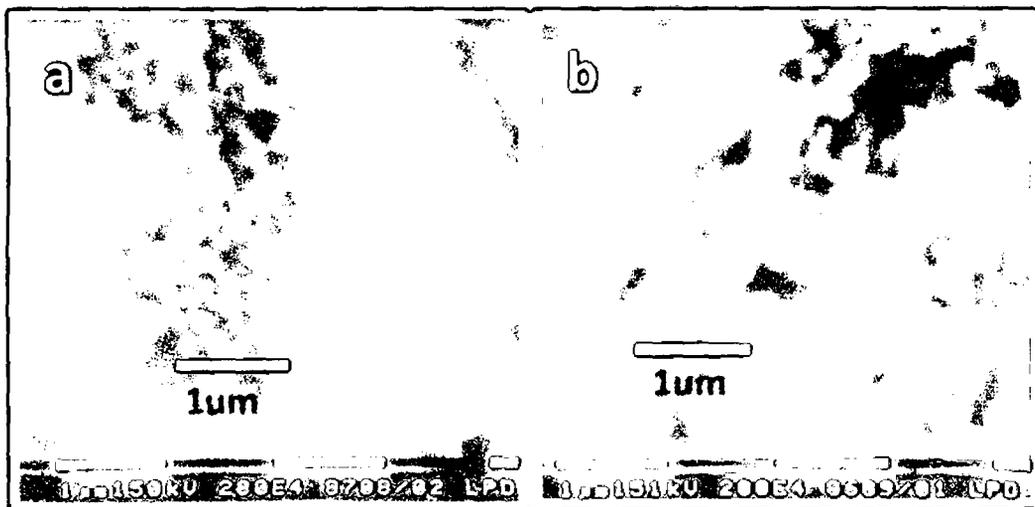


Figura 35. Imágenes de SEM de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ (a) con (pg) y $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ (b) sin (pg).

La figura 36, muestra micrográficas SEM a diferentes cargas metálicas. Como se observa, parece que el aumento de carga metálica no afecta sustancialmente el tamaño de

grano. Sin embargo, en las muestras de baja carga metálica (por ejemplo 0,5% Pd) depositadas sobre el soporte de alúmina se ha observado una gran dispersión de los granos por el efecto adicional de la resina vinil formal utilizada como agente ligante.

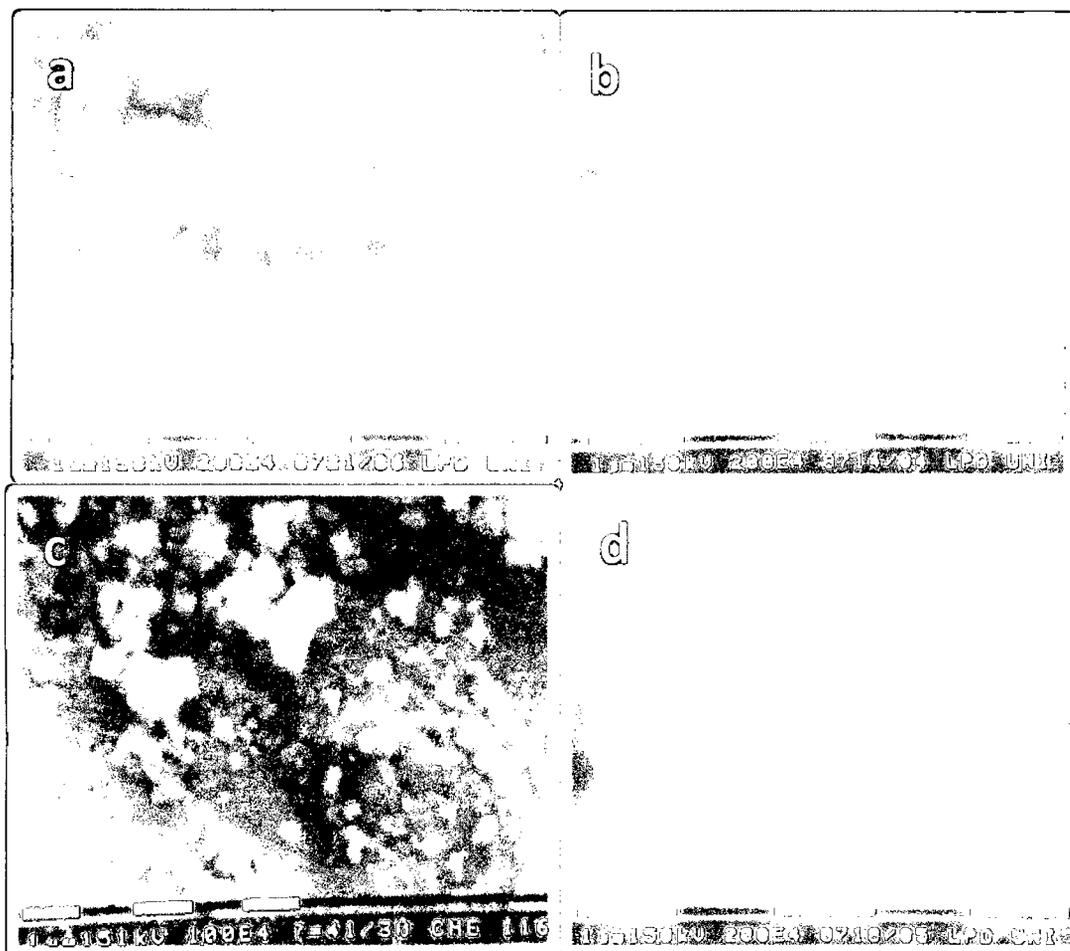


Figura 36. Imágenes de SEM de las muestras $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.4%Pd (a), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.5%Pd (b), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1.0%Pd (c), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1.5% Pd (d).

La figura 37, muestra la comparación del efecto del surfactante. Se ha observado que cuando se usa polietilenglicol (pg) como agente anti aglomerante, la morfología esférica de los granos son más uniformes comparando con la muestra sin surfactante pg. Se observa claramente que los granos son mucho menores a 1 μm .

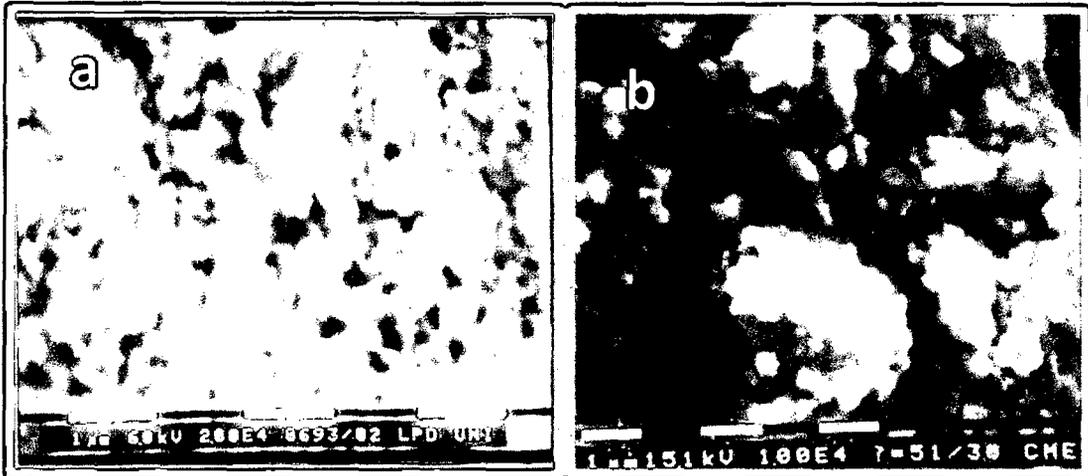


Figura 37. Imágenes de SEM de las muestras α -Fe₂O₃ - soportado(a) con polietilenglicol (b) Fe₂O₃- soportado sin polietilenglicol.

La figura 38, muestra una imagen SEM del superficie del sensor α -Fe₂O₃ -0.5% Pd. Donde se observa gran dispersión de granos.



Figura 38. Imágenes de SEM de las muestras α -Fe₂O₃ -0.5% Pd soportado en alúmina.

4.4. MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA (TEM)

El análisis TEM de las muestras ha permitido determinar el tamaño y forma de partículas sintetizadas de óxido de hierro dopadas a diferentes cargas metálicas, en las diferentes experiencias realizadas.

Al aumentar la velocidad de goteo de 1 gota/3 a 1 gota/1 segundo, se incrementa el tamaño promedio de las partículas como se observa al comparar las micrografías de la figura 31b (velocidad lenta) y de la figura 39a (velocidad rápida). Además la forma esférica de las partículas se pierde al incrementar de velocidad de goteo (Figura39 a), debido posiblemente a un crecimiento desordenado que ha ocasionado la aglomeración de partículas.

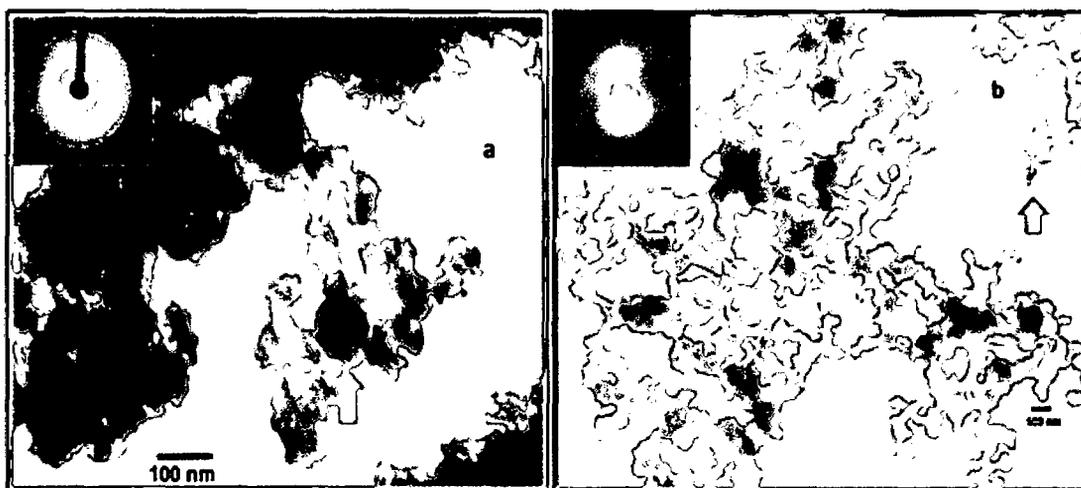


Figura 39. Micrografías TEM de la muestra α -Fe₂O₃-0.25%Pd (cs) a una velocidad de goteo de: (a) rápida: 1 gota/1s (b) lenta: 1 gota/3s.

El efecto del precursor (empleado en la preparación) en el tamaño de las nanopartículas se muestra en las siguientes micrografías, en la figura 40a, se muestra básicamente las nanopartículas de forma esférica preparadas con precursor de nitrato (tamaño medio 50 a 60nm) y en la figura 40b, las nanopartículas preparadas a partir de precursor cloruro, de forma no muy definida pero más pequeñas (20 a 30 nm) debido a que los iones cloruro crean un efecto de impedimento estérico en el proceso de formación de las nanopartículas.

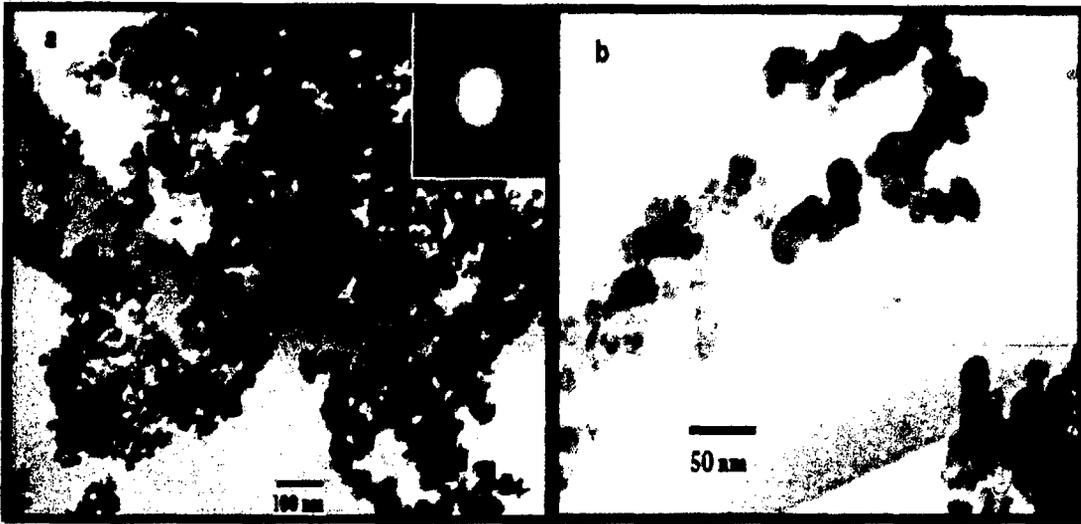


Figura 40. Micrografías TEM de la muestra $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0.5\%Pd}$ (cs). (a) Con precursor de nitrato (b) con precursor de cloruro.

El efecto del surfactante en el tamaño de nanopartículas se muestra en las micrografías de la figura 41.

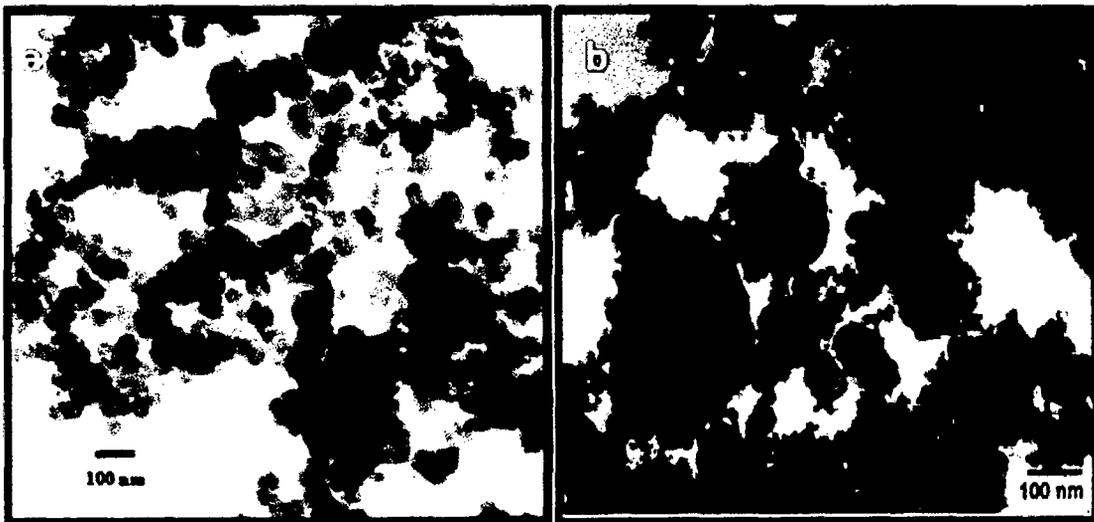


Figura 41. Micrografías TEM de la muestra $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-1\%Pd}$ (cs). (a) Usando pg (b) sin surfactante.

En figura 41 a se muestra básicamente las nanopartículas esféricas (granulado) preparadas con precursor de nitrato de hierro y polietilenglicol y en la 41 b las

nanopartículas amorfas grandes, debido a que, al no tener un surfactante el crecimiento de las partículas no está controlado.

La figura 42 se observa imagen TEM de la muestra dopada con 5% de Pd a diferentes escalas, podemos notar la presencia de pequeñas esferas oscuras que posiblemente se deba a la presencia de óxido de paladio o paladio metálico en el seno del óxido de hierro, que se discutirá posteriormente mediante el análisis XPS.

Además, la figura 42a se observa que a pesar de la presencia del dopante al 5%, existe un alto grado de cristalinidad (obtenido por difracción electrónica), confirmando el análisis XRD, según el cual, la presencia del material dopante no influye en la estructura cristalina del óxido de hierro. En la figura 42b se muestra partículas oscuras, que sería PdO.

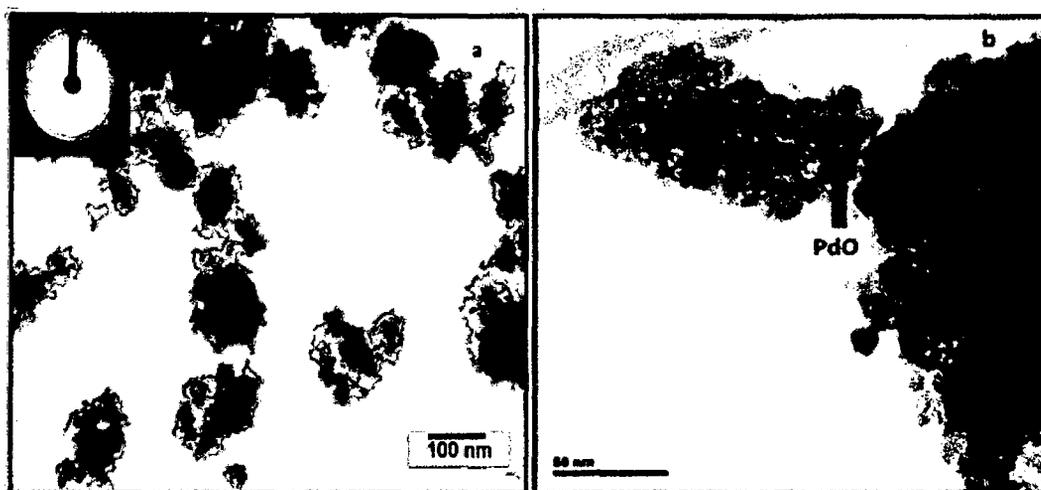


Figura 42. Micrografías TEM de la muestra $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-5\%Pd}$ (cs). (a) A una escala de 100nm (b) a una escala de 50nm.

El efecto de la carga metálica de Pd sobre el tamaño de las nanopartículas de óxido de hierro se muestra en las micrografías de la figura 43.

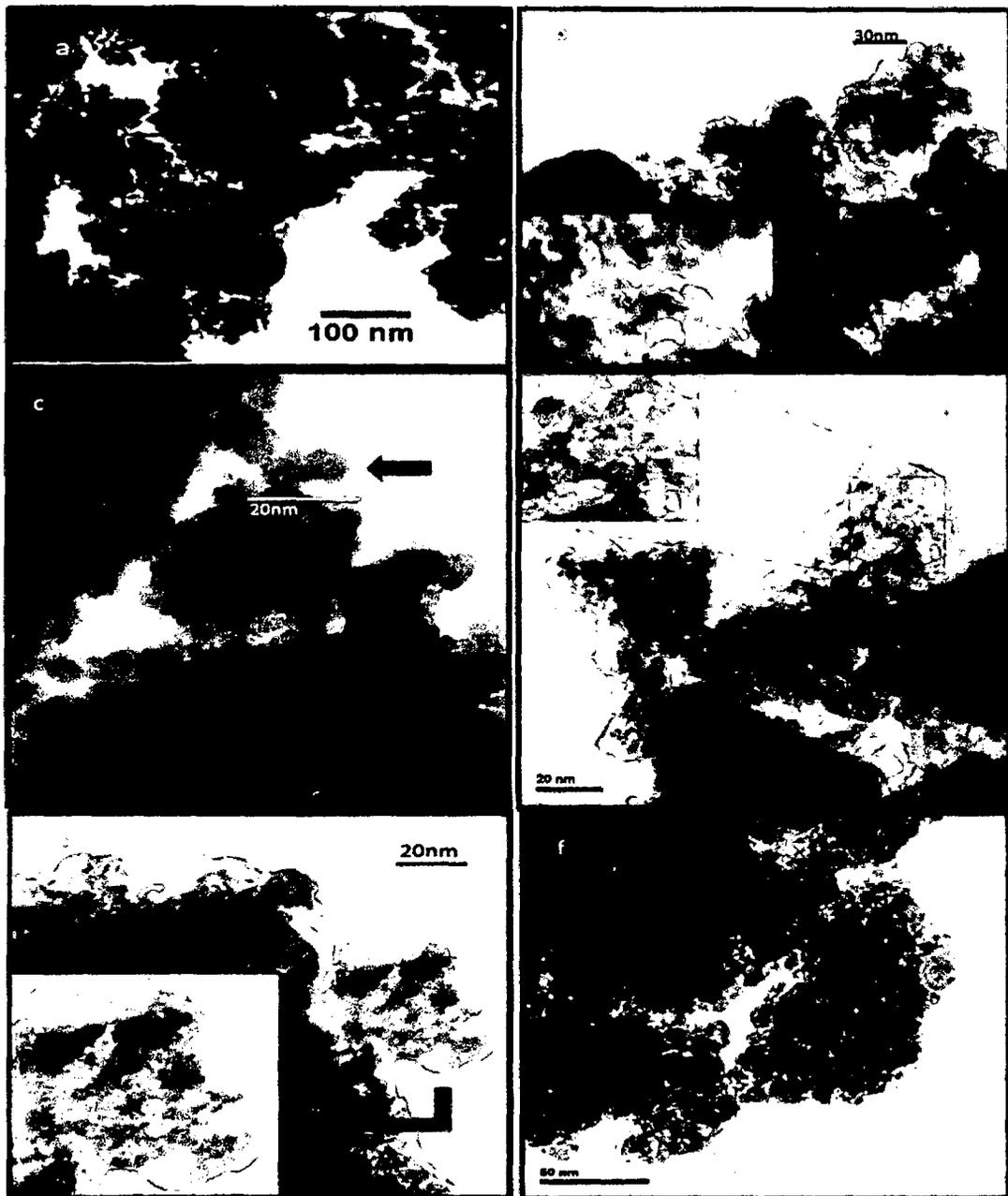


Figura 43. Micrografías TEM de las muestras con surfactante de 1% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0.75\%Pd}$ (b), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0.5\%Pd-Cl}$ (c), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-1\%Pd}$ (d), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-2\%Pd}$ (e), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-5\%Pd}$ (f)

4.5. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

El análisis químico de los componentes del sensor basado en nanopartículas de Pd/ α -Fe₂O₃ se investigó por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). La tabla 8 muestra la composición de cada elemento presente en el sensor Pd/ α -Fe₂O₃, además de la relación atómica superficial Pd/Fe, donde se puede observar que la relación molar Pd/Fe obtenida experimentalmente para los tres sensores es más alta que la teórica, indicando que el dopante Pd está bastante más disperso sobre la superficie de α -Fe₂O₃ y esta enriquecido en mayor cantidad en la superficie de los sensores y esta es una característica importante para el proceso de detección de propano [5-6, 23]. Este resultado corrobora la similitud del difractograma de las muestras dopantes con la correspondiente al de α -hematita, consecuencia de una alta dispersión del Pd, no detectable por la técnica XRD.

Tabla 8. Energías de ligadura de los sensores basados en nanopartículas de óxido de Fe calculados por el análisis XPS.

Muestra	Energía de Ligadura (eV) % Atómico					Relación Atómica Pd/Fe	
	O 1s	C s	Na 1s	Fe 2p	Pd 3d	Experimental - superficial	Teórica - Bulk
α -Fe ₂ O ₃	285 23.53%	530 39.07%	1072 3.73%	710.7 33.67%	-	-	-
α -Fe ₂ O ₃ - 0.25%Pd	530 51.71%	285 17.09%	1071.6 3.35%	710.6 27.81%	337.7 0.04%	0.24/100	0.19/100
α -Fe ₂ O ₃ - 0.5%Pd	529.8 50.51%	285 17.88%	1071 4.27%	710.5 27.24%	337.4 0.09%	0.42/100	0.37/100
α -Fe ₂ O ₃ - 0.75%Pd	285 21.96%	529.9 40.09%	1072 6.28%	710.7 31.57%	337.4 0.11%	0.90/100	0.56/100

La figura 44 muestra los espectros XPS de α -Fe₂O₃ y α -Fe₂O₃ - 0.75%Pd, los cuales revelan que la superficie de los sensores contiene elementos de Fe, Pd, O, Na y C. La existencia de C y Na puede ser atribuida al precipitante residual. Una resolución más alta para Pd se muestra dentro de la figura 44. Las energías de ligadura de Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2}

son 710.7eV y 724.3eV, respectivamente, las cuales concuerdan con los valores de la literatura de Fe^{3+} en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [12]. Las energías de ligadura de Paladio a 337.7-337.4 eV y 342.6-343.2 eV (Figura 44 y 45), indican que el paladio no está en forma metálica, sino como óxido de Pd. Esta observación confirmaría que las manchas negras observadas por TEM en las muestra dopada al 5% de Pd (figura 42b) correspondería según el análisis XPS al óxido de Pd (PdO).

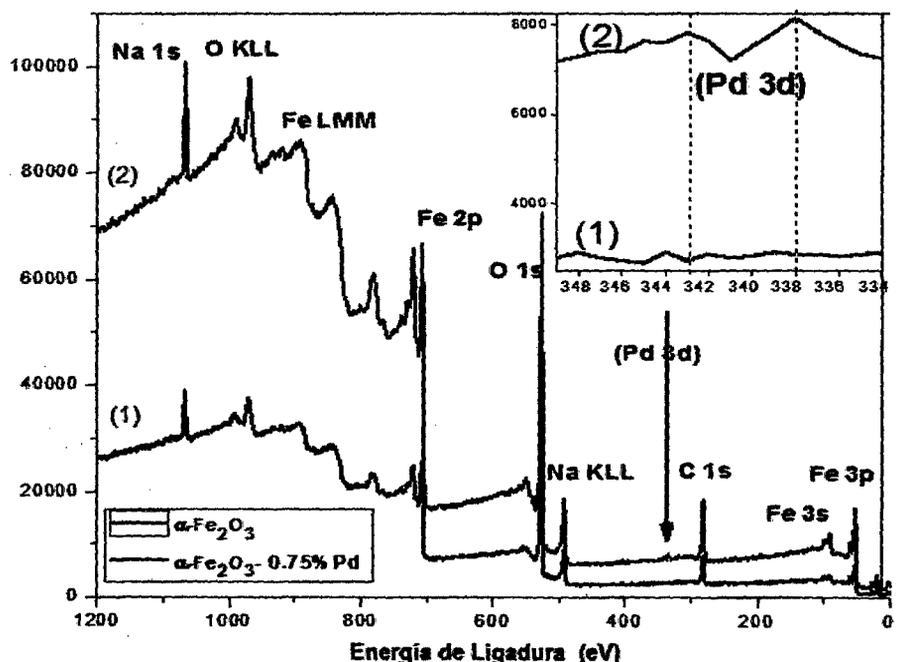


Figura 44. Espectros XPS de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1) y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.75\%\text{Pd}$ (2). Figura interna, Pd 3d para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.75\%\text{Pd}$.

La Figura 45 muestra los espectros XPS de las muestras $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.25\%\text{Pd}$ (2) y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.50\%\text{Pd}$ (1), donde el hierro está en estado de oxidación 3+ y el Pd con energía de ligadura a 337.4 eV que también correspondería al Pd^{2+} .

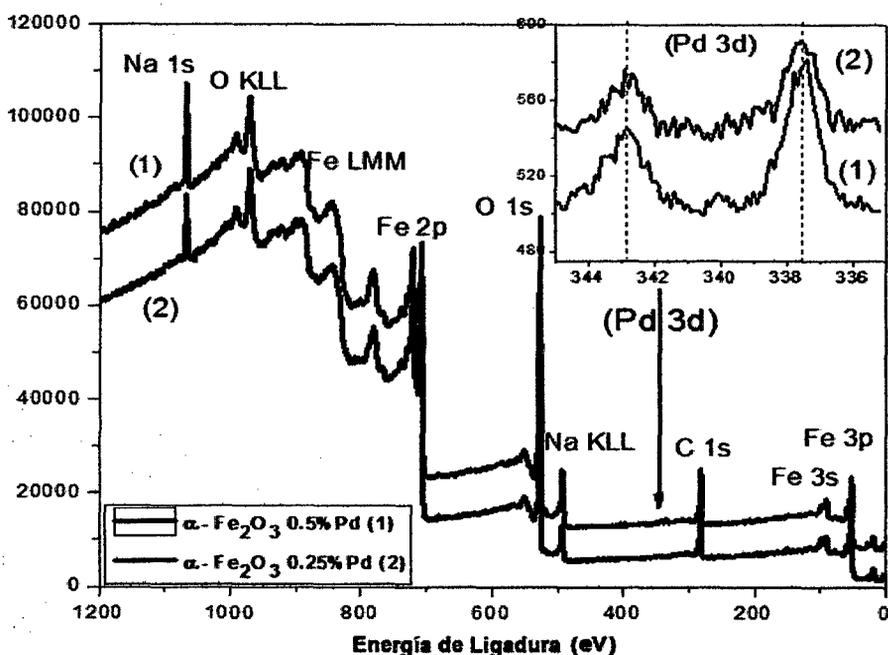


Figura 45. Espectros XPS de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0.25\%Pd}$ (2) y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0.50\%Pd}$ (1). Figura interna (2) Pd 3d para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0.25\%Pd}$ y (1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0.50\%Pd}$.

Los picos correspondientes a Fe 2p 3/2 a 710.7-710.8 eV que se muestran en la figura 46 y a los picos satélites de Fe a 718.5-718.8 eV que se muestran en la tabla 9 y figura 46. Estos resultados confirman también que el hierro se encuentra en estado de oxidación Fe^{3+} .

Tabla 9. Lista de sensores basados en nanopartículas de óxido de Fe, Pico de Fe 2p.

Muestra	Energía de Ligadura (eV)	
	Fe 2p 3/2	S.O
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0.25\%Pd}$	710.7	718.5
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-0.50\%Pd}$	710.8	718.8

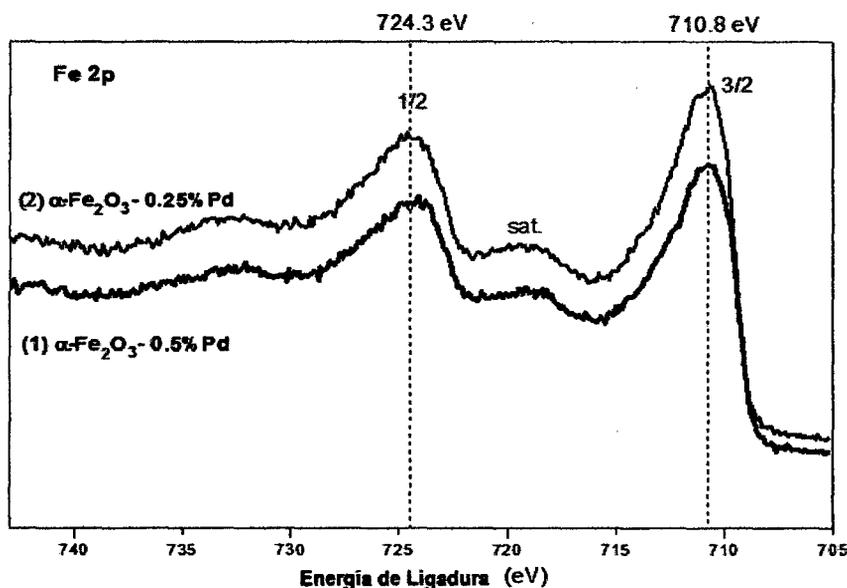


Figura 46. Los Picos Fe 2p y satélite de las muestras $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.25\%\text{Pd}$ (2) y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.50\%\text{Pd}$ (1).

4.6. ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N_2 (TÉCNICA BET)

Las áreas superficiales BET de todos los óxidos sintetizados, con y sin surfactante polietilenglicol, con diferentes precursores (sales de nitrato y cloruro) y con diferentes cargas metálicas de Pd, se muestran en la tabla 10. En general todas las muestras presentan una isoterma tipo IV según la clasificación IUPAC (figuras 42-44), característica de materiales mesoporosos (tamaño de poro mayores iguales a 2nm hasta 50nm) con presencia de picos laminares (bucle de histéresis tipo H3).

Se observa de la tabla 10 que al aplicar surfactante en todos los casos, se incrementa la superficie específica para los óxidos tanto dopados como no dopados, esto es debido a que cuando se hace uso de surfactante el crecimiento de las nanopartículas es controlado, por tanto, se obtienen partículas mucho más pequeñas y por tanto, mayor superficie. Esto confirmaría la presencia de partículas pequeñas observadas en las muestras con surfactante mediante las técnicas TEM y SEM.

Tabla 10. Superficie específica de los sensores basados en nanopartículas de óxido de Fe.

Muestra	Área superficial BET (m ² /g)	BJH Desorption volume of pores (cm ³ /g)	BJH Desorption average pore diameter (4V/A): (Å)
α -Fe ₂ O ₃ -SS	45.535		
α -Fe ₂ O ₃ -CS	94.1023	0.187537	61.13
α -Fe ₂ O ₃ -Cl-SS	78		
α -Fe ₂ O ₃ -Cl-CS	112.462	0.19327	54.2
α -Fe ₂ O ₃ - 0.1%Pd	165.6728	0.283917	53.95
α -Fe ₂ O ₃ - 0.25%Pd	169.4298	0.298977	55.59
α -Fe ₂ O ₃ - 0.5%Pd	162.2	0.1281	43.7
α -Fe ₂ O ₃ - 0.5%Pd-Cl	83.9	0.156	49
α -Fe ₂ O ₃ - 0.4%Pd	280.743	0.42837	48.9
α -Fe ₂ O ₃ - 0.75%Pd	272.0914	0.443366	47.14
α -Fe ₂ O ₃ - 1.0%Pd	89.6	0.153	45.2
α -Fe ₂ O ₃ - 1.5%Pd	76.5337	0.220492	93.42
α -Fe ₂ O ₃ - 2.0%Pd	82.1	0.149	46.4
α -Fe ₂ O ₃ - 5.0%Pd	103.2	0.197	53.5

En la figura 47, podemos notar que la adición de surfactante en el proceso de síntesis de las nanopartículas de Fe₂O₃ ayuda a mejorar el área superficial del óxido de partida, como se observa para el α -Fe₂O₃ -ss con área 45.3 m²/g y α -Fe₂O₃ -cs con área 94.10 m²/g. Algo similar ocurre con las nanopartículas de α -Fe₂O₃ sintetizadas con precursor cloruro que presentan mayor área (112 m²/g) respecto a las de nitrato (78 m²/g), debido al efecto adicional antiaglomerante del ion cloruro, que controla la velocidad de la nucleación, y por tanto las partículas son más pequeñas. Este efecto también fue observado en las mismas muestras por análisis TEM y XRD.

Podemos indicar que el área superficial del óxido de hierro sintetizado no se alterará considerablemente por el tratamiento térmico adicional para impregnarlo sobre la alúmina, ya que anteriormente tuvo un tratamiento térmico similar a la misma temperatura (400°C) y que la pasta usada para la impregnación fue disuelta con solvente orgánico que durante el tratamiento térmico se evapora junto con la resina [5, 23].

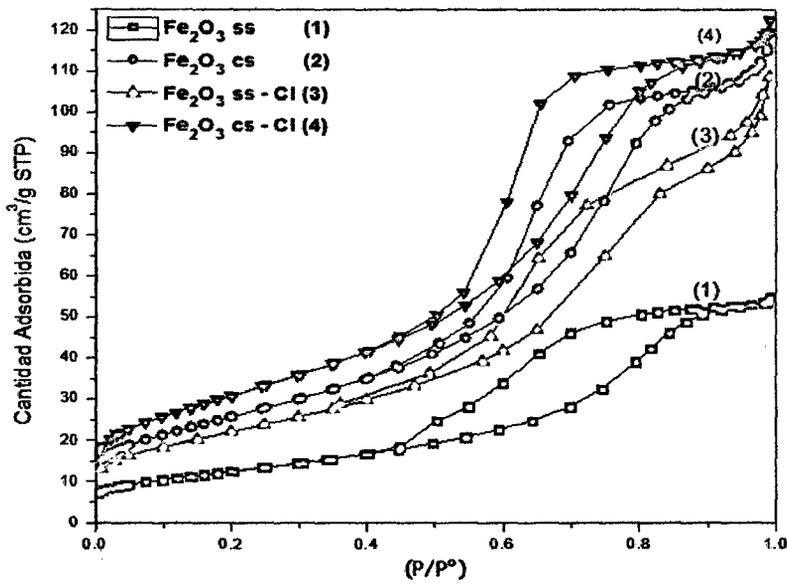


Figura 47. Isotermas de adsorción de: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cl}$, efecto del surfactante (1)-(2), (3)-(4) y efecto del precursor: (2)-(4).

La figura 48, muestra la isoterma de adsorción de N_2 para la hematita dopada con 0.5% de Pd, el cual tiene la mayor sensibilidad.

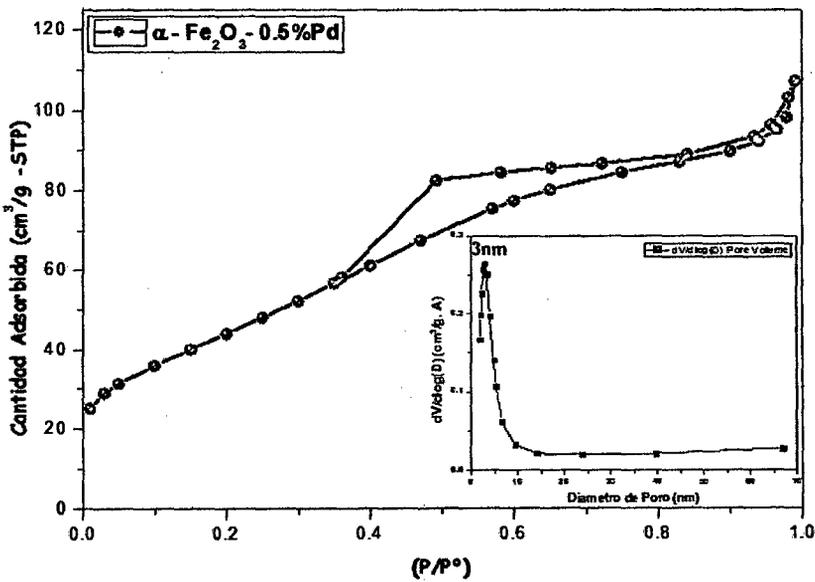


Figura 48. Isoterma de sorción de N_2 de la hematita dopada con 0.5% de Pd y la distribución del tamaño de poro BHJ.

La figura 49, muestra el gráfico de distribución del tamaño de poro BHJ, las cuales en promedio son similares para un mismo precursor de nitrato, pero para la hemetita proveniente del precursor de cloruro, tiene un menor tamaño de poro.

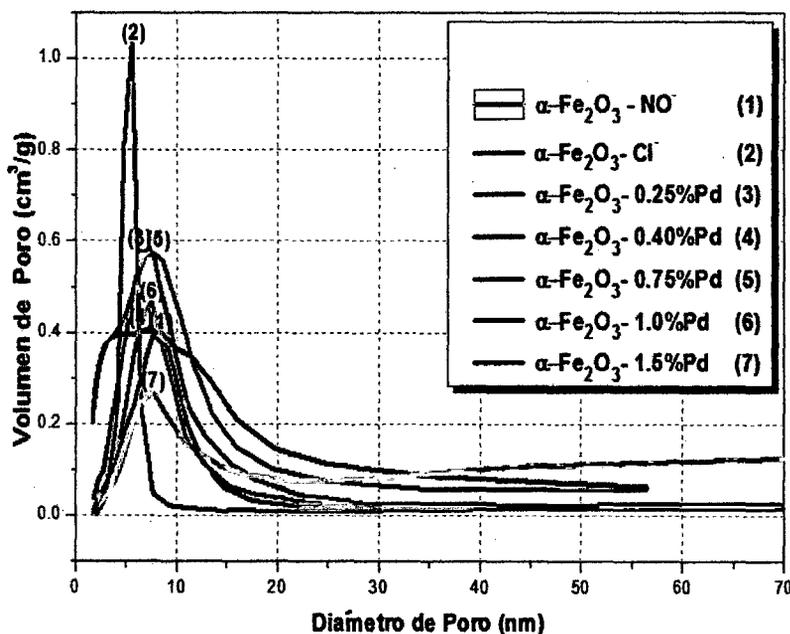


Figura 49. Gráfico de la distribución del tamaño de poro BHJ en las diferentes muestras.

Tabla 11. Diámetro medio de poro de los sensores.

N°	Muestra	Porcentaje en peso (%Pd)	Media del Diámetro de Poro – BHJ (nm)
1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{NO}_3^-$ (pg)	0	7.7
2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cl}^-$ (pg)	0	5.5
3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (pg) - 0.25%Pd	0.25	7.0
4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (pg) - 0.4%Pd	0.4	6.6
5	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (pg) - 0.50%Pd	0.5	3
6	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (pg) - 0.75% Pd	0.75	7.3
7	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (pg) - 1.0% Pd	1.0	7.5
8	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (pg) - 1.50% Pd	1.5	7.4

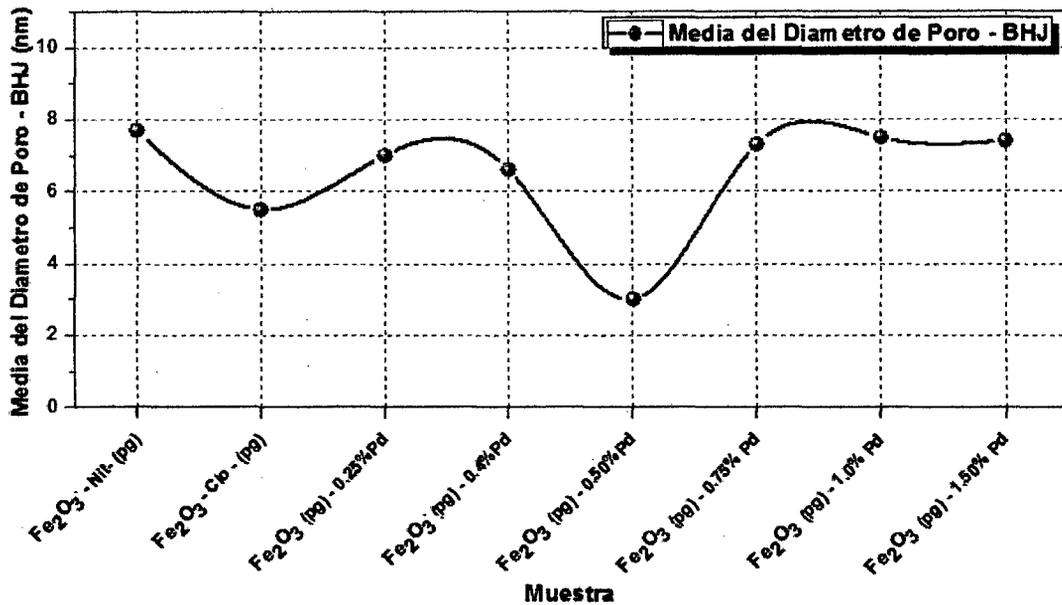


Figura 50. Variación del diámetro medio de poro en las muestras.

El efecto de la carga metálica con respecto al área superficial se muestra en la figura 50 donde se puede notar que todas las isotermas son también del tipo IV, con presencia de poros micro-mesoporosos, y de acuerdo a la tabla 10 y figuras 51 y 52, las áreas tienden a incrementarse a medida que aumenta la carga metálica de Pd, hasta un máximo de 0.75%Pd para luego descender para dopajes mayores al 0.75 Pd. Esto se podría explicar debido a que en un inicio la carga metálica contribuye positivamente en la porosidad del sensor, creando más sitios activos en el sensor pero a medida que se incrementa la carga, el dopante comienza a ocupar los poros, disminuyendo el área superficial BET [5-6, 23].

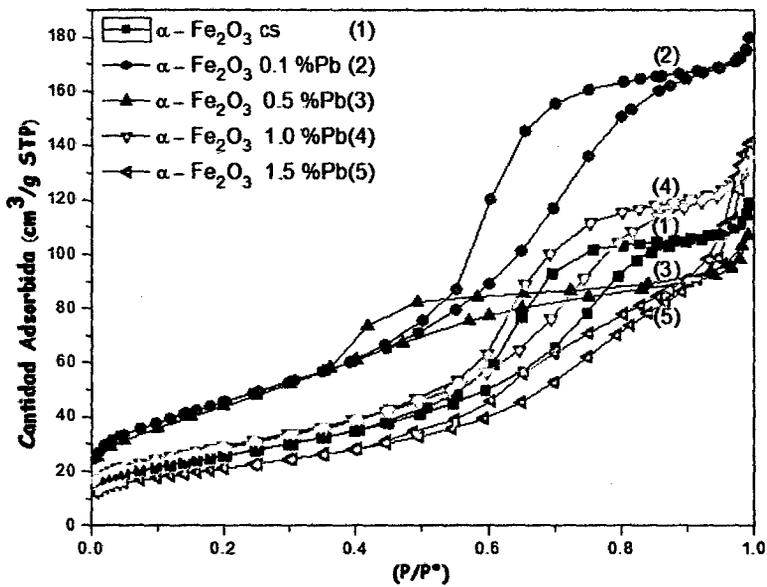


Figura 51. Isotermas de adsorción de: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con diferentes cargas metálicas, efecto de la carga metálica.

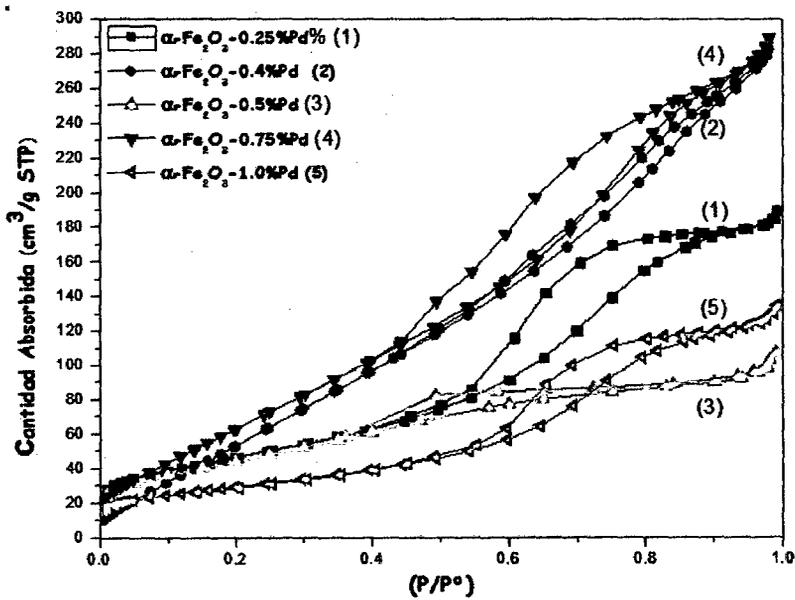


Figura 52. Isotermas de adsorción de: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con diferentes cargas metálicas, efecto de la carga metálica.

El efecto del precursor (nitrato vs cloruro) para la muestra Fe_2O_3 dopada al 0.5% Pd se presenta en la figura 53. En este caso, a diferencia de la muestra no dopada, el área superficial de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.0.5% Pd- NO_3 es mayor que su análogo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.0.5% Pd-Cl debido a que en este último, el aumento del ion cloruro (procedente del precursor del óxido y del Pd) provocaría un cambio parcial de carga superficial que incrementaría las fuerzas de atracción, disminuyendo el área superficial y saturando el cloruro los sitios activos superficiales. Estos iones cloruro superficiales son más difíciles de erradicar por efecto de la evaporación en comparación de los nitratos, los cuales generan una porosidad adicional en su evaporación.

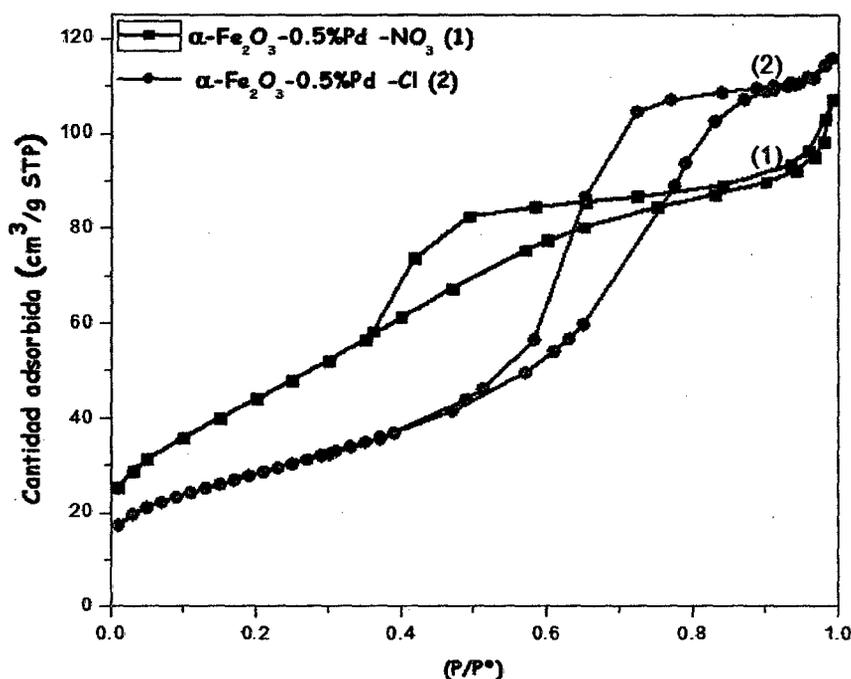


Figura 53. Isotermas de adsorción de: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.0.5% Pd preparados con diferentes precursores.

La gráfica 54 muestra el área superficial BET de las diferentes muestras sintetizadas en el trabajo, observándose que los que tiene mayor área superficial se encuentran en el rango de 0.1-0.5% de Pd.

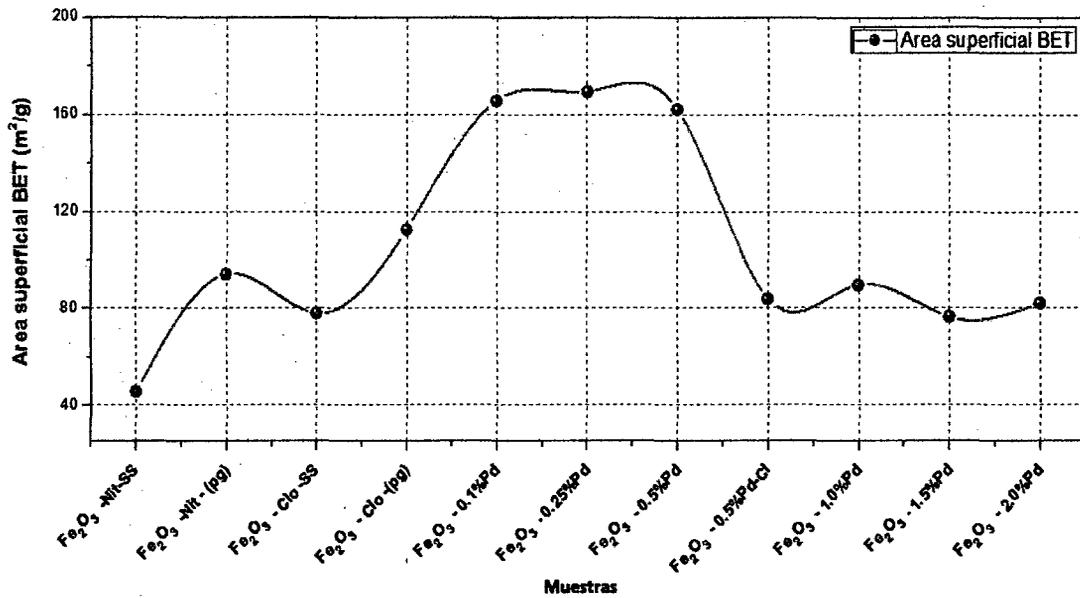


Figura 54. Gráfica del área superficial BET en las diferentes muestras sintetizadas.

4.7. ENSAYOS EXPERIMENTALES REALIZADOS CON LOS SENSORES BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FE DOPADOS CON Pd.

Se han realizado experimentos en el equipo de ensayo de sensores en fase gas con el objeto de estudiar la sensibilidad del sensor frente a las siguientes variables experimentales:

- ✓ Efecto de cambios de temperatura (intervalo de 150 a 350 °C).
- ✓ Efecto de cambios de concentración de propano (intervalo de 30 a 90 ppm)
- ✓ Efecto de la carga metálica de Pd (rango 0,25 a 1,5 %).
- ✓ Efecto del precursor sobre la sensibilidad.

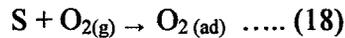
Los rangos de cada una de las variables se han determinado mediante ensayos previos que consideran las condiciones óptimas de operación de los sensores. La calibración del instrumento respecto al voltaje y temperaturas de operación del sensor y la definición de

conductancia se puede apreciar en los anexos.

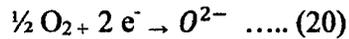
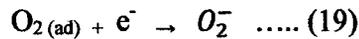
4.7.1. Principio de Detección del Gas Propano.

Pasos de la detección del gas propano:

1. Adsorción física del oxígeno en la superficie del semiconductor [19-22].



2. El oxígeno adsorbido en la superficie gana electrones de la superficie del semiconductor a temperaturas a partir de 150°C. Cargando al semiconductor positivamente.



3. Se tiene iones O^{2-} , O^- , O_2^- y la superficie del semiconductor generan una región espacial cargada, generándose una barrera de potencial en los límites de grano, reduciéndose la conductividad del sensor [20].

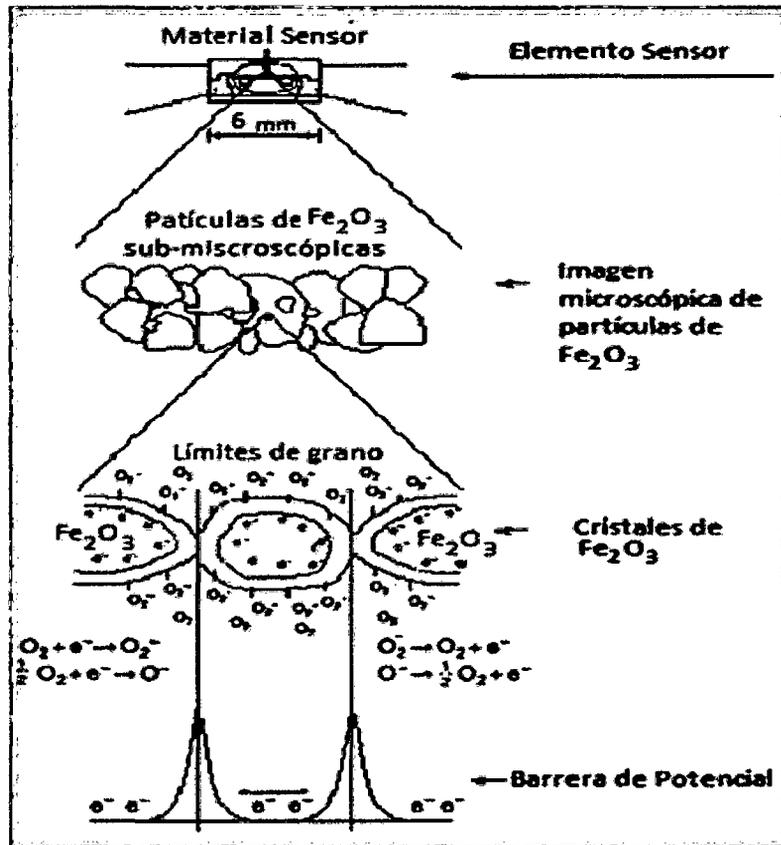
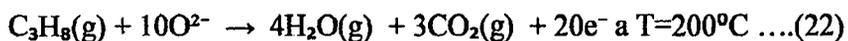


Figura 55. Barrera de potencial asociado a la quimisorción de oxígeno y formación de iones oxígeno.

4. En la parte 3 se vio que se tiene una barrera de potencial en los límites grano del semiconductor, esta se produce debido a que el semiconductor está perdiendo electrones de su superficie por la reacción con el oxígeno de aire a altas temperaturas, generándose así los iones O^{2-} , O^- , O_2^- moviéndose libremente en la superficie, que se desplazan hacia los límites de grano, quienes generan una barrera de potencial relativamente alta entre la superficie del semiconductor y los iones oxígeno, por tanto en presencia de un gas reductor como propano ocurre la siguiente reacción:



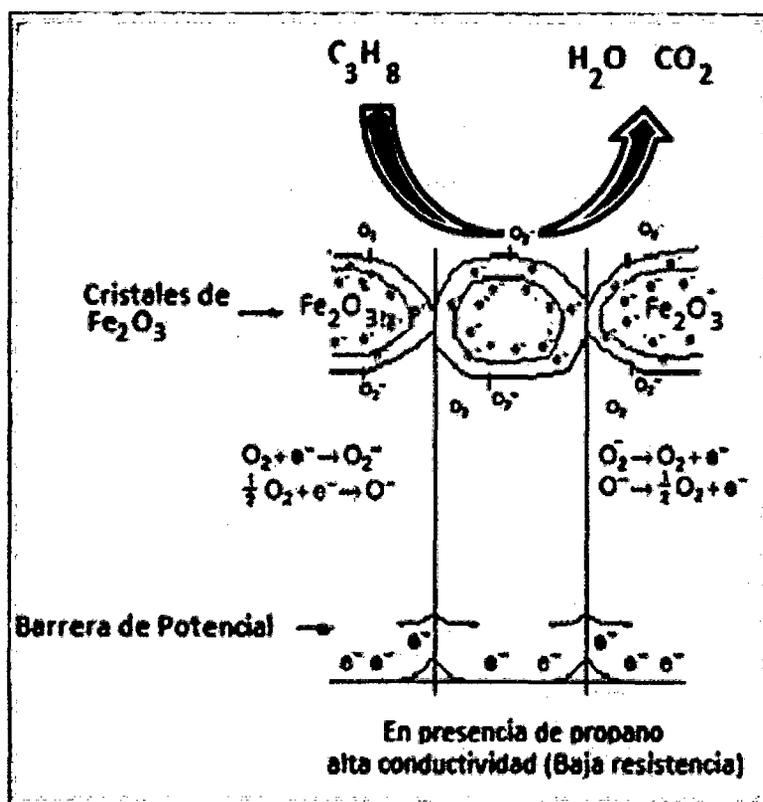


Figura 56. Reacción química del propano con los iones oxígeno adsorbidos sobre la superficie del semiconductor, reducción de la barrera de potencial.

Como se generaron electrones estos irán a la superficie del semiconductor para neutralizar la carga positiva en el semiconductor, lo cual se traduce en una disminución de la barrera de potencial en el límite de grano y una mayor conductividad que serán medida por los electrodos de oro, que ira a un transductor que transformara la señal fisico-química en eléctrica [20].

5. La reacción anterior se puede catalizar con un metal noble como Pd o aumentar su efectividad mediante el efecto nivel de Fermi, ya que este permite captar moléculas de oxígeno sobre el Pd extrayendo electrones del semiconductor debido a la electronegatividad del oxígeno, activándose estas últimas quedando listas para reaccionar con el gas propano. Este proceso aumenta la sensibilidad del sensor [20-22].

6. Por otro lado el dopaje debe ser tal que no ocupe los límites de grano, ya que este tendría un efecto negativo en la detección de del gas, disminuyendo los sitios activos para que se produzca la reacción química y por tanto la sensibilidad al gas propano [5-6].

4.7.2. Comportamiento de la Conductancia en los Sensores.

El cambio de la conductancia con la temperatura para los sensores de Fe_2O_3 (cs) y Fe_2O_3 (cs)-0,5%Pd es mostrada en la figura 57. Se observa que el sensor de Fe_2O_3 (cs)-0,5%Pd aumenta drásticamente comparada con la muestra que no presenta carga metálica alguna, esto se debe a que el band gap de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ha sufrido una disminución por efecto del dopante Pd.

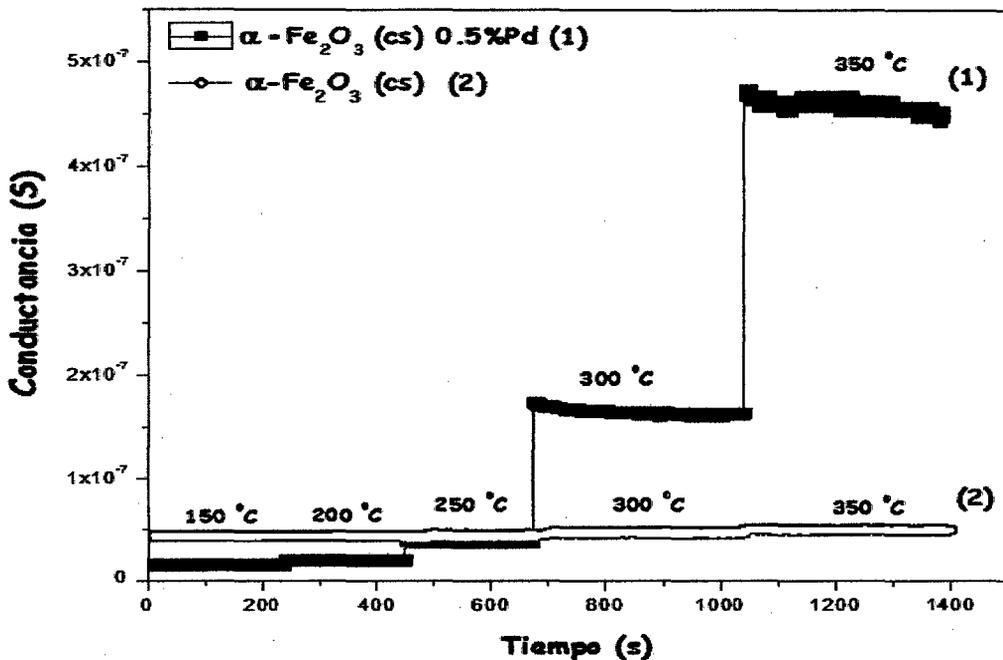


Figura 57. Conductancia versus el tiempo para Fe_2O_3 (cs) (1) y Fe_2O_3 (cs)-0,5%Pd (2)

4.7.3. Comportamiento de la Sensibilidad del Sensor.

La variación de la sensibilidad del sensor Fe_2O_3 (cs)-0,5%Pd con respecto a la concentración de propano a la temperatura de 250 °C se muestra en la figura 58a. En todos los casos, la sensibilidad fue mayor al incrementarse la concentración de gas propano.

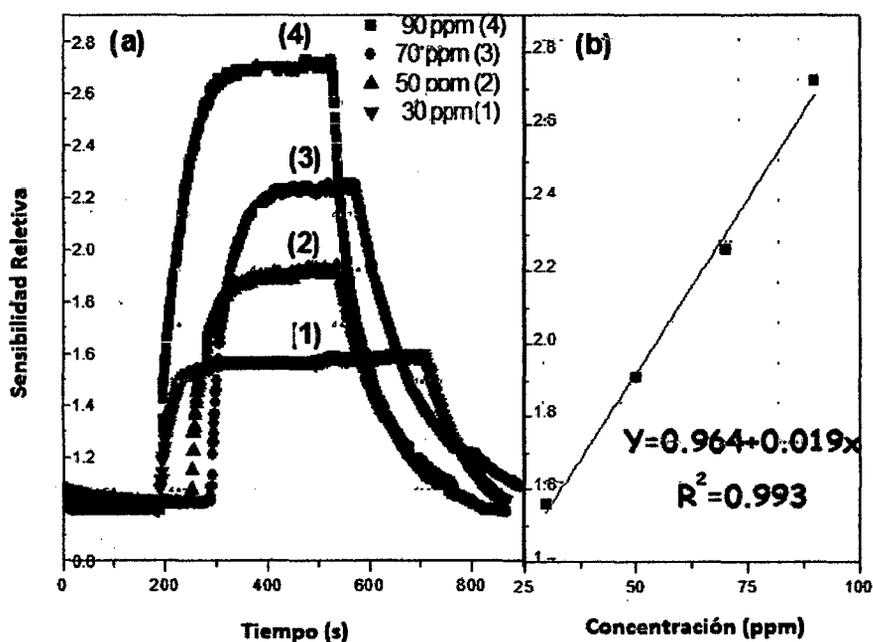


Figura 58. Sensibilidad vs tiempo (a) y linealidad de la sensibilidad vs concentración (b).

El incremento de la sensibilidad con el aumento de la concentración es lineal como se muestra en la figura 47b, para esta caso en particular.

La variación de la sensibilidad del sensor Fe_2O_3 (cs)-0,5%Pd con respecto a la concentración de propano a 250 °C respecto al tiempo se muestra en la figura 59.

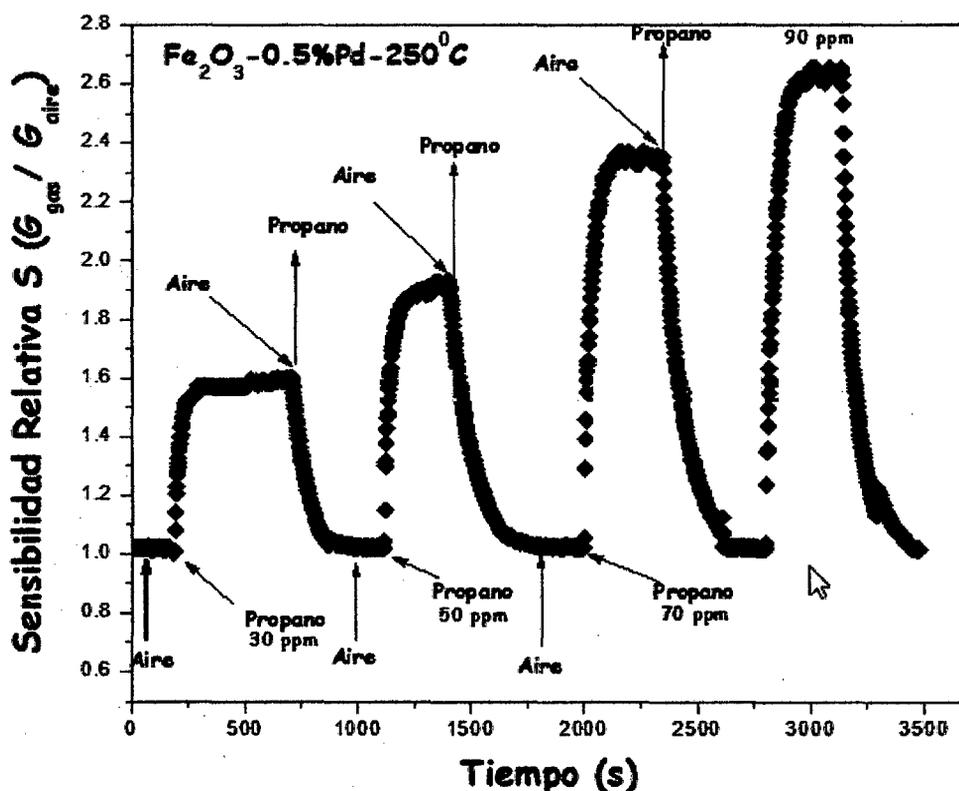


Figura 59. Variación de la sensibilidad con la concentración de propano empleando el sensor Fe_2O_3 (cs)-0,5%Pd a 250°C .

Además podemos notar la estabilidad de conductancia inicial al retornar el aire sintético, lo cual indica que hay muy buena recuperación de las propiedades detectoras de sensor.

4.7.4. Efecto de la Carga Metálica.

El efecto promotor del Pd se hace mayor a determinadas concentraciones de material dopante sobre la superficie del sensor, como ocurre en este trabajo con la muestra 0,5% de Pd. La muestra Fe_2O_3 (cs)-0,5%Pd presentó la mayor sensibilidad a la temperatura de operación de 250°C y a una concentración de 90 ppm de propano, este comportamiento se puede atribuir a la presencia de una buena formación cristalina de la fase α -hematita (figura 59), la estabilidad térmica del sensor en operación en estas condiciones, además de la cantidad mínima necesaria de dopante de tal modo que no sature los sitios activos de la

superficie del óxido de hierro, de acuerdo al presente trabajo, esta cantidad de carga metálica idónea resulto ser 0.5% de Pd (figura 59 y 60).

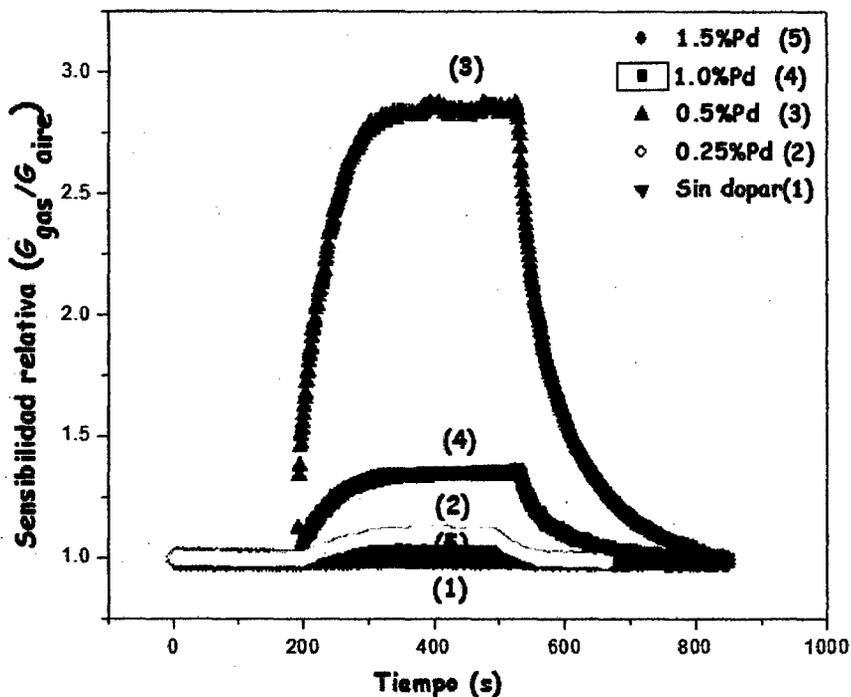


Figura 60. Comparación de la sensibilidad de los sensores de óxido de Fe puro y las muestras dopadas con 0%, 0.25%, 0.5%, 1.0% y 1.5% de Pd a 90 ppm y 250 °C.

4.7.5. Ensayos de Repetibilidad de Sensores

Además se realizaron ensayos de repetibilidad, recuperación de las propiedades detectoras y estabilidad de los sensores dopados a α -Fe₂O₃ puro, α -Fe₂O₃ 0.5%Pd y α -Fe₂O₃ 1.0% Pd como se muestra en la figura 61, donde se observa una muy buena repetibilidad, recuperación de las propiedades detectoras de propano para α -Fe₂O₃ 0.5%Pd y α -Fe₂O₃ 1.0% Pd además de una buena estabilidad de los sensores.

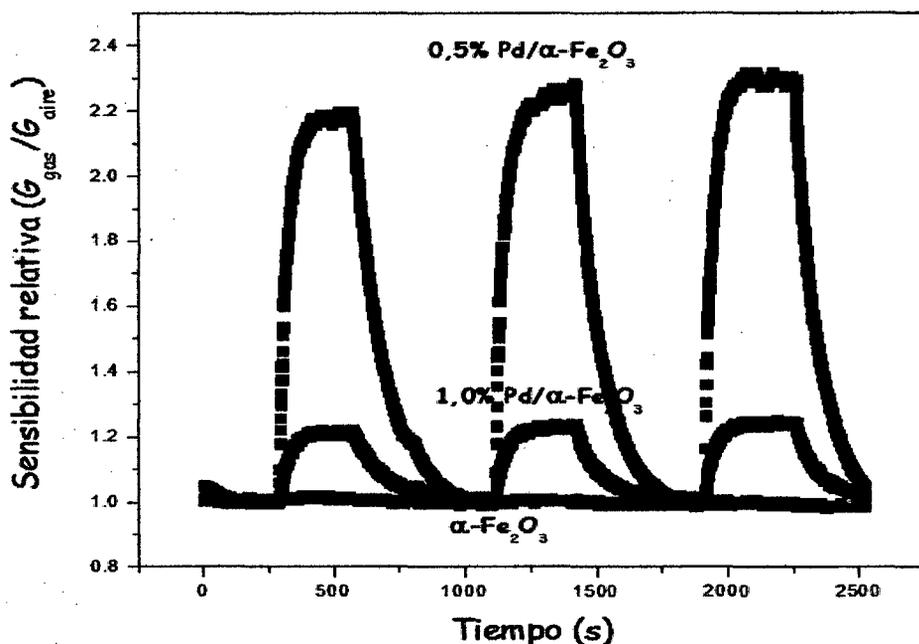


Figura 61. Ensayo del sensor Fe_2O_3 (cs)-0,5%Pd y 1,5%Pd Fe_2O_3 (cs) a 250 °C y 70 ppm.

4.7.6. Ensayos de Efecto Precursor en la Sensibilidad del Sensor

Se realizaron ensayos con las nanopartículas obtenidas de dos diferentes precursores cloruro de hierro y nitrato de hierro, los resultados se muestran en la figura 62.

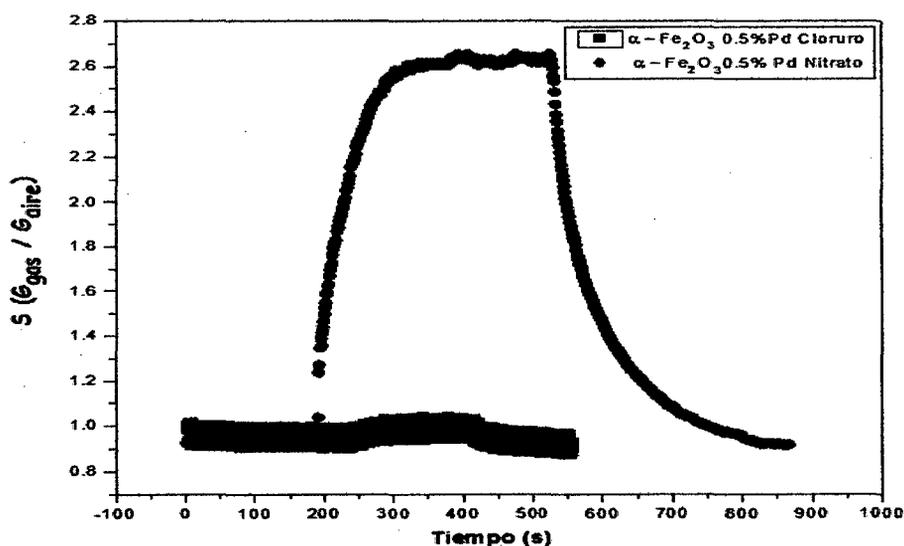


Figura 62. Comparación de la sensibilidad del sensor Fe_2O_3 (cs)-0,5%Pd- nitrato y Fe_2O_3 (cs)-0,5%Pd con cloruro a 250°C.

Donde podemos observar una gran diferencia a favor de las nanopartículas obtenidas a partir del precursor nitrato, debido a una mayor área superficial y porosidad contando así como mayor número de sitios activos en la superficie.

Algunos autores sugieren que el mecanismo de sensibilización del Pd es de tipo electrónico considerando que la reacción en fase gas se realiza sobre la superficie del dopante [22]. El material dopante puede acelerar la adsorción de las moléculas en la superficie y favorecer el intercambio electrónico entre el sensor y las moléculas de los gases reactivos (propano y oxígeno) incrementando la conductividad superficial.

4.7.7. Influencia de la Temperatura en los Sensores.

Las siguientes gráficas muestran el estudio del comportamiento de los diferentes sensores dopados y sin dopar a diferentes temperaturas de operación. Se puede observar que el sensor de mejor desempeño fue el de 0.5%Pd a una temperatura de 250°C.

➤ Fe_2O_3 (cs).

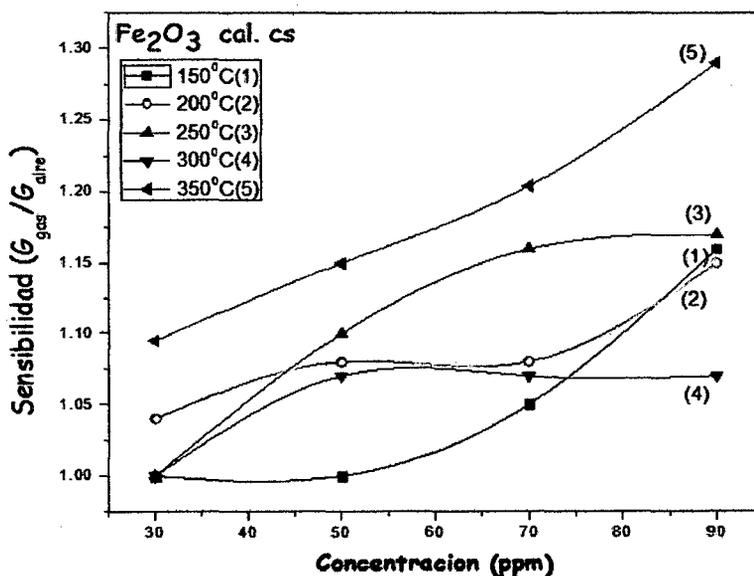


Figura 63. Efecto de la temperatura en el sensor de Fe_2O_3 .

➤ Fe_2O_3 (cs)-0,25%Pd.

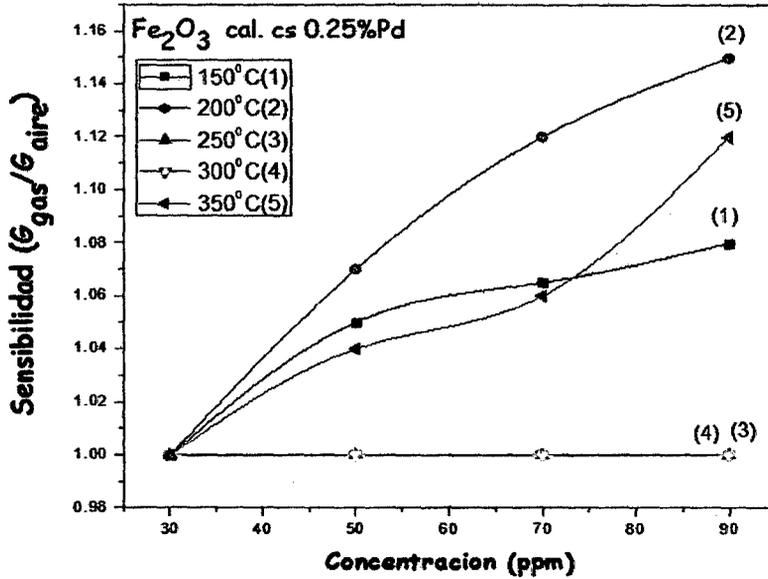


Figura 64. Efecto de la temperatura en el sensor de Fe_2O_3 -0.25%Pd.

➤ Fe_2O_3 (cs)-0,5%Pd.

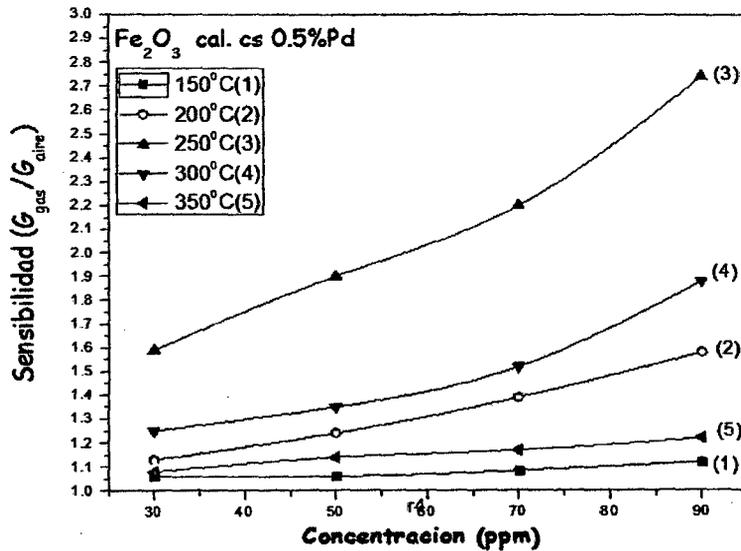


Figura 65. Efecto de la temperatura en el sensor de Fe_2O_3 -0.5%Pd.

➤ Fe_2O_3 (cs)-1,0%Pd.

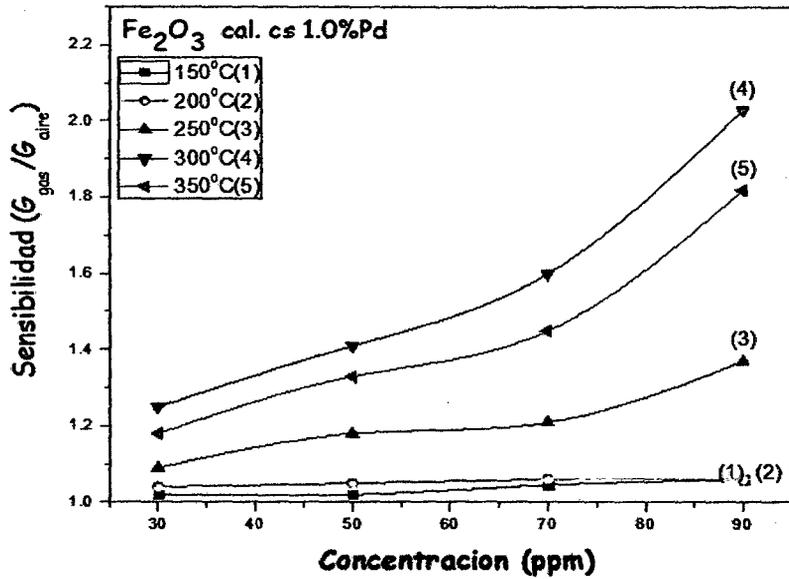


Figura 66. Efecto de la temperatura en el sensor de Fe_2O_3 -1.0%Pd.

➤ Fe_2O_3 (cs)-1,5%Pd.

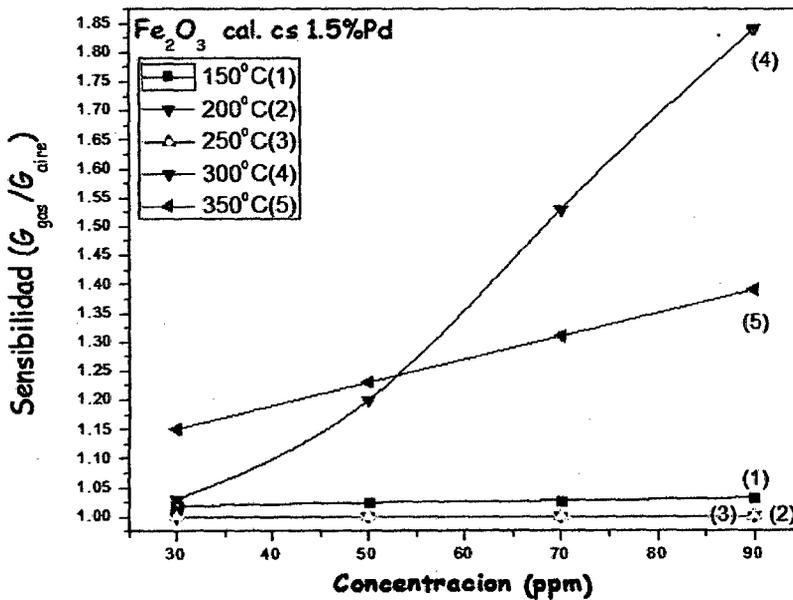


Figura 67. Efecto de la temperatura en el sensor de Fe_2O_3 -1.5%Pd.

4.7.8. Sensibilidad de los Sensores con Respecto a una Determinada Temperatura.

Estudio de los sensores a diferentes temperaturas, donde podemos resaltar que el sensor de 0.5% de Pd es el más sensible a 200°C y 250°C, mientras que a 300°C es de 1.0%.

➤ A Temperatura 150°C.

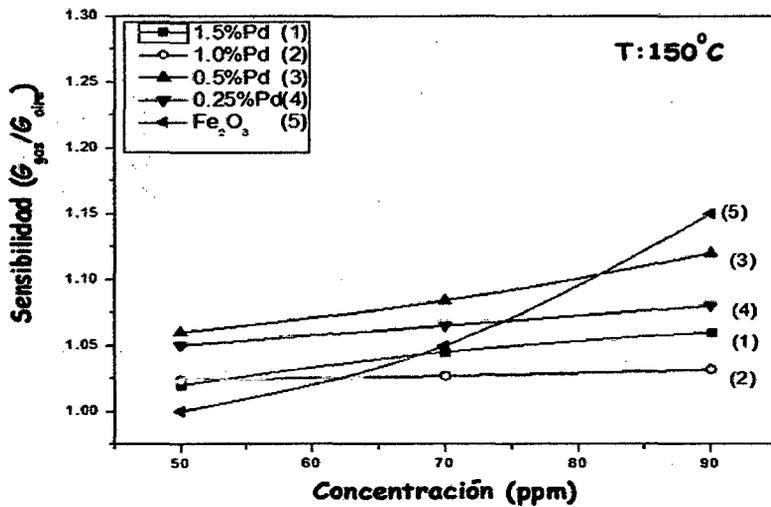


Figura 68. Efecto de la carga metálica a 150°C.

➤ A Temperatura 200°C.

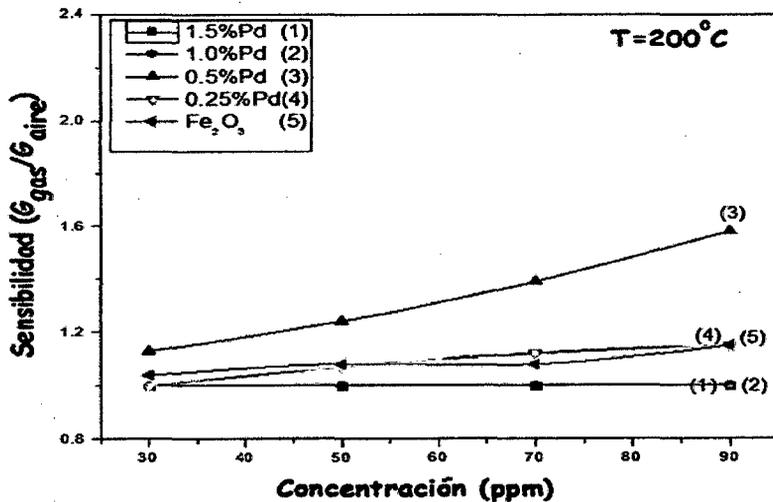


Figura 69. Efecto de la carga metálica a 200°C.

➤ A Temperatura 250°C.

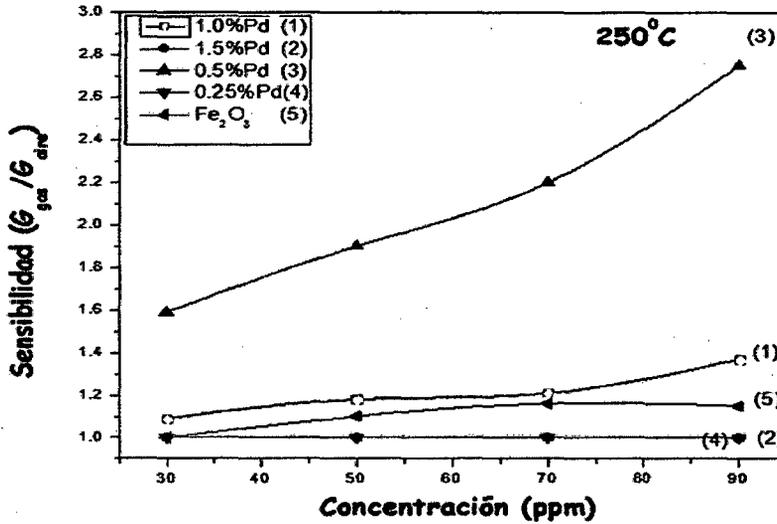


Figura 70. Efecto de la carga metálica a 250°C.

El óxido de hierro sin dopante tiene baja sensibilidad, pero al ser dopada aumenta su sensibilidad, especialmente para el sensor de 0.25% de Pd a una temperatura de 250°C y también para el sensor de 1.5% de Pd a 350 °C.

➤ A Temperatura 300°C.

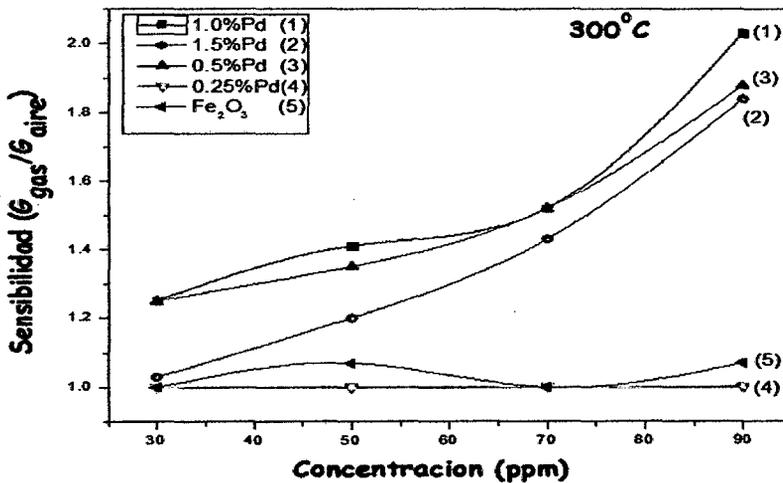


Figura 71. Efecto de la carga metálica a 300°C.

➤ A Temperatura 350°C.

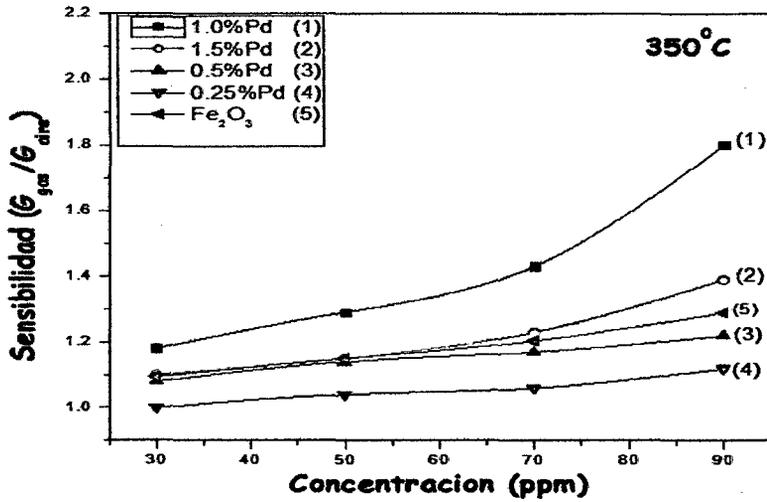


Figura 72. Efecto de la carga metálica a 350°C.

Se muestra el estudio general de los sensores a diferentes temperaturas podemos notar en las figuras 73 y 74 que el sensor de 0.5%Pd es el más sensible al gas propano a la temperatura de 250°C, seguido del sensor dopado con 1.0%Pd a 300°C.

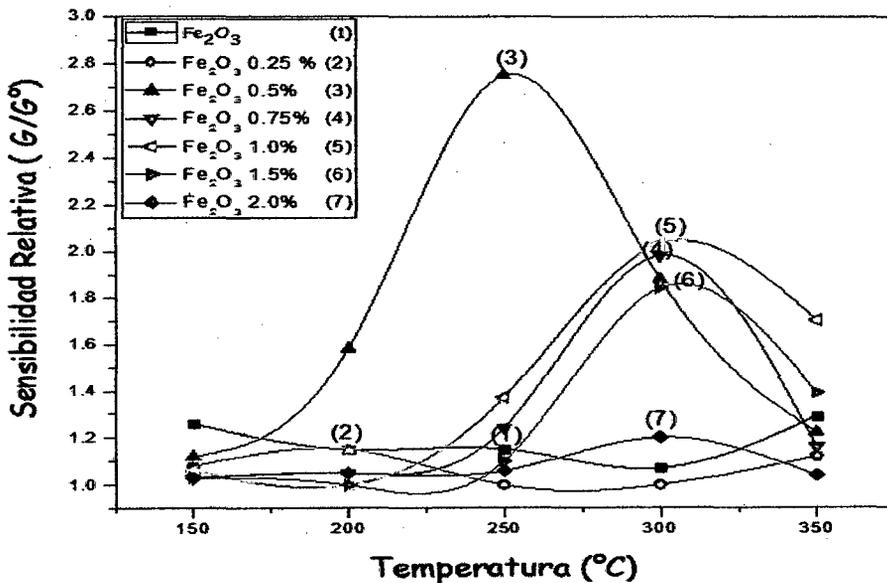


Figura 73. El efecto de la sensibilidad con la carga metálica, donde podemos observar que el sensor de mayor sensibilidad es el 0.5%Pd.

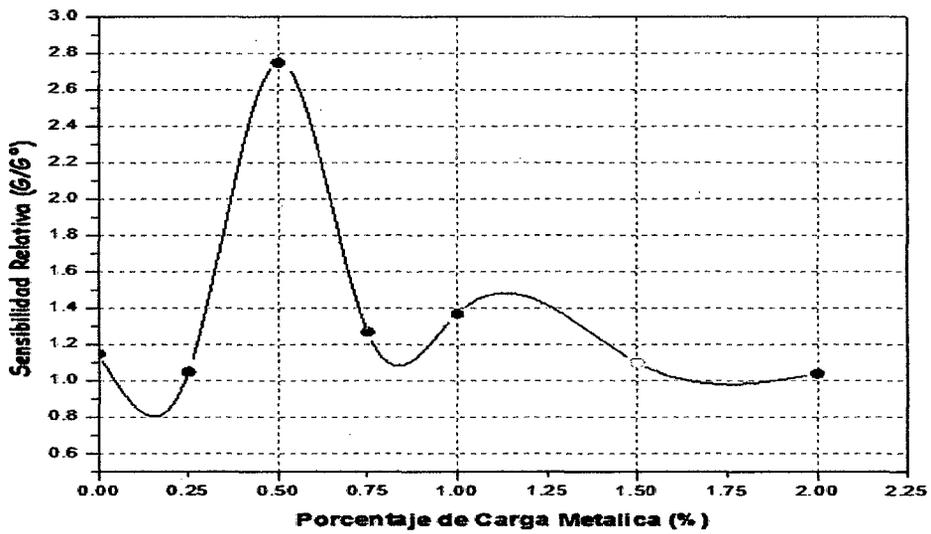


Figura 74. Gráfica de sensibilidad vs porcentaje de carga metálica a 250°C.

Por otro lado, el estudio de la sensibilidad a diferentes temperaturas para los sensores de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a partir de diferentes precursores es mostrado en la figura 75:

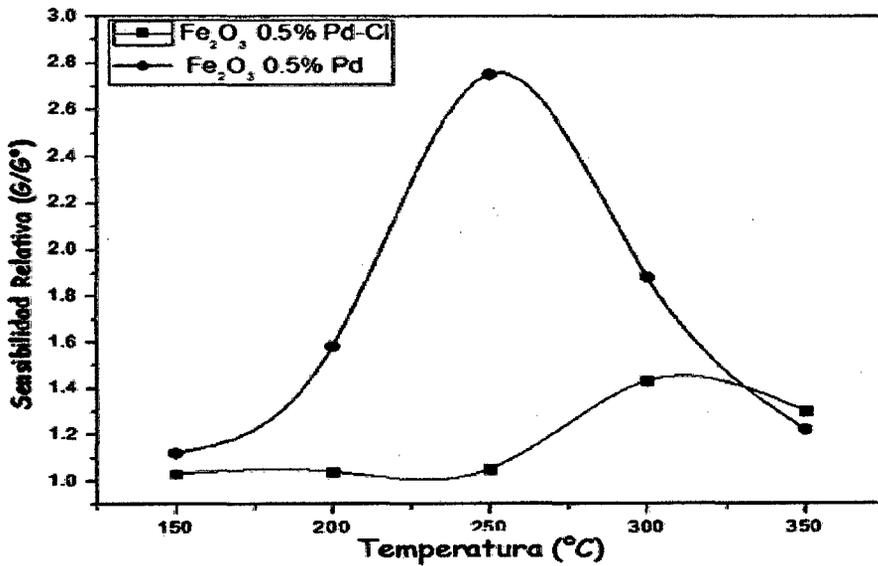


Figura 75. Diagrama de la sensibilidad en función de la temperatura para 90ppm de gas propano en dos sensores provenientes de diferentes precursores.

4.7.9. Tiempo de Recuperación y Respuesta del Sensor.

Para determinar el tiempo de respuesta del sensor y su recuperación se graficó resistencia del sensor versus el tiempo para los sensores, el tiempo de respuesta del sensor ($\tau_{\text{respuesta-90}}$) es definido como el tiempo que se toma para un cambio en la respuesta del sensor de 90%, después de aplicado un estímulo. Y el tiempo de recuperación ($\tau_{\text{recuperación-90}}$) es definido como el tiempo requerido para un cambio en la respuesta del sensor de 90%, después de un quitar en el estímulo aplicado.

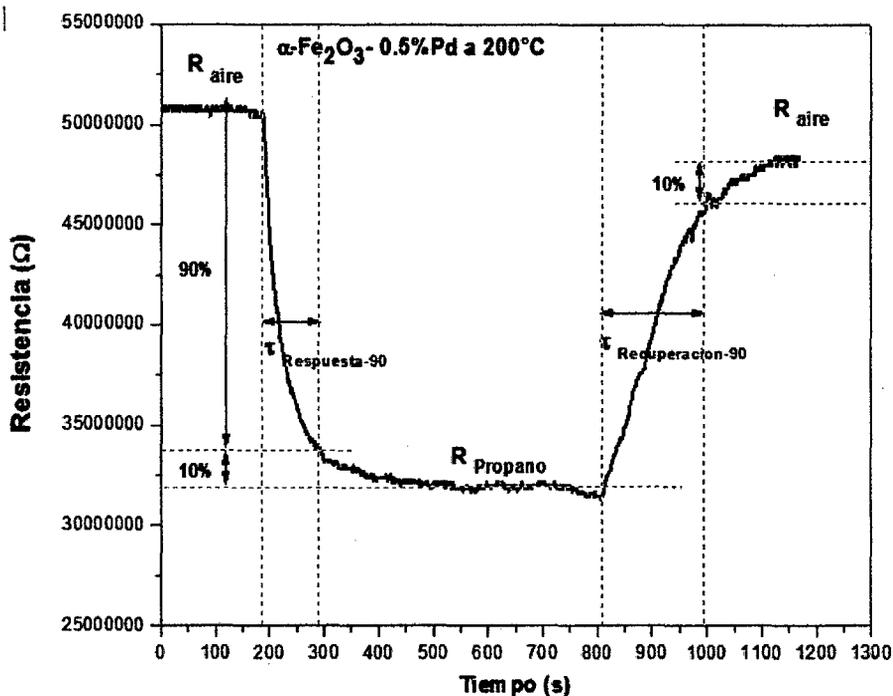


Figura 76. Diagrama para determinar el tiempo de respuesta y recuperación del sensor.

La siguiente gráfica muestra la variación de la resistencia de la muestra dopado al 0.5% de Pd a diferentes temperaturas según la figura 77.

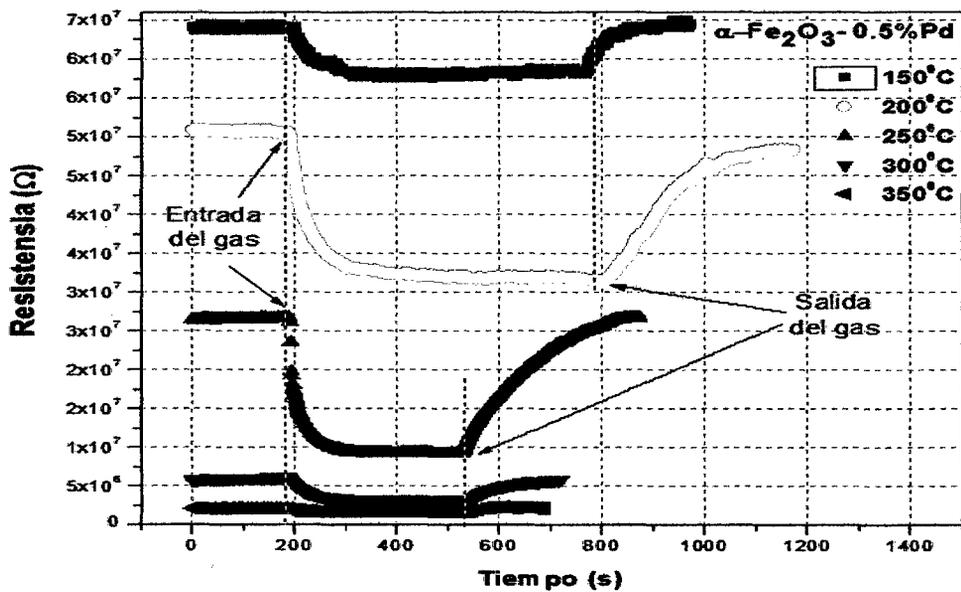


Figura 77. Gráficas de resistencia vs tiempo a diferentes temperaturas para el sensor dopado al 0.5%Pd.

A partir de la gráfica 77, se obtuvo datos que al graficar, se presenta la gráfica 78, que representa el tiempo de respuesta y tiempo de recuperación del sensor 0.5%Pd a diferentes temperaturas.

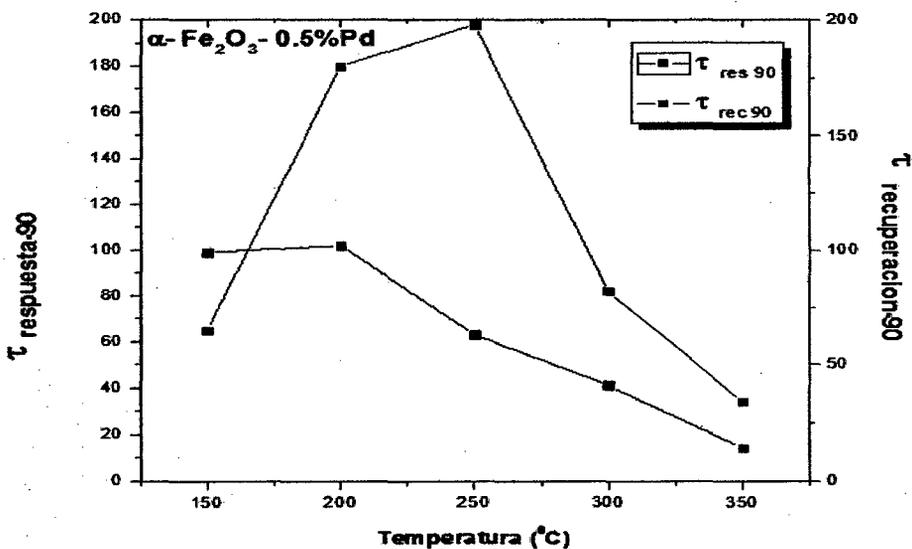


Figura 78. Gráfica del tiempo de recuperación y respuesta para el sensor al 0.5%Pd.

Como se observa para el sensor 0.5% de Pd, a mayor temperatura, el tiempo de respuesta y recuperación del sensor es menor como se indica en la teoría [20].

4.7.10. Ensayos de Estabilidad del Sensor.

Por último se muestra la estabilidad de la sensibilidad del sensor de 0.5% Pd con los días transcurridos luego de la preparación y primera detección de gas propano.

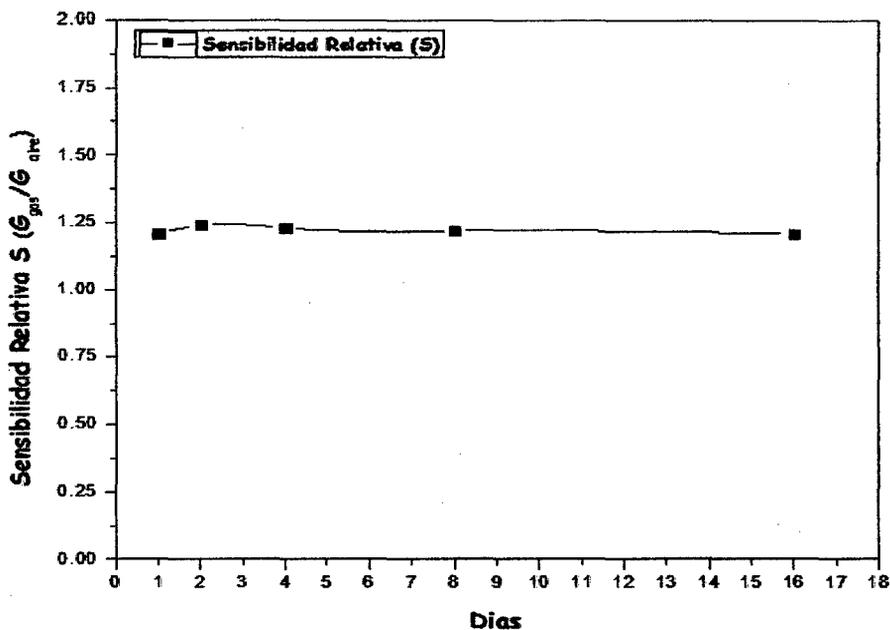


Figura 79. Gráfica de sensibilidad del sensor en el tiempo.

Como se observa en la figura 79, la estabilidad del sensor es bastante buena, durante 16 días consecutivos de operación no hay cambio significativo en la sensibilidad.

4.7.11. Selectividad del Sensor.

La selectividad es una característica importante de sensor para ser aplicado en instalaciones a gran escala, donde normalmente se espera que la presencia de otros gases. El coeficiente de selectividad para dos gases se define como: $K = S_{(Gas\ referencia)} / S_{(Gas\ x)}$ [28]. Se realizó solo un ensayo usando el sensor más sensible (sensor de 0.5%Pd) con el gas

hexano (90ppm) y luego con gas propano (90ppm) como referencia, obteniendo como señal de respuesta en gas propano y no en gas hexano. Indicando que el sensor es selectivo al Propano y no al Hexano.

CAPITULO V

5. CONCLUSIONES

1.- Se han preparado sensores basados en nanopartículas de Pd/ α -Fe₂O₃ mediante el método de coprecipitación química con cargas metálicas de 0,1 a 5% para la detección de propano, utilizando polietilenglicol como antiaglomerante y soporte de alúmina, sobre el cual se depositó el material sensor mediante un agente ligante (formvar).

2.- El análisis XRD de las muestras sintetizadas mostraron la presencia mayoritaria de la fase α -hematita en todos los sensores, presentando mayor cristalinidad las muestras calcinadas respecto a sus homólogas no calcinadas. El tamaño medio del grano no ha sido afectado por la presencia del surfactante y dopante, tamaño en promedio es 22nm. Los sensores mostraron tener una superficie micro-mesoporosa cuyo valor aumentó con el dopaje hasta alcanzar un máximo en la muestra dopada al 0,4% que fue de 281 m²/g- El análisis TEM evidenció la presencia de nanopartículas de 30 a 80 nm con la presencia de aglomeraciones de diversos tamaños. El análisis XPS ha mostrado la formación de las especies Pd²⁺ y Fe³⁺ en la superficie de los sensores. Se comprobó además que luego de la evaporación de la resina (formvar) se desarrolló una superficie suficientemente porosa para la detección favorable del propano.

3.- Las muestras dopadas con Pd resultaron ser más sensibles respecto al óxido de Fe sin dopar, para la detección del propano a las concentraciones de 30 a 90 ppm, en el rango de temperaturas de 150 a 350°C. En general, la sensibilidad de los sensores se incrementó con una mayor concentración de propano y mayor temperatura de operación. El sensor dopado al 0,5 % presentó la mayor sensibilidad a 250°C. La sensibilidad de este sensor fue lineal respecto a la concentración en un rango de 30 a 90 ppm, además mostró buena reproducibilidad y estabilidad de la señal inicial de respuesta durante 2 semanas. El tiempo de respuesta de este sensor determinado por la medición de la resistencia en función del

tiempo fue de 100 s y de recuperación fue de 180 s. La mayor señal de respuesta del sensor dopado al 0,5 % respecto al resto de muestras podría atribuirse a una buena formación cristalina de la fase α -hematita, y al efecto electrónico del PdO que favorece la quimisorción del oxígeno superficial.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] H. Xia, Y. Wang, F. Kong, S. Wang, B. Zhu, X. Guo, J. Zhang, Y. Wang, S. Wu, Au-doped WO_3 , based sensor for NO_2 detection at low operating temperature, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 134, p. 133-139 (2008).
- [2] D. Meng, T. Yamazaki, Y. Shen, Z. Liu, T. Kikuta, Preparation of WO_3 nanoparticles and application to NO_2 sensor, *Appl. Sur. Sci.* v. 256, p. 1050-1053 (2009).
- [3] M. Law, H. Kind, F. Kim, B. Messer, P. Yang, Photochemical sensing of NO_2 with SnO_2 nanoribbon nanosensors at room temperature, *Angew.Chem. Int. Ed.* 41, 2405 - 2408, (2002).
- [4] N. Funazaki, A. Hemmi, S. Ito, Y. Asano, S. Yamashita, T. Kobayashi, M. Haruta, Development of carbon monoxide detector using Au fine particles doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *Sensors and Actuators B*, v. 14, i. 1-3, p. 536-538 (1993).
- [5] Y. Wang, F. Kong, B. Zhu, S. Wang, S. Wu, W. Huang, Synthesis and characterization of Pd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for H_2S sensor with low power consumption, *Materials Science and Engineering B* 140, 98–102 (2007).
- [6] Y. Wang, S. Wang, Y. Zhao, B. Zhu, F. Kong, D. Wang, S. Wu, W. Huang, S. Zhang, H_2S sensing characteristics of Pt-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thick film sensors, *Sensors and Actuators B* 125, 79-84 (2007).
- [7] S. Mitra, S. Das, K. Mandal, S. Chaudhuri, Synthesis of a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystal in its different morphological attributes: growth mechanism, optical and magnetic properties, *Nanotechnology* 18, 275608 (2007).
- [8] A. Kolmakov, Y.X. Zhang, G.S. Cheng, M. Moskovits, Detection of CO and O_2 using tin oxide nanowire sensors, *Adv. Mater.* 15, 997–100 (2003).
- [9] N. Koshizaki, T. Oyama, Sensing characteristics of ZnO-based NO sensor, *Sens. Actuators B* 66, 119–121 (2000).
- [10] G.S.T. Rao, D.T. Rao, Gas sensitivity of ZnO-based thick film sensor to NH_3 at room temperature, *Sens. Actuators B* 55, 166–169 (1999).

- [11] X.L. Li, T.J. Lou, X.M. Sun, Y.D. Li, Highly sensitive WO_3 hollow-sphere gas sensors, *Inorg. Chem.* 43, 5442–5449 (2004).
- [12] L.H. Huo, Q. Li, H. Zhao, L.J. Yu, S. Gao, J.G. Zhao, Sol-gel route to pseudocubic shaped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ alcohol sensor: preparation and characterization, *Sensors and Actuators B: Chemical*, V. 107, I. 2, p. 915-920 (2005).
- [13] A. Esteban-Cubillo A., J.M. Tullían, C. Pecharromán, J. Moya, Iron-oxide nanoparticles supported on sepiolite as novel humidity sensor, *J. European Ceramic Society* 25, p. 1983-1989 (2007).
- [14] Y. Wang, Y. Wang, J. Cao, F. Kong, H. Xia, J. Zhang, B. Zhu, S. Wang, S. Wu, Low temperature sensors based on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *Sens. Actuators B* 131, p. 183-189 (2008).
- [15] L.H. Huo, Q. Li, H. Zhao, L.J. Yu, S. Gao, J.G. Zhao, Sol-gel route to pseudocubic shaped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ alcohol sensor: preparation and characterization, *Sens. Actuators B* p. 107, 915–920 (2005).
- [16] R.M. Cornell, U. Schertmann, *The iron oxides, structures, properties, reactions, occurrences and uses*, second completed revised and extended edition, Wiley-VCH, p. 9-127 (2000).
- [17] R.M. Cornell, U. Schertmann, *Iron oxides in the lab, preparation and characterization*, second completed revised and extended edition, Wiley-VCH, p. 6-20,121-134 (1991).
- [18] William D. Callister, Jr. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, fifth edition, John Wiley and Sons, Inc. p. 363-390.
- [19] R. Diaz Delgado, *Tin oxide gas sensors: an electrochemical approach*, Tesis Doctoral, Barcelona 2002. p. 6-20; 117-120.
- [20] J.G. Fierro, Editor, *Metal Oxides, chemistry and applications*, chapter 22: Gas Sensors Based on semiconducting metal oxides, p. 683-729.
- [21] J. A. Rodriguez, M. Fernandez, *Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials*, chapter 15 Gas Sensor, p. 411-433.
- [22] Yamazoe N., *New approaches for improving semiconductor gas sensors*, *Sensors and Actuators B* 5, p. 7-19 (1991).

- [23] Y. Wang, Y. Wang, J. Cao, F. Kong, H. Xia, J. Zhang, B. Zhu, S. Wang, S. Wu, Low-temperature H₂S sensors based on Ag-doped α -Fe₂O₃ nanoparticles, *Sensors and Actuators B* 131, p. 183-189 (2008).
- [24] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Sol-gel chemistry of transition metal oxide*, Ed. Laboratoire du Chemie de la matiere condense, Universite Pierre et Marie Curie, Paris, France, p. 264-274 (1989).
- [25] J. Jolivet, M. Henry, J. Livage, *Metal Oxide Chemistry and Synthesis*, Universite Pierre et Marie Curie, Paris, France, p. 3-46 (1989).
- [26] M. Franke, T. Koplín, U. Simon, *Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter? Small Review Sensors*. No 1. p. 36-50 (2006).
- [27] B. Oushing, V. Kolesnichenko, C. O'Connor, *Recent Advances in the Liquid- Phase of Inorganic Nanoparticle*, Advanced Materials Research Institute, University of New Orleans, Louisiana, *Chem Rev.* 2004, p. 3893-3946 (2004).
- [28] X.C. Jiang, A.B. Yu, *J. Mater. Synthesis of Pd/ α -Fe₂O₃ nanocomposites for catalytic CO oxidation. Proc. Technology.* 209. p. 4558-4562. (2009).
- [29] Y. Aguilar Candia, *Tesis de Licenciatura, Desarrollo de sensores basados en óxido de Fe dopados con Ag para la detección del H₂S*, p. 25-60(2010).
- [30] Xuan Guo, Haojun Zhu, Mingsu Si, *Tuning the composition of Zn-Fe-O nanotube arrays: from zinc ferrite ZnFe₂O₄ to hematite α -Fe₂O₃*, *CrystEngComm*, Issue 41, 2013.
- [31] R. Wojcieszak, M. N. Ghazzal, E. M. Gaigneaux, *Low temperature oxidation of methanol to methyl formate over Pd nanoparticles supported on γ -Fe₂O₃*, *Catalysis Science & Technology*, Issue 3, 2014.

7. ANEXOS:

7.1. Laboratorio de Fisicoquímica - Equipo de Sensores

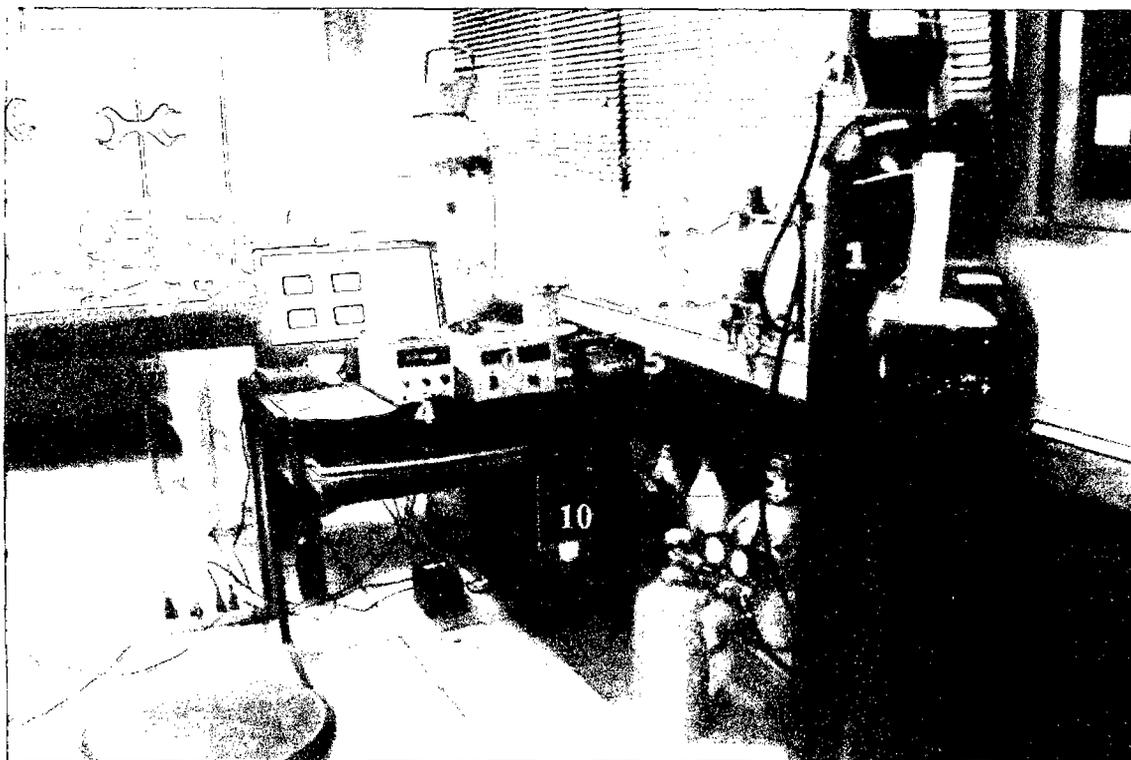


Figura 80. Gráfica del Equipo de prueba de Sensores - Laboratorio de Fisicoquímica.

Donde:

1. Gas de aire sintético.
2. Gas propano.
3. Cámara de ensayo de sensores (lugar donde son colocados los sensores preparados).
4. Voltímetro del equipo sensor.
5. Multímetro digital.
6. Flujómetro de gases.
7. Llave de regulación de presión de gases con manómetro para gas propano.
8. Llave de regulación de presión de gases con manómetro para el aire sintético.
9. Equipo DAQ.
10. Ordenador.
11. Software Lab. View.

7.2. Difractogramas Importantes.

➤ Hematita.[30]

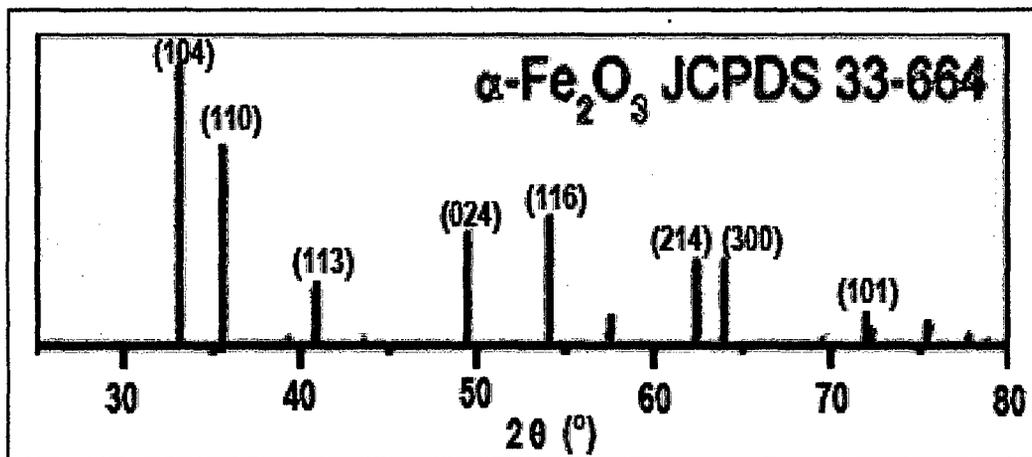


Figura 80. Difractograma de la Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

➤ Paladio y Óxido de Paladio.[19]

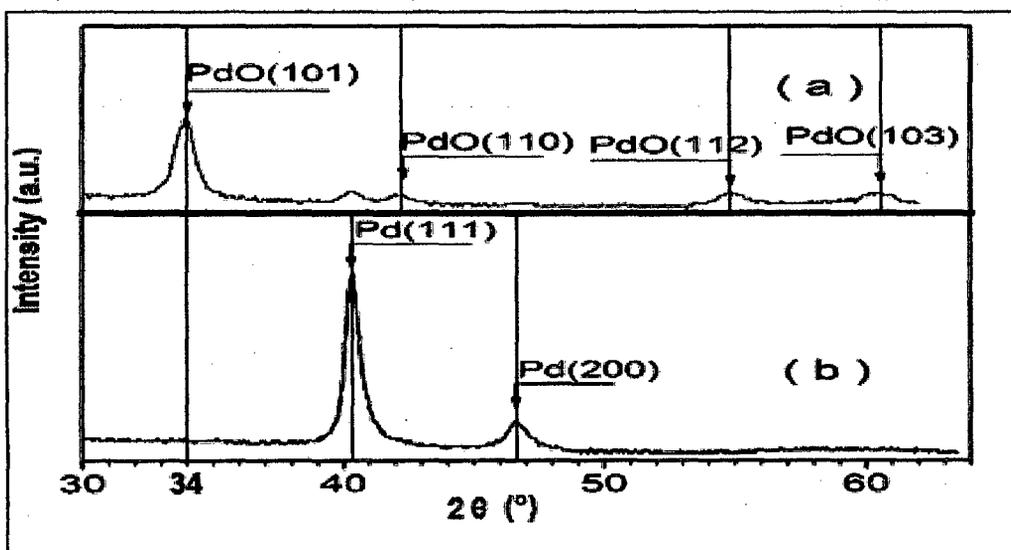


Figura 81. Difractograma del Pd y OPd.

7.3. Espectro XPS del Pd y OPd. [31]

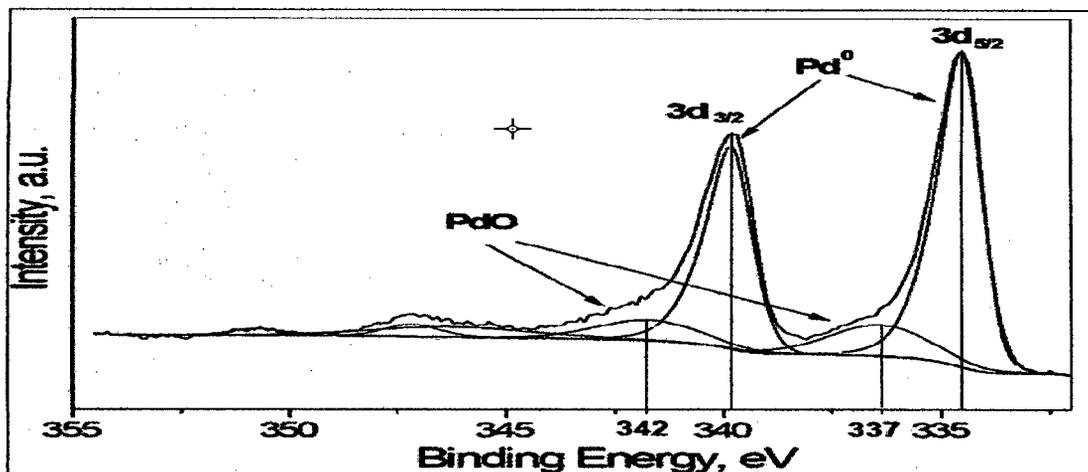


Figura 81. Espectros XPS del Pd y OPd.

7.4. Artículos Publicados

1. Picasso G., Sun Kou M.R., Vargas Machuca O., Rojas J., Zavala C., Lopez A., Irusta S., Sensors based on porous Pd-doped hematite (α -Fe₂O₃) for LPG detection, *Microporous and Mesoporous Materials J.*, 185 (2014) 79-85.
2. Picasso G., Sun Kou M.R., Lagos L., Rojas J., Preparación y empleo de nanopartículas de α -Fe₂O₃ como sensores para la detección de propano, *Revista ION*, Universidad Industrial de de Santander (Colombia), volumen 25, n°1. p. 35-41 (2012).
3. Picasso, G., Sun Kou, M.R, Rojas J., Preparación de sensores basados en óxido de Fe dopados con Pd para la detección de propano, *REVCUNI, Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI*, vol. 13, n°1, p. 38-44 (2010).

7.5. Contribuciones en Congresos

1. Prado Oré G., Picasso G., Preparación de sensores basados en nanopartículas de óxido de hierro dopados con paladio para la detección de metano, trabajo presentado como ponencia en el **XXVI Congreso Peruano de Química**, que se realizó en Arequipa desde el 17 al 19 de octubre 2012.