



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE SnO₂ Y
SU APLICACIÓN COMO SENSORES DE CO Y PROPANO**

TESIS presentada por:

I.Q. ILIANA CHIJATE SALGUERO

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química como requisito
parcial para obtener el grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Asesor: **Dr. Rafael Huirache Acuña (FIQ – UMSNH)**
Co-asesor: **Dr. Francisco Paraguay Delgado (CIMAV)**

Morelia, Michoacán Septiembre 2018.

RESUMEN

Síntesis y caracterización de nanoestructuras de SnO₂ y su aplicación como sensores de CO y propano

Por: I.Q. Iliana Chijate Salguero

Septiembre 2018

Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Asesor: Dr. Rafael Huirache Acuña

Co-asesor: Dr. Francisco Paraguay Delgado

En la presente tesis se reporta la síntesis, caracterización y la evaluación, como sensores de gases, de nanoestructuras de óxido de estaño (SnO₂). La síntesis se realizó por dos métodos: hidrotérmico convencional e hidrotérmico asistido por microondas, los resultados fueron diversas morfologías que cambian dependiendo del método de calentamiento. De la misma forma, se estudió el cambio en las nanoestructuras con la incorporación de la polivinilpirrolidona (PVP) como surfactante durante la preparación para lograr una morfología definida con menor tamaño de partícula. Los productos resultantes fueron caracterizados por medio de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Por último, los materiales se sometieron a las pruebas de sensibilidad utilizando como gases modelo monóxido de carbono (CO) y propano a diferentes concentraciones.

Palabras clave: óxido de estaño, hidrotérmico, microondas, polivinilpirrolidona, sensor, monóxido de carbono, propano.

ABSTRACT

Synthesis and characterization of SnO₂ nanostructures and their application as CO and propane sensor

By: I.Q. Iliana Chijate Salguero

September 2018

Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Adviser: Dr. Rafael Huirache Acuña

Co- Adviser: Dr. Francisco Paraguay Delgado

In this thesis the synthesis, characterization and evaluation, as gas sensor, of tin oxide nanostructures (SnO₂) is reported. The synthesis was carried out by two methods: conventional hydrothermal and hydrothermal assisted by microwaves. The results were diverse morphologies that change depending on the heating method. Similarly, the change in nanostructures was studied with the incorporation of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a surfactant during the preparation, to obtain a defined morphology with smaller particle size. The resulting products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Finally, the materials were subjected to sensing tests using as model gases carbon monoxide (CO) and propane, at different concentrations.

Keywords: tin oxide, hydrothermal, microwave, polyvinylpyrrolidone, sensor, carbon monoxide, propane.

DEDICATORIA

A mis padres, José Antonio Chijate e Imelda Salguero por la motivación y la oportunidad que me brindaron de estudiar una carrera que, a su vez, me impulsó a continuar en el camino de la investigación culminando en mis estudios de Maestría. Por las lecciones que me han enseñado durante toda mi formación, ya que en ellas se han forjado los valores, aptitudes y hábitos que hoy me describen.

A mis hermanos, Isela Chijate y José Antonio Chijate por su apoyo emocional y moral, en especial a mi hermana quien siempre estuvo presente en todos mis proyectos, que cuidó de mí y me enseñó la importancia de la formalidad en el trabajo.

A mis abuelos por sus constantes cuidados, consejos y enseñanzas en forma de relatos.

A mi padrino José Salguero por todo su apoyo y consejos, tanto para mí como para mis padres y hermanos.

A mi tía Berenice Salguero y a mi prima Melany Guillén.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Rafel Huirache Acuña por permitirme ser parte de su equipo de trabajo y asesorarme durante el transcurso de la maestría. Por la atención y tiempo que me dedicó durante el proceso de admisión.

Al Dr. Francisco Paraguay Delgado por darme la oportunidad de realizar una estancia en CIMAV – Chihuahua bajo su asesoramiento, la cual me brindo las herramientas necesarias para realizar la experimentación del proyecto. Por incluirme como parte de su equipo de trabajo, junto con todos sus asesorados, y por la buena convivencia.

A mis compañeros de maestría que me apoyaron tanto en asuntos académicos como personales: Cesar Huerta, Guillermo Aguilar, Pablo Peña, Jesús Núñez y Adriana Vázquez.

A todas las personas que hicieron agradable mi estancia en Chihuahua, en especial a Juan D. Cristóbal, José Luis Bueno, Marisela Legarreta y Graciela Alonso.

PRÓLOGO

Este trabajo ha sido escrito como parte de los requisitos de graduación del programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. La experimentación de la presente tesis se llevó a cabo en las instalaciones del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Chihuahua, en el periodo de enero – julio del 2018. El proyecto fue financiado por CONACYT a través de una beca durante el periodo de septiembre 2016 a agosto 2018.

ÍNDICE

RESUMEN.....	i
ABSTRACT.....	ii
DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
PRÓLOGO.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABLAS.....	xii
NOMENCLATURA.....	xiii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Generalidades.....	1
1.2. Justificación.....	4
1.3. Planteamiento del Problema.....	4
1.4. Hipótesis.....	4
1.5. Objetivo General.....	5
1.5.1. Objetivos Particulares.....	5
2. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1. Óxido de estaño.....	7
2.2. Métodos de síntesis.....	8
2.2.1. Hidrotérmico convencional.....	8
2.2.2. Hidrotérmico Asistido por microondas.....	9
2.3. Surfactantes.....	11
2.3.1. Tipos de surfactantes.....	12
2.3.2. Polivinilpirrolidona (PVP).....	12
2.4. Teoría de bandas.....	13
2.5. Semiconductores.....	14
2.6. Sensores.....	15

2.7.	Adsorción.....	16
2.8.	Mecanismo de detección.....	18
2.8.1.	Mecanismo tipo Mars – Van Krevelen.....	19
2.8.2.	Mecanimo tipo Langmuir – Hinshelwoog – Hougen - Watson	20
2.8.3.	Mecanismo de Eley – Rideal	20
2.8.4.	Comportamiento en presencia de aire	21
2.8.5.	Comportamiento en presencia de gases reductores	23
2.8.6.	Defectos en la superficie	25
2.8.7.	Potencial de barrera en polvos sinterizados.....	25
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	29
3.1.	Síntesis de óxido de estaño por el método asistido por microondas.....	29
3.2.	Síntesis de óxido de estaño por el método convencional.....	29
3.3.	Preparación del sensor	30
3.4.	Prueba de detección de gases.....	31
3.4.1.	Equipo de detección de gases.....	32
3.5.	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	35
3.5.1.	Difracción de Rayos X (DRX)	35
3.5.2.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	36
3.5.3.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	36
3.5.4.	Espectroscopía Infrarroja (IR).....	36
3.5.5.	Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA).....	36
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
4.1.	Difracción de Rayos X (DRX).....	37
4.2.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	39
4.3.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	40
4.4.	Tratamientos térmicos: en atmósfera de aire y vacío	44

4.5.	Detección de CO y Propano.....	46
4.5.1.	Monóxido de Carbono (CO).....	47
4.5.2.	Propano.....	53
4.6.	Espectroscopía Infrarroja (IR)	57
4.7.	Análisis termogravimétrico (TGA/DTA)	59
5.	CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO	61
5.1.	Conclusiones.....	61
5.2.	Trabajo a futuro	62
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	63
	Apéndices.....	67
	Apéndice A. Síntesis de nanoestructuras de SnO ₂	67
	Apéndice B. Pruebas con solventes para elaborar la pasta de sensibilidad.....	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Celda Unitaria del óxido de estaño.	7
Figura 2.2. Esquema de calentamiento de la muestra por conducción.	9
Figura 2.3. Esquema de calentamiento de la muestra por microondas.	10
Figura 2.4. Mecanismo de formación de nanopartículas de SnO ₂ con PVP.	13
Figura 2.5. Diagrama bandas de energía. A) semiconductor tipo n y B) semiconductor tipo p.	15
Figura 2.6. Equilibrio de la adsorción-desorción sobre una superficie.	17
Figura 2.7. Tipos de reacciones superficiales.	17
Figura 2.8. Mecanismo de Mars - Van Krevelen	20
Figura 2.9. Mecanismo Langmuir-Hinshelwood– Hougen - Watson.	20
Figura 2.10. Mecanismo Eley-Rideal.	21
Figura 2.11. Reacciones de ionización del oxígeno en la superficie de SnO ₂	21
Figura 2.12. Adsorción del CO sobre la superficie del SnO ₂	24
Figura 2.13. Contacto intergranular en un polvo comprimido.	26
Figura 3.1. Sensores. a) Placa de vidrio con electrodos de oro, b) Sensor con pasta después del tratamiento térmico.	30
Figura 3.2. Rampas de temperatura para tratamientos térmicos.	31
Figura 3.3. Ciclos para la detección de CO y propano.	32
Figura 3.4. Equipo de detección de gases (CIMAV).	33
Figura 3.5. Circuito eléctrico en la cámara para pruebas de sensibilidad	33
Figura 3.6. Cálculo de línea base para ciclos de sensibilidad.	35
Figura 4.1. Patrones de DRX para SnO ₂	38

Figura 4.2. Imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). A) SnHC-PVP, B) SnHC, C) SnMW-PVP y D) SnMW.	40
Figura 4.3. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). A) SnHC- PVP, B) SnHC, C) SnMW-PVP y D) SnMW.	41
Figura 4.4. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión a altas magnificaciones (HRTEM). A) SnHC-PVP, B) SnHC, C) SnMW-PVP y D) SnMW.	43
Figura 4.5. Análisis elemental EDS para SnMW.	44
Figura 4.6. Tratamiento térmico en aire para los sensores ensamblados de SnO ₂	45
Figura 4.7. Tratamiento térmico en vacío para las muestras de SnO ₂	46
Figura 4.8. Tratamiento térmico en aire a 280 °C para SnMW-PVP.	47
Figura 4.9. Sensibilidad de los materiales SnHC-PVP, SnHC y SnMW a la exposición a Monóxido de Carbono (CO) a 100 ppm.	48
Figura 4.10. Sensibilidad de los materiales SnHC-PVP, SnHC y SnMW durante la exposición a Monóxido de Carbono (CO) a 10 ppm, 100 ppm y 500 ppm.	50
Figura 4.11. Efecto de la temperatura sobre la sensibilidad del SnO ₂ en la exposición a 100 ppm de CO y 100 ppm de CH ₄	51
Figura 4.12. A) Sensibilidad del Au/SnO ₂ (línea sólida) y SnO ₂ (línea punteada) a diferentes gases a 250 °C. B) Sensibilidad del Au/SnO ₂ (línea sólida) y SnO ₂ (línea punteada) a varias concentraciones de CO a diferentes temperaturas (40 – 1000 ppm).	52
Figura 4.13. Respuesta transitoria y tiempo de recuperación del SnO ₂ a la exposición de A) 500ppm y B) 1000ppm de CO a 250°C	53

Figura 4.14. Sensibilidad de los materiales SnHC-PVP, SnHC y SnMW a la exposición a propano a 200 ppm.	54
Figura 4.15. Sensibilidad de los materiales SnMW, SnHCPVP y SnHC a la exposición a propano a 25 ppm, 200 ppm, 500 ppm y 600 ppm.....	55
Figura 4.16. Sensibilidad como función de la concentración de propano y diferentes temperaturas de operación del SnO ₂	56
Figura 4.17. Sensibilidad del SnO ₂ a 200 ppm de CO y 600 ppm de propano.	56
Figura 4.18. Espectroscopía infrarroja (IR) para el PVP, SnMW-PVP Y SnMW	58
Figura 4.19. Análisis TGA/DTA para SnMWPVP y SnMW.....	59
Figura 4.20. Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico para SnMW-PVP.....	60

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Tipos de surfactantes.	12
Tabla 2.2. Temperaturas de adsorción de diferentes especies de oxígeno.	22
Tabla 4.1. Muestras de SnO ₂ y condiciones de síntesis.....	37
Tabla 4.2. Tamaño de cristal de las diferentes muestras de SnO ₂	39
Tabla 4.3. Comparación de tamaño de cristal DRX y TEM.....	42
Tabla 4.4. Temperaturas de trabajo para las muestras de SnO ₂	45
Tabla 4.5. Sensibilidades CO a 100 ppm.....	49
Tabla 4.6. Sensibilidades CO - Diferentes concentraciones.....	50
Tabla 4.7. Sensibilidades Propano 200 ppm.....	54
Tabla 4.8. Sensibilidades Propano - Diferentes Concentraciones	55
Tabla 4.9. Resistencia eléctrica del SnO ₂ y del SnO ₂ con reducción para generar Vo	57

NOMENCLATURA

Å	Angstrom
CO	Monóxido de Carbono
C ₃ H ₄	Propano
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol
e ⁻	Electrón
eV	Electrón volt
G	Conductancia
HCl	Ácido clorhídrico
HRTEM	Microscopía electrónica de trasmisión de alta resolución
I	Intensidad
nm	Nanómetro
PEL	Límite de exposición permitido
ppm	Partes por millón
PVP	Polivinilpirrolidona
R	Gas reductor
R _{aire}	Resistencia en aire
R _{gas}	Resistencia en gas reductor
R _P	Resistencia de la película
R _R	Resistencia de referencia
SnCl ₄ · 5H ₂ O	Tetracloruro de estaño penta-hidratado
SnO ₂	Óxido de estaño
u.a.	Unidades arbitrarias
V	Voltaje
V _{RP}	Voltaje de la resistencia de la película
V _{ab}	Voltaje de A a B
θ	Teta

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

En el sector industrial existen procesos químicos que producen gases inflamables o explosivos como el propano, así como gases que son potencialmente tóxicos como el monóxido de carbono, ambos gases son una amenaza para la seguridad ocupacional y por lo tanto es necesario detectarlos inmediatamente.

De acuerdo con el New Jersey Department of Health, el propano es un gas incoloro e inodoro en estado puro, que por lo general se transporta como gas licuado de petróleo al que se le agrega un odorante fétido. Es usado como combustible, disolvente, propelente de aerosoles o como refrigerante. El principal riesgo del propano es ser un gas inflamable que presenta un alto riesgo de incendio, además de tener efectos dañinos al sistema nervioso central, puede causar asfixia, mareo, dolor de cabeza, náuseas, vomito, pérdida de coordinación, desmayos o incluso la muerte. El límite de exposición laboral de acuerdo a OSHA el PEL (límite de exposición permitido) es de 50 ppm como promedio durante un turno laboral de 8 h [1] y de acuerdo a la NOM-010-STPS-2014 el valor límite de exposición promedio ponderado en tiempo es de 1000 ppm [2].

De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-021-SSA1-1993, el CO es un gas incoloro e inodoro que es producto de las combustiones incompletas de los compuestos de carbono y pueden de provenir de diferentes fuentes como industrias, vehículos automotores, incendios forestales, entre otros. El principal efecto preocupante del CO es la afinidad de combinarse con la hemoglobina, presente en la sangre, generando carboxihemoglobina y disminuyendo la cantidad de oxihemoglobina y la entrega de oxígeno a tejidos; la exposición a pequeñas cantidades de CO contenidas en la atmósfera afecta a personas que padecen deficiencias circulatorias, pero la exposición a grandes cantidades en espacios cerrados o por lapsos de tiempos cortos puede provocar una intoxicación aguda [3]. La NOM-010-STPS-2014 establece que la concentración de CO no debe rebasar el valor de 25 ppm límite de exposición promedio ponderado en tiempo [1]. De acuerdo con la OSHA el PEL es de 50 ppm como promedio durante un turno laboral de 8 horas [4].

Los sensores de gas son dispositivos que indican la presencia de algún gas en específico o, para los sensores más precisos, medir la concentración de dicho gas. Son usados para evitar la exposición a gases combustibles y/o tóxicos que puedan dañar la salud humana.

Entre los sensores de gas, los hechos con materiales semiconductores son candidatos prometedores para el desarrollo de detección de gas, debido a su sensibilidad a muchos gases de interés y a la capacidad de fabricarlos fácilmente [5].

Se han investigado diversos materiales semiconductores para aplicaciones en sensores de gases, tales como ZnO, SnO₂, WO₃, Al₂O₃, In₂O₃, SiO₂, V₂O₅, MoO₃, etc.

En las últimas décadas, se han realizado esfuerzos considerables para mejorar la sensibilidad y selectividad de los sensores de gas, fabricados a partir de óxidos metálicos. Estas mejoras han sido mediante la modificación de la forma y tamaño del material, la técnica de fabricación, la impurificación de partículas metálicas catalíticas, la hibridación de diferentes materiales y optimización de la temperatura de trabajo. En particular, la notable receptividad a las variaciones en ambientes gaseosos y la excelente estabilidad química han hecho que el SnO₂ sea el material con detección de gas más conocido [6].

Desde tiempo atrás se ha sintetizado SnO₂ con diferentes morfologías mediante diversos tipos de métodos de síntesis, sales precursoras, condiciones y tiempos de reacción. Por ejemplo, de los métodos de síntesis existen reportados por Sol – gel, reacción en estado sólido, suspensión coloidal, hidrotérmico, hidrotérmicos asistido por microondas, etc. [7]. Las temperaturas del tratamiento térmico varían dependiendo el método, siendo relativamente alta para la reacción de estado sólido, aproximadamente de 600 °C, y para Sol – gel, aproximadamente de 450 °C. Por otro lado, los tiempos de reacción más largos han sido reportados para suspensión coloidal y para el método hidrotérmico, que van de 3000 min a 1440 min, respectivamente. Los tamaños de partícula más grandes que se obtuvieron fue con el método de Sol – gel de 300 nm, mientras que para el método hidrotérmico, hidrotérmico asistido por microondas y suspensión coloidal fueron de 3.5, 3 – 5 y 4 nm, respectivamente [7].

En 2012 se reportaron tamaños de cristal del orden de 2.6 y 3.2 nm, para tiempos de reacción de 10 a 60 min por medio del método asistido por microondas, utilizando como sales precursoras SnCl₄·5H₂O, agua y HCl; a 160 °C [7]. Estas estructuras podrían ser buenas candidatas para

pruebas de detección de gases debido a que la aglomeración que presentan, tipo esferas, puede mejorar el contacto intergranular favoreciendo la conducción de electrones.

En 2014, se reporta la síntesis de nano-hojas por dos métodos: hidrotérmico convencional e hidrotérmico asistido por microondas a través de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y NaOH como sales precursoras en agua. La temperatura de reacción fue de $180\text{ }^\circ\text{C}$, para ambos métodos; el tiempo de 2 h para microondas, y de 12 h para hidrotérmico convencional. Ambos métodos pueden formar nano-hojas de SnO_2 con apariencia casi idéntica. Sin embargo, existe diferencia de tamaño apreciable en las nano-hojas formadas por los dos métodos. La síntesis asistida por microondas dio como resultado partículas más pequeñas que las obtenidas por crecimiento hidrotérmico. Las nano-hojas obtenidas mediante el método hidrotérmico convencional tienen un grosor de 20-25 nm y una longitud de 270 nm, mientras que las obtenidas mediante síntesis asistida por microondas tienen un grosor de 10 nm y una longitud de aproximadamente 160 nm [8].

En 2016, se reportan síntesis de nano-flores de SnO_2 por medio del método hidrotérmico convencional variando concentración de reactivos ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaOH y etanol como solvente), así como tiempos de reacción para obtener las condiciones óptimas que dan como resultado partículas definidas [9].

Al estudiar las condiciones que producen óxidos metálicos con características estructurales definidas, surgen las contribuciones de la PVP a la formación de nanoestructuras. Significativamente, PVP puede servir como un estabilizador de superficie, modificador de crecimiento, dispersante de nanopartículas y agente reductor dependiendo de las condiciones de síntesis específicas. En 2009, se reportan síntesis de nanoestructuras de SnO_2 por medio del método hidrotérmico convencional utilizando como reactivos $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HCl , PVP, agua y etanol, dando como resultados octaedros de 200 nm de ancho y 300 nm de largo. Estas nanoestructuras se utilizaron para detectar etanol en una concentración de 100 a 800 ppm, dando como resultado sensibilidades del orden de 75 a 225 para el mejor material reportado [6].

1.2. Justificación

Debido al incremento de la contaminación atmosférica por los procesos de industrialización y las grandes concentraciones urbanas es necesario monitorear la calidad de aire. Por lo anterior es de importancia el estudio de materiales que puedan aplicarse en la detección de gases contaminantes. En este contexto, es de gran interés la optimización de las condiciones de síntesis para obtener partículas de óxido de estaño con determinado tamaño y morfología para mejorar su sensibilidad en la detección de CO y propano.

1.3. Planteamiento del Problema

De la gran cantidad de métodos de síntesis para preparar el SnO₂, el método hidrotérmico convencional presenta ventajas como reproducibilidad y control del crecimiento de las nanoestructuras. Sin embargo, la cinética de cristalización es lenta, por lo anterior se propone el uso del método hidrotérmico asistido por microondas para lograr una mejor transferencia de energía y disminuir los tiempos de reacción. Por otro lado, y de acuerdo a referencias, el uso de surfactantes nos permite modular la forma y tamaño de los materiales, por tal motivo se estudia el efecto de la incorporación de un surfactante sobre las propiedades morfológicas, estructurales y, por ende, sobre la sensibilidad para la detección de CO y propano.

1.4. Hipótesis

Será posible mejorar la sensibilidad del SnO₂ en la detección del CO y del propano desarrollando nanoestructuras sintetizadas mediante los métodos hidrotérmico asistido por microondas e hidrotérmico convencional comparada con el método por precipitación química. Así mismo, se afectará su morfología, estructura y sensibilidad por la adición del agente surfactante PVP.

1.5. Objetivo General

Desarrollar sensores de CO y propano en base a nanoestructuras de SnO₂ sintetizadas por el método hidrotérmico convencional y por el método hidrotérmico asistido por microondas, utilizando PVP como agente surfactante.

1.5.1. Objetivos Particulares

- Determinar condiciones de síntesis que permitan la formación de nanoestructuras de SnO₂ por medio del método hidrotérmico convencional y el método hidrotérmico asistido por microondas.
- Caracterizar los materiales mediante las técnicas Microscopía electrónica de transmisión (TEM), Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (DRX), con el fin de comparar el tamaño y morfología dependiendo de las condiciones de síntesis.
- Comprobar la funcionalidad del SnO₂ como detector de CO y propano, comparando la sensibilidad dependiendo del método de síntesis y del uso del PVP.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Óxido de estaño

El óxido de estaño, SnO_2 , es un material semiconductor con gran estabilidad química y mecánica. El SnO_2 es un compuesto ampliamente utilizado en aplicaciones tecnológicas, destacándose como catalizador, sensor de gases; y en la fabricación de conductores transparentes, electrodos electrocatalíticos y celdas fotovoltaicas, entre otras [10].

El SnO_2 presenta una única fase estable denominada casiterita. Este óxido semiconductor cristaliza en estructura tetragonal. Según esta disposición, los átomos de oxígeno ocupan el centro de un octaedro casi regular constituido por los átomos de estaño. Por lo tanto, cada átomo de oxígeno se encuentra rodeado por tres átomos de estaño dispuestos aproximadamente en forma de triángulo equilátero, como se muestra en la **Figura 2.1**.

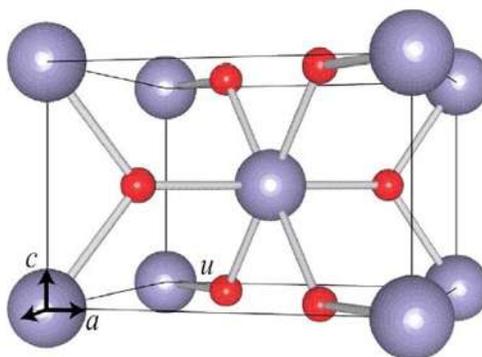


Figura 2.1. Celda Unitaria del óxido de estaño [11].

Su celda unidad se compone de dos átomos de estaño y cuatro de oxígeno. Los cationes Sn^{4+} ocupan las posiciones $(0,0,0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, mientras que los aniones O^{2-} están localizados a $\pm (u, u, 0)$ y $\pm (\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$, siendo “u” un valor de 0.307. Los parámetros de red que definen la estructura tetragonal del SnO_2 son: $a = b = 4.7382 \text{ \AA}$, $c = 3.1871 \text{ \AA}$ [12].

Debido a los requerimientos actuales, se han sintetizado polvos de SnO_2 para tener control tanto de la pureza química, así como del tamaño, distribución y morfología de las partículas que lo conforman. Las propiedades eléctricas de los cerámicos policristalinos, como el SnO_2 , dependen fuertemente de la química de los defectos que ellos contengan, los cuales son determinados por el método de síntesis del polvo cerámico, así como la temperatura y la atmósfera utilizada para realizar el tratamiento térmico del compuesto [10].

El óxido de estaño es especial en el aspecto de que el estaño tiene doble valencia $2+$ y $4+$, esta valencia facilita la variación de composición de oxígeno en la superficie.

2.2. Métodos de síntesis

2.2.1. Hidrotérmico convencional

La síntesis hidrotermal engloba una serie de reacciones en las cuales se llevan a cabo a condiciones mayores que las atmosféricas (25 °C y 1 atm). La síntesis se lleva a cabo en autoclaves, que son cilindros de acero inoxidable de cierre hermético, que pueden soportar altas temperaturas. Dentro son colocados viales de teflón con tapa. El método consiste en calentar una mezcla líquida en un recipiente cerrado a una temperatura superior a la de ebullición de esta sustancia, con lo cual, genera vapores que dará como resultado un aumento en la presión del recipiente y estará por encima de la atmosférica, y con esto diluye sustancias prácticamente insolubles en condiciones normales, como algunos óxidos, silicatos y sulfuros.

Este método de síntesis se logra mediante calentamiento conductivo con una fuente de calor externa. El calor se introduce en la sustancia, pasando primero a través de las paredes del recipiente para alcanzar el disolvente y los reactivos como se observa en la **Figura 2.2**. Este es un método lento e ineficiente para transferir energía al sistema porque depende de la conductividad térmica de los diversos materiales que deben penetrarse. Esto da como resultado que la temperatura del recipiente sea más alta que la de la mezcla de reacción en el interior, hasta que haya sido suficiente tiempo para permitir que el recipiente y el contenido alcancen el equilibrio térmico y este proceso puede tomar horas. El calor debe ser removido físicamente y enfriado para reducir la temperatura interna [13].

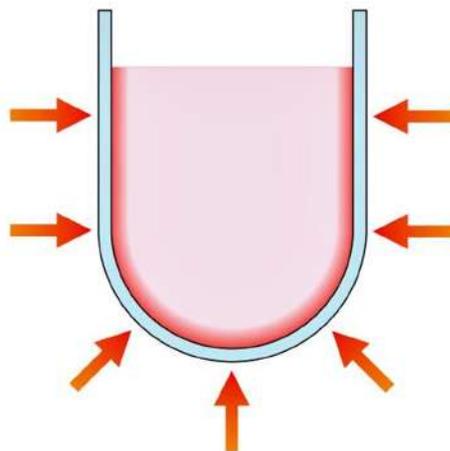


Figura 2.2. Esquema de calentamiento de la muestra por conducción. [13]

Los parámetros principales que se tienen en cuenta en este método de síntesis son el pH inicial del medio, temperatura de tratamiento, presión del sistema y el tiempo de tratamiento térmico. Las ventajas del método de síntesis hidrotérmal incluyen la capacidad de sintetizar cristales de sustancias que son inestables cerca del punto de fusión, y la capacidad de sintetizar grandes cristales de alta calidad. Las desventajas son el alto costo del equipo y la incapacidad de monitorear cristales en el proceso de su crecimiento. También hay un grupo de métodos de síntesis solvotérmica, relacionados a los métodos hidrotérmicos; este grupo de métodos se basa en el uso de disolventes orgánicos.

2.2.2. Hidrotérmico Asistido por microondas

El método de microondas se ha convertido en un modo rápido y ecológico en el calentamiento para obtener los nanomateriales de SnO_2 con mejores rendimientos y reacciones más limpias. La principal ventaja que tiene este método por microondas es que el calentamiento es rápido y uniforme durante la reacción, lo que favorece también a una buena distribución de la molécula y a lograr una alta pureza.

Las microondas son una forma de energía electromagnética que se encuentra en el extremo de menor frecuencia del espectro electromagnético, y se define en el intervalo de 300 a 300.000 MHz. Dentro de esta región de energía electromagnética, sólo la rotación molecular se ve afectada, no la estructura de las moléculas. De las cuatro frecuencias disponibles para aplicaciones industriales, científicas o médicas, se prefiere 2450 MHz, ya que tiene la profundidad de penetración adecuada para interactuar con muestras de escala de laboratorio, y hay fuentes de energía disponibles para generar microondas a esta frecuencia [13].

El calentamiento por microondas es un proceso muy diferente al método convencional. Como se muestra en la **Figura 2.3**, las microondas se acoplan directamente con las moléculas que están presentes en la mezcla de reacción, dando lugar a un rápido aumento de la temperatura. Debido a que el proceso no depende de la conductividad térmica de los materiales de los recipientes, el resultado es un sobrecalentamiento localizado de cualquier cosa que reaccione a la rotación dipolar o a la conducción iónica, los dos mecanismos fundamentales para transferir energía de microondas a la sustancia que se está calentando [13]. Aquí inicia una rápida nucleación seguida de un crecimiento rápido de núcleos.

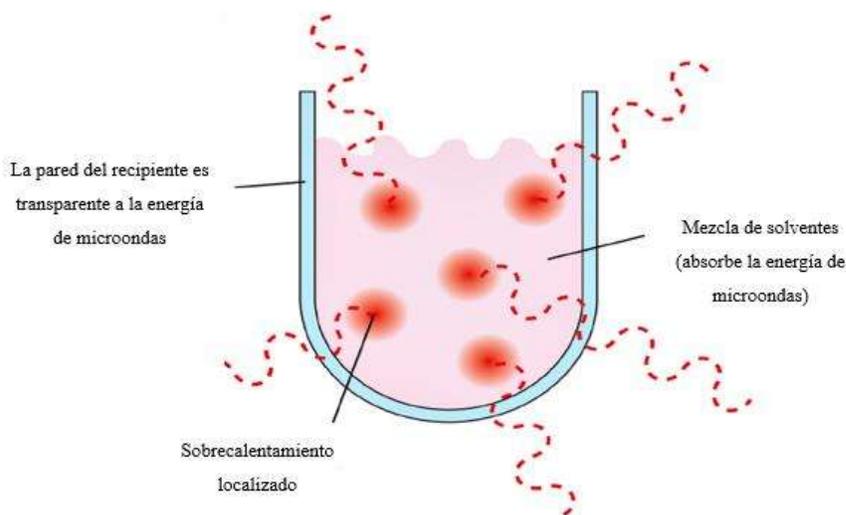


Figura 2.3. Esquema de calentamiento de la muestra por microondas. [13]

La rotación del dipolo es una interacción en la cual las moléculas polares intentan alinearse con el campo eléctrico cambiante del microondas rápidamente. El movimiento rotatorio de la molécula mientras que trata de orientarse con el campo da lugar a una transferencia de energía. La capacidad de acoplamiento de este mecanismo está relacionada con la polaridad de las moléculas y su capacidad para alinearse con el campo eléctrico [13]. Hay un número de factores que determinarán en última instancia la eficacia del acoplamiento de la rotación del dipolo; Sin embargo, cualquier especie polar (disolvente y/o sustrato) que esté presente encontrará este mecanismo de transferencia de energía.

La segunda forma de transferir energía es la conducción iónica, que resulta si hay iones libres o especies iónicas presentes en la sustancia que se está calentando. El campo eléctrico genera movimiento iónico a medida que las moléculas tratan de orientarse hacia el campo rápidamente cambiante [13].

2.3. Surfactantes

Los surfactantes son agentes químicos activos en superficie, es decir, cuando son disueltos en un disolvente tiene la capacidad de adsorberse entre las interfaces (fases sólido – líquido, líquido – líquido o gas – líquido), y pueden ejercer diferentes funciones como humedecer, emulsificar, dispersar o solubilizar. Esto se atribuye a la naturaleza del disolvente y a la estructura química de los surfactantes ya que, generalmente, son compuestos orgánicos anfifílicos que, en medio acuoso, la parte hidrofílica permanece en la fase acuosa y la parte hidrófoba queda fuera de esta fase formando monocapas. Cuando se agrega una alta concentración (concentración micelar crítica) de surfactante en un medio acuoso existe formación de micelas, un agregado de moléculas anfifílicas en el cual las cadenas hidrofílicas quedan hacia el exterior interaccionando con el agua, mientras que las cadenas hidrófobas se orientan hacia el centro de la estructura [14].

La adsorción que se da entre las superficies está asociada a cambios energéticos significativos ya que la energía libre de una molécula de surfactante, ubicada en la interfaz, es menor que la de una molécula solubilizada. Por lo tanto, la acumulación en la interfaz es un proceso espontáneo y da como resultado una disminución de la tensión superficial. En el caso de la síntesis

asistida por un surfactante, la reducción en la energía libre se consigue mediante la adsorción del surfactante que limita el crecimiento de cristales [14].

Los nanomateriales sufren aglomeración debido a la reducción de la energía superficial. La estabilidad de los nanomateriales en solución implica dos aspectos diferentes: la permanencia de su estado de dispersión que es la estabilidad cinética y la permanencia de su estado de división que es la estabilidad termodinámica. La estabilidad cinética se debe a la barrera de energía resultante del equilibrio de las fuerzas de Van der Waals (fuerza de atracción) y las fuerzas electrostáticas (fuerza de repulsión) entre las superficies que actúa como la energía de activación que determina la velocidad de la reacción química [14].

2.3.1. Tipos de surfactantes

La clasificación más simple está basada en el tipo de cabeza anfífilo, es decir, en la parte hidrófila:

Tabla 2.1. Tipos de surfactantes [14].

<i>Cabeza</i>	<i>Surfactante</i>
<i>No iónica</i>	Surfactantes no iónicos
<i>Iónica</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Surfactantes aniónicos • Surfactantes catiónicos • Surfactantes zwitteriónicos ó anfóteros
<ul style="list-style-type: none"> • <i>Carga negativa</i> • <i>Carga positiva</i> • <i>Carga negativa y positiva</i> 	

2.3.2. Polivinilpirrolidona (PVP)

PVP es un polímero voluminoso, no tóxico y actúa como surfactante no iónico sin mucha interacción electrostática [15]. Es un gran estabilizador que evita la agregación de nanopartículas por medio de fuerzas de repulsión, como se ve en la **Figura 2.4**. Estas fuerzas surgen de sus cadenas de carbono, grupo alquilo, que actúan como un grupo hidrófobo que se extienden en el disolvente e interactúan entre sí (impedimento estérico), mientras que el resto de la pirrolidona

actúa como el componente hidrófilo, formando micelas en medios acuosos. Por lo tanto, el agua y solventes polares son buenos disolventes del PVP [16].

La longitud del PVP es un factor importante en la estabilización de las nanopartículas ya que, en algunos casos, las distancias entre las micelas son considerables como para considerar al polímero como un dispersante. También es considerado como un agente de control de forma, ya que promueve el crecimiento de ciertas caras de cristal y obstaculiza el crecimiento de otras [16].

Un posible mecanismo de la forma como se comporta el PVP durante la síntesis de óxido de estaño, es mostrado en la **Figura 2.4**.

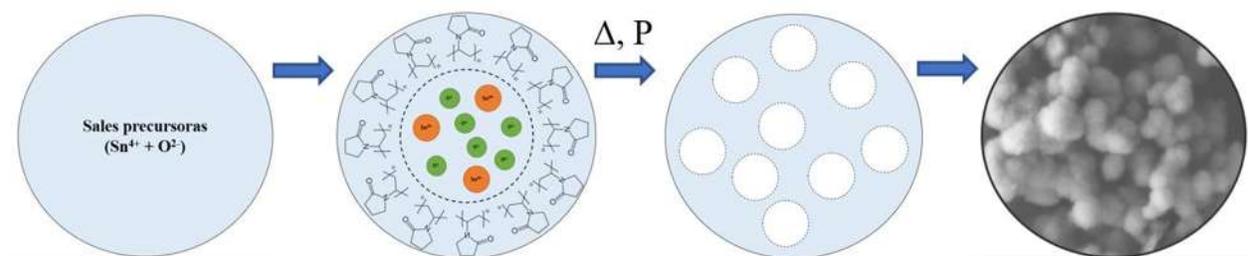


Figura 2.4. Mecanismo de formación de nanopartículas de SnO₂ con PVP. [17]

2.4. Teoría de bandas

Esta teoría nos sirve para explicar la conducción en los materiales sólidos, haciendo una extensión de la teoría de orbitales moleculares. La combinación de un gran número de átomos (N) provoca un solapamiento de sus orbitales moleculares con una separación extremadamente pequeña entre los niveles de energía sucesivos, esta serie de orbitales que están muy próximos es conocido como banda de energía [18]. Por ejemplo, si consideramos la formación de una banda por una distribución lineal de átomos separados por una distancia “ x ” y cada átomo posee un orbital tipo s , cada orbital de este tipo se solapará con el orbital tipo s del átomo vecino a medida que se van añadiendo N átomos al conjunto. El orbital molecular de menor energía no presenta ningún nodo entre los átomos vecinos, mientras que el de mayor energía presenta un nodo entre cada par de átomos vecinos.

La banda de energía más alta que está completamente llena de electrones se le conoce como banda de valencia, son electrones de valencia y son los responsables del enlace entre los átomos. Existe también una banda de energía por encima de la banda de valencia, que solo está parcialmente llena con electrones y se llama banda de conducción, en la cual se pueden excitar los electrones de la banda de valencia. En un material semiconductor, a la temperatura del cero absoluto, la banda de valencia está llena y la de conducción se encuentra vacía [19].

La conductividad eléctrica de un sólido depende del espaciamiento de sus bandas de energía, cuando las bandas de valencia son muy cercanas a las bandas de conducción los materiales actúan como conductores ya que se ocupa poca energía para promover electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, en cambio cuando se encuentra un gran espacio entre estas bandas se requerirá una mayor cantidad de energía para excitar un electrón y al no tenerla, por consecuencia, no hay libre movimiento de electrones, es decir, será un material aislante [19]. En un semiconductor la separación de energía entre las bandas es suficientemente pequeña como para excitar los electrones por medio de un aumento en la temperatura [18].

2.5. Semiconductores

Los semiconductores son materiales que tienen una alta resistencia al paso de la corriente eléctrica comparada con los conductores y baja, comparada con los aislantes. Podemos clasificar estos materiales en: intrínsecos y extrínsecos.

Los semiconductores intrínsecos están hechos a base de un solo tipo de átomos, la separación entre bandas es constante [18] y existe el mismo número de huecos y electrones.

La capacidad de conducir electricidad en materiales semiconductores incrementa con la temperatura o por la adición de cantidades pequeñas de impurezas, en los semiconductores extrínsecos esta capacidad es dominada por estas impurezas que a su vez pueden ser donadoras, es decir, proporcionan electrones para la conducción o aceptoras ya que son deficientes en electrones. Los sólidos con impurezas donadoras son conocidos como semiconductores tipo n mientras que los que contienen impurezas aceptoras se llaman semiconductores tipo p [19].

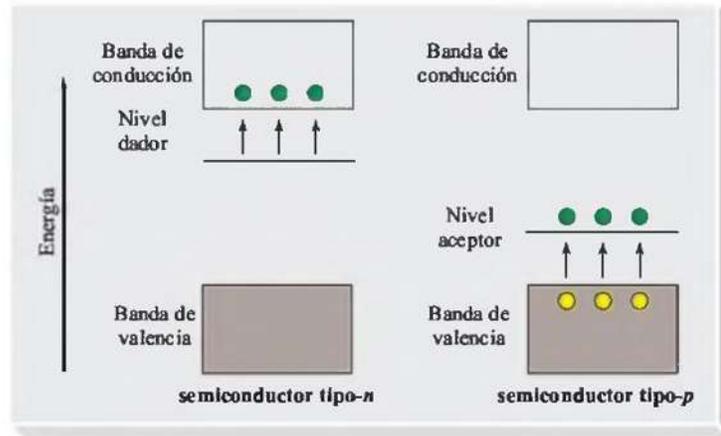


Figura 2.5. Diagrama bandas de energía. A) semiconductor tipo n y B) semiconductor tipo p [18].

En la Figura 2.5 muestra el diagrama de bandas de energía para los tipos de semiconductores, tipo n y p, en la Figura 2.5 A, para tipo n, el nivel dador está debajo de la banda de conducción y los electrones son excitados fácilmente a la banda de conducción; en la Figura 2.5B el nivel aceptor está justo arriba de la banda de valencia y los electrones son excitados fácilmente al nivel aceptor lo que provoca huecos positivos en la banda de valencia [18].

Cuando se aplica una diferencia de potencial en el semiconductor tipo n causa que un electrón, débilmente ligado al átomo de la impureza, se traslade al punto de potencial positivo, al aumentar la temperatura existe una mayor cantidad de electrones disponibles para la conducción, lo que provoca la disminución de la resistencia del material.

2.6. Sensores

Un sensor es una forma de transductor que convierte una señal física o química en una señal eléctrica, óptica u otra cantidad medible. Hay tres tipos de sensores de gas de estado sólido actualmente se usan a gran escala. Se basan en electrolitos sólidos, en la combustión catalítica y en la modulación de la resistencia de óxidos semiconductores. Para todas las aplicaciones de detección tanto la selectividad, la sensibilidad y el tiempo de respuesta son parámetros críticos. Además, también es importante que tan compacto sea, el bajo costo y la facilidad de integración de estos sensores [5].

Las características de detección de gas están determinadas por muchos factores, como la dimensión, morfología y densidad de los donantes de los materiales, la configuración de contacto entre los materiales sensores, la temperatura de detección, la porosidad, la química de la superficie, la presencia de un catalizador y la heterounión entre diferentes materiales sensores [5].

2.7. Adsorción

Se le conoce como adsorción a la acumulación de sustancias externas que tiene lugar en la superficie interfásica de un material, por ejemplo, para el SnO_2 se hace pasar un corriente de gas (CO o propano) lo que provoca una concentración de estos en la superficie del óxido metálico. La superficie donde ocurre la adsorción o la reacción se le conoce como sustrato, la molécula del reactante que es adsorbida en el sustrato es llamada adsorbato; esto provoca un recubrimiento: que tanta superficie está recubierta en un momento dado depende de la naturaleza del adsorbato y del sustrato, de la temperatura, presión y del tiempo de exposición (media de tiempo que una molécula esta adsorbida).

Los pasos de la adsorción se clasifican en: difusión del reactante hacia la superficie, adsorción de uno o más reactantes en la superficie, reacción en la superficie, desorción de los productos desde la superficie y, por último, la difusión de productos hacia afuera de la superficie [20].

En la **Figura 2.6** se puede observar el equilibrio de la adsorción cuando un reactante llega al sustrato; donde A simboliza el reactante, S el sitio desocupado y AS el sitio ocupado por el reactante. En la **Figura 2.6a** el reactante entra en contacto con el sustrato ocupando solamente un sitio. En la **Figura 2.6b** cuando el reactante entra en contacto con el sustrato existe separación, por ejemplo, para el caso de moléculas diatómicas, por lo que quedan ocupados dos sitios S. Por último, en la **Figura 2.6c** se observa para moléculas más grandes que ocupan más de un sitio para poder adsorberse en el sustrato.

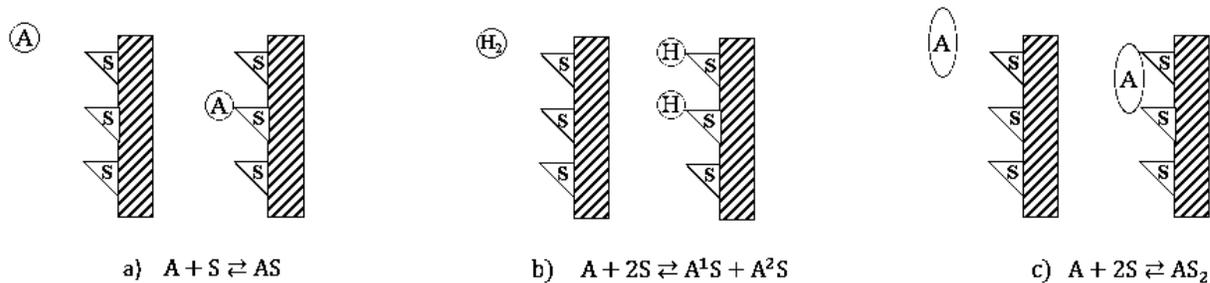


Figura 2.6. Equilibrio de la adsorción-desorción sobre una superficie.

Las reacciones que se llevan a cabo en la superficie pueden ser diversos tipos, mostrados en la **Figura 2.7**. a) el adsorbato A ocupa el sitio S, reacciona para producir R. b) El adsorbato que ocupa solo un sitio S, reacciona para obtener dos productos R y P, ocupando al final dos sitios S. c) Dos adsorbatos llegan, se acomodan en el sustrato y reaccionan para obtener dos productos R y P. d) Un adsorbato A se acomoda, llega otro reactante B, reaccionan y producen R. e) El adsorbato que ocupa dos sitios S, reacciona y produce R y P, ocupando dos sitios S.

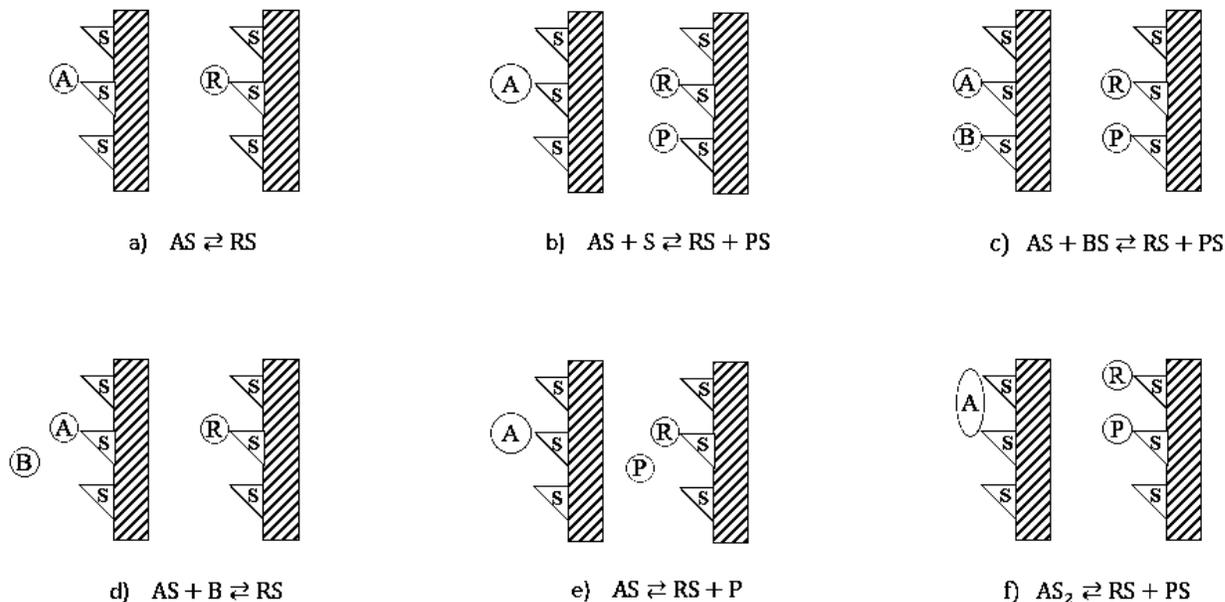


Figura 2.7. Tipos de reacciones superficiales.

Por último, la desorción es el proceso inverso de la adsorción, es decir, ocurre la separación entre el adsorbato y el sustrato. La adsorción se clasifica en dos fenómenos físico-químicos:

- Adsorción física o Fisisorción.- Es una interacción débil, generalmente tipo dipolo-dipolo entre el adsorbato y el sustrato. La especie físicamente adsorbida no intercambia carga con el sustrato, no hay redistribución significativa de la densidad electrónica ni en la molécula ni en la superficie del sustrato [19].
- Adsorción química o Quimisorción.- En la que se forma un enlace químico, que implica la reorganización sustancial de la densidad de electrones, tanto en el adsorbato como en el sustrato [20].

Adicionalmente se puede definir la ionadsorción, que se produce cuando los electrones libres de la banda de conducción o huecos libres de la banda de valencia de un sólido son capturados o transferidos por una especie superficial, el electrón no es compartido como en el enlace covalente, en principio, no existe un enlace atómico adsorbato-sustrato, pero el adsorbato actúa como un estado superficial, capturando un electrón u orificio, y se mantiene en la superficie por atracción electrostática. La ionadsorción es de particular importancia en los sensores de gas, particularmente la " ionadsorción " de oxígeno. El oxígeno puede ionizarse en varias formas: O_2^- , O^- y, en principio, O^{2-} . La última forma, el oxígeno adsorbido doblemente cargado, no se espera en general para las especies adsorbidas porque una carga tan alta en el ion puede conducir a la inestabilidad [19].

2.8. Mecanismo de detección

El mecanismo de detección se basa la interacción entre el semiconductor y el gas en la atmósfera, y en las vacantes de oxígeno en las superficies de óxido metálico que son eléctricamente y químicamente activas. Estas vacantes funcionan como donantes de tipo n, y a menudo aumentan significativamente la conductividad del óxido. Después de la adsorción de moléculas que aceptan carga en los sitios vacíos, tales como NO_2 y O_2 , los electrones se agotan efectivamente de la banda de conducción, lo que conduce a una conductividad reducida del óxido de tipo n. Por otro lado, las

moléculas, como CO y H₂, reaccionarían con el oxígeno adsorbido en la superficie y, en consecuencia, lo eliminarían lo que llevaría a un aumento de la conductividad [5]. En el aire, la atmósfera operativa más común para los sensores de gas, el oxígeno se adsorbe fuertemente y el oxígeno cargado negativamente domina la carga superficial [19].

La adsorción de oxígeno conduce a una alta resistencia en semiconductores de tipo n. La reacción de agentes reductores como los hidrocarburos elimina el oxígeno adsorbido, restaura los electrones a la banda de conducción y disminuye la resistencia del semiconductor [19]. Al medir estos cambios de conductancia o resistencia, los sensores de gas pueden detectar diferentes gases.

Las reacciones superficiales pueden clasificarse en tres tipos:

- Mars van Krevelen
- Langmuir – Hinshelwood – Hougen - Watson
- Eley – Rideal

2.8.1. Mecanismo tipo Mars – Van Krevelen

Ampliamente utilizado en catálisis heterogéneas de oxidación, en este mecanismo, la superficie misma es una parte activa en la reacción. En la **Figura 2.8** se muestra a un reactivo que forma una unión química con la superficie catalítica (1a), formando una capa superficial delgada de metal-reactivo. El otro reactivo ahora reacciona directamente desde la fase gaseosa con los átomos del reactivo unido químicamente en la superficie (1b). Cuando el producto de reacción se desorbe, queda una vacante en la superficie. Esta vacante será llena nuevamente por el primer reactivo (1a).

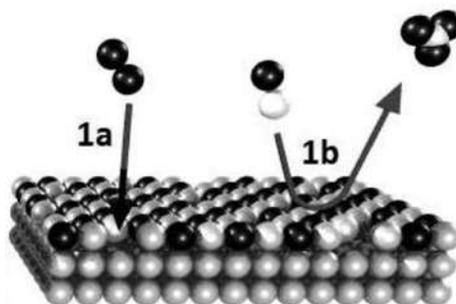


Figura 2.8. Mecanismo de Mars - Van Krevelen

2.8.2. Mecanimo tipo Langmuir – Hinshelwoog – Hougen - Watson

Este mecanismo se basa en las reacciones entre dos especies adsorbidas o entre una especie adsorbida y un sitio vacante [21].

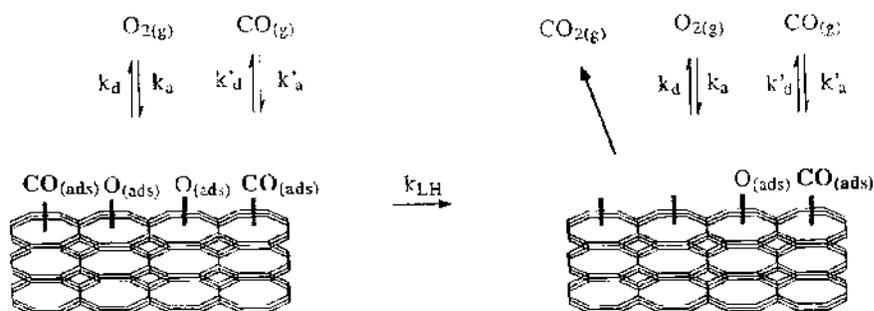


Figura 2.9. Mecanismo Langmuir-Hinshelwood– Hougen - Watson.

2.8.3. Mecanismo de Eley – Rideal

Se basa en la interacción directa de una especie en fase gaseosa con una especie adsorbida formando un producto que puede permanecer adsorbido o desorberse en la fase gaseosa [21].

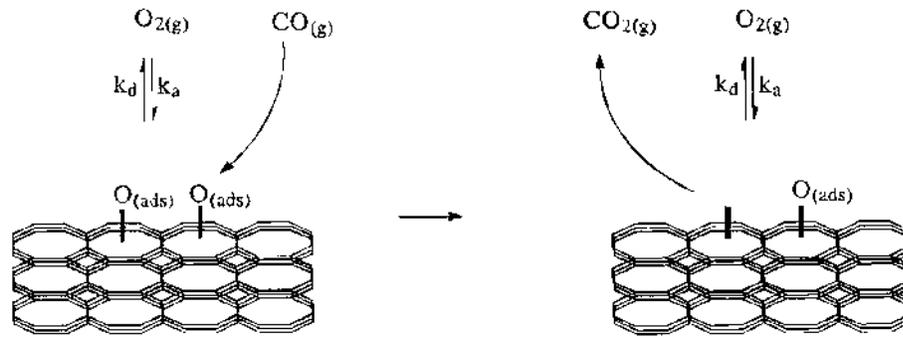


Figura 2.10. Mecanismo Eley-Rideal.

2.8.4. Comportamiento en presencia de aire

Cuando una superficie de este oxido semiconductor es expuesta a una atmósfera de aire, la superficie es químicamente y electrónicamente modificada al reaccionar el oxígeno presente, éste es ionizado como se estudió en la sección 2.7: O_2^- , O^- y, en principio, O^{2-} ; y permanece constante en procesos isotérmicos [22]. Los electrones utilizados para esta ionización provienen del SnO_2 y como resultado, “en y cerca de la superficie, se forma una región desértica de carga, llamada región de carga espacial o de deserción” [22].

Como se describió en la sección 2.7, la adsorción de una molécula puede llevar a cabo de distintas maneras, de la mismo forma, para el oxígeno que se adsorbe en la superficie del SnO_2 podemos encontrar:

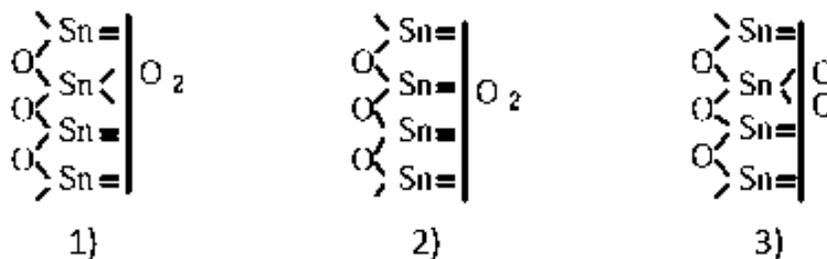
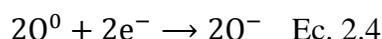


Figura 2.11. Reacciones de ionización del oxígeno en la superficie de SnO_2 [22].

El oxígeno se adsorbe a un ritmo particular, pero se elimina a la misma velocidad por reacción con un agente reductor R. De acuerdo a la **Figura 2.11** la adsorción de oxígeno puede ser representada las siguientes reacciones [19][22]:



Las especies de oxígeno ionizado presentes en la superficie del SnO₂ dependerán de la temperatura al que se encuentre como se muestra en la **Tabla 2.2**.

Tabla 2.2. Temperaturas de adsorción de diferentes especies de oxígeno [23].

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Especie de oxígeno</i>
80	O ₂
150	O ₂ ⁻
520	O ⁻ o O ²⁻

También suponemos que la reacción 2.1 es reversible a las temperaturas usualmente utilizadas en la detección de gas pero la reacción 2.2 no, la irreversibilidad se justifica porque la reacción inversa sería de segundo orden en la concentración de O⁻ adsorbido, mientras que la tasa de reacción de R con O⁻ puede ser alto. Si la reacción fuera reversible y rápida en comparación con la reacción, el sensor de gas no sería sensible a R, ya que la concentración de oxígeno en la superficie sería constante [19].

2.8.5. Comportamiento en presencia de gases reductores

Muchos óxidos actúan principalmente como material de soporte para catalizadores metálicos dispersados; el óxido de estaño, sin embargo, es un catalizador de oxidación en sí mismo. Se supone que las reacciones de oxidación siguen el mecanismo de Mars-van Krevelen. En este mecanismo, las moléculas se oxidan consumiendo el oxígeno de la red del catalizador de óxido, que a su vez se vuelve a oxidar con oxígeno en fase gaseosa como se aprecia en la **Figura 2.12**. Esto es posible debido a que los óxidos de metales de transición tienen estados de oxidación multivalentes que permiten que el material ceda fácilmente el oxígeno de la red para que reaccione con las moléculas adsorbidas y, posteriormente, puede volver a oxidarse mediante oxígeno en fase gaseosa [24].

La adsorción de oxígeno tiene lugar a altas temperaturas de trabajo. Este intervalo particular también se elige porque a temperaturas más bajas las reacciones superficiales proceden demasiado lento para ser útiles, mientras que a mayores temperaturas la promoción incrementada de electrones en la banda de conducción tiende a oscurecer los efectos de los gases reductores contaminantes. El oxígeno debe adsorberse en la superficie y permanecer allí en forma estable como especies iónicas que han adquirido electrones de la red cristalina. El dióxido de estaño es casi ideal para este propósito, y mantiene las especies iónicas en su superficie hasta que se desorben a temperaturas altas (y características) [25].

Como se muestra en la **Figura 2.12** una vez que el oxígeno es adsorbido en la superficie del óxido de estaño y ésta es expuesta a una corriente de CO, las moléculas de CO son capturadas por el oxígeno ionizado adsorbido formando CO_3^{2-} , lo que provoca la liberación de electrones de la banda de conducción aumentando la resistencia del material. [26].

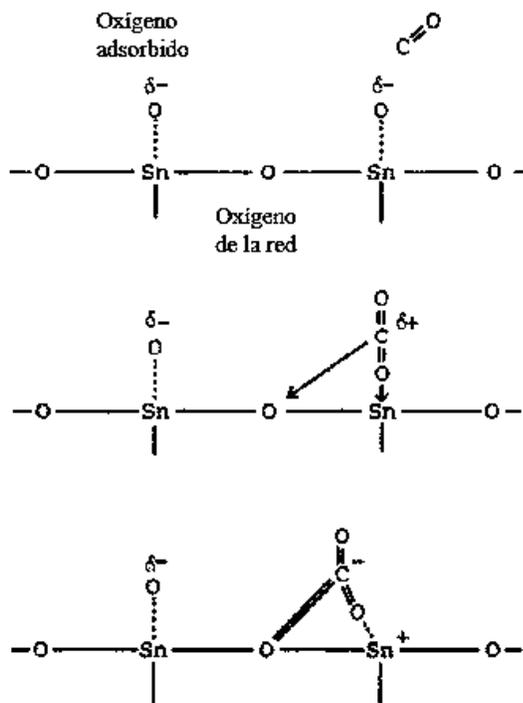
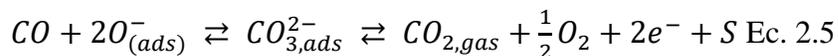


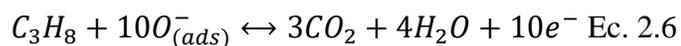
Figura 2.12. Adsorción del CO sobre la superficie del SnO₂ [27].

La interacción del CO con el oxígeno adsorbido y el oxígeno de la red, puede representarse de la siguiente manera siguiendo el mecanismo mostrado en la **Figura 2.12**:

Para la detección de CO:



Para la detección de propano:



En la práctica, es principalmente la especie O⁻ la que define la alta resistencia en aire limpio del dióxido de estaño a temperaturas de trabajo normales, pero incluso la totalidad de las especies

iónicas ocupa solo el 2% de la superficie como máximo, porque la adsorción tiene lugar solo en aquellos defectos cristalinos que hacen posible el fenómeno de la Quimisorción [25].

2.8.6. Defectos en la superficie

Los cambios en la estequiometría masiva de un óxido pueden ocurrir de dos maneras, cada una importante en los sensores de gas. Una es la extracción de oxígeno (reducción) por agentes reductores en la atmósfera; el otro es la extracción de oxígeno por simple disociación del óxido. En ambos casos, la reacción inversa suele ser (en el caso de los sensores) la absorción del oxígeno en el aire.

Además de las vacantes de oxígeno, se pueden formar o eliminar otros defectos cuando la atmósfera es rica en agente reductor u oxígeno. La extracción de oxígeno por un agente reductor, que da lugar a un exceso de cationes en la red, puede dar como resultado vacantes, átomos o iones de metal intersticiales. Cualquiera de estos defectos puede agregar electrones (o eliminar huecos) al semiconductor. La adición de oxígeno mediante la adsorción de oxígeno gaseoso revertirá los procesos anteriores y, el resultado general será eliminar los electrones de la red cristalina.

La acción donadora de la vacante de oxígeno se puede explicar señalando que, si se elimina un átomo de oxígeno, los electrones de enlace en los cationes adyacentes han perdido su orbital de enlace estable cerca del oxígeno. Los electrones se eliminan fácilmente del catión y se donan a la banda de conducción. De manera similar, una vacante de catión tiende a ser un aceptor porque los átomos de oxígeno adyacentes tienen un orbital vacío.

2.8.7. Potencial de barrera en polvos sinterizados

La resistencia de un gránulo de polvo comprimido depende mucho de la absorción de gases. Aquí la superficie procesa cuando se eliminan las capas conductoras de superficie, dominan la resistencia. Dominan la resistencia porque la resistencia surge en los contactos intergranulares, exactamente donde está la capa de agotamiento [19].

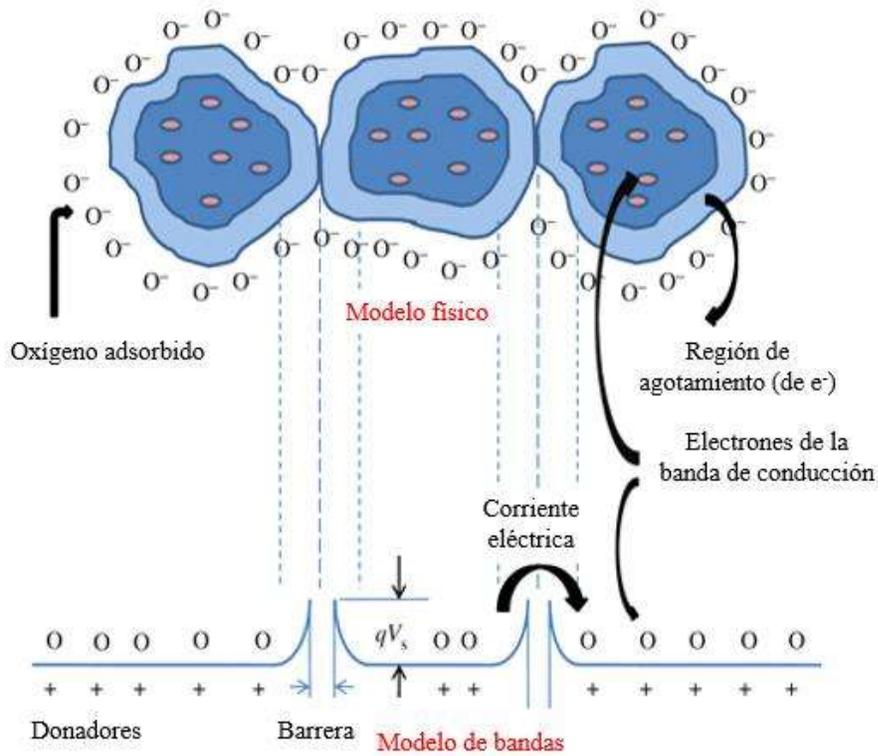


Figura 2.13. Contacto intergranular en un polvo comprimido [28].

En la **Figura 2.13a**, se muestra un esquema de algunos granos de polvo en contacto y muestra la región de carga espacial (agotamiento) alrededor de la superficie de cada grano y, en particular, en el contacto intergranular. La región de carga espacial, que se está agotando de los portadores actuales, es más resistente que el del “bulto”. Por lo tanto, el contacto intergranular proporciona la mayor parte de la resistencia de la muestra. Un análisis más cuantitativo es posible mediante el uso de **Figura 2.13b**, donde está dominando el modelo de banda del mismo grupo de granos. Se observa que los portadores deben superar una barrera superficial, qV_s , para cruzar de un grano a otro. Por lo tanto, la corriente está limitada y es proporcional a la densidad de electrones n_s , con energía qV_s [19]. Siendo G_0 una constante de proporcionalidad que incluye la conductancia G en el volumen de los granos y efectos geométricos, por lo tanto:

$$G = G_0 e^{(-qV_s/KT)} \quad \text{Ec. 2.7}$$

Donde q es la carga elemental del electrón, V_s es la variación del potencial, K es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. La V_s con la temperatura se debe a la variación de la adsorción de oxígeno ionizado y solo una fracción de electrones dentro de la banda de conducción puede cruzar de grano a grano, es decir $e^{(-qV_s/kT)}$, como se puede observar en la **Figura 2.13** [29].

Un caso intermedio entre el polvo comprimido y las películas, es el polvo sinterizado. Aquí se anticipa que se formarán "cuellos" entre los granos. A medida que crecen los cuellos, el límite de la conductividad cambiará de la conductancia controlada por estado de superficie, a un control de límite de grano (donde los gases adsorbentes pueden o no ser capaces de penetrar) [19].

La sinterización es un tratamiento térmico de partículas individuales o de cuerpos poros que se compactan por debajo del punto de fusión, la sinterización envuelve transporte por medio de difusión. Al sinterizar, en los límites de los granos, los átomos de las sustancias se desplazan y formando nuevas partículas; la formación de estas partículas se realiza en diferentes direcciones, reduciendo los poros que existen.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados fueron: $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), solución etanol/agua (50% v/v, Etanol Sigma-Aldrich), HCl (al 37.5% volumen, Faga Lab), polivinilpirrolidona (PVP, wt 40,000, Sigma-Aldrich), etilcelulosa (Sigma-Aldrich) y α -terpinol (SAFC).

A continuación, se describe la síntesis de óxido de estaño (con y sin PVP) mediante el método convencional y a través del método asistido por microondas; además de la preparación de la pasta con polvos del material semiconductor y su ensamble como sensor.

3.1. Síntesis de óxido de estaño por el método asistido por microondas

Para esta síntesis se mezclan los reactivos en el siguiente orden: $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4.55 g), solución agua/etanol (78 ml), HCl (7.8 ml) y PVP (4.095 g), con agitación magnética (450 rpm, 40 °C). Una vez homogeneizada la mezcla, se somete a un baño de ultrasonido por 5 min. La solución resultante es dividida para ser transferida a dos viales de teflón de 90 ml y sometida a un tratamiento térmico en un reactor de microondas (Anton Paar, Microwave Reaction System: Multiwave PRO) a 160 °C por 40 min. Los productos son recolectados y lavados con una mezcla de etanol/agua por medio de centrifugación a 4000 rpm por 5 min en cada lavado (se realizaron 3 lavados), posteriormente se secan a 90 °C por 60 min.

En una síntesis similar, se elimina el uso de PVP para observar el efecto que éste tiene durante la obtención del óxido de estaño.

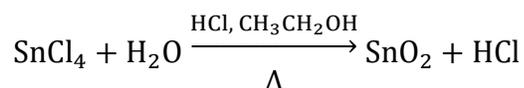
3.2. Síntesis de óxido de estaño por el método convencional

Para esta síntesis se mezclan los reactivos en el siguiente orden: $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.05 g), solución agua/etanol (18 ml), HCl (1.8 ml) y PVP (0.945 g), con agitación magnética (450 rpm, 40 °C). Una vez homogeneizada la mezcla, se somete a un baño de ultrasonido por 5 min. La solución resultante es transferida a una autoclave con un vial de teflón de 40 ml de capacidad y, posteriormente, sometida a un tratamiento térmico a 200 °C por 9 h 35 min. Los productos son

recolectados y lavados con una mezcla de agua/etanol por medio de centrifugación a 4000 rpm por 5 min en cada lavado (se realizaron 3 lavados), posteriormente se secan a 90 °C por 60 min.

De la misma forma que para la síntesis asistida por microondas, se utiliza el mismo procedimiento para obtener óxido de estaño sin agregar PVP.

La reacción química que tiene lugar para ambos métodos:



En la sección 2.3.2 se detalla la función del PVP durante la reacción.

3.3. Preparación del sensor

Para la elaboración de la pasta con los polvos del material semiconductor, se mezcla: SnO₂ (0.011 g), etilcelulosa (0.0018 g) y α-terpinol (1 gota) hasta lograr una pasta homogénea. Posteriormente, la pasta se coloca sobre una placa de vidrio con electrodos de oro, previamente impresos (Figura 3.1A). Posteriormente se somete a un tratamiento térmico a 620 °C por 40 min, con una rampa de 4.8 °C/min, el calentamiento se lleva a cabo a esta temperatura para degradar los compuestos orgánicos con lo que se realiza la pasta [29], y lograr la sinterización del SnO₂.

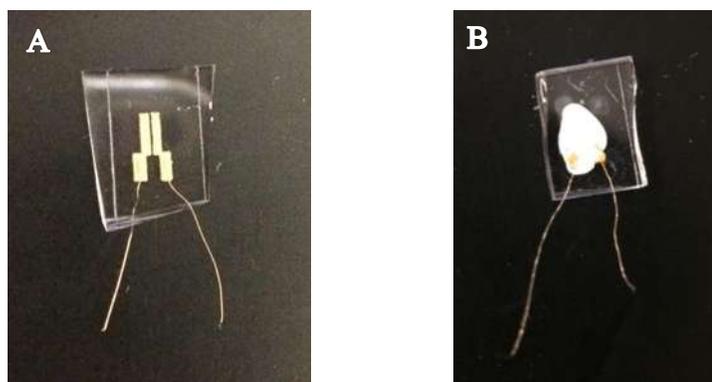


Figura 3.1. Sensores. a) Placa de vidrio con electrodos de oro, b) Sensor con pasta después del tratamiento térmico.

3.4. Prueba de detección de gases

El sensor es colocado sobre una resistencia eléctrica hecha con platino e impresa en un sustrato de alúmina [29].

Como ya se mencionó en la sección 2 los materiales semiconductores requieren de un aumento de temperatura para que exista conducción eléctrica, por lo que es necesario establecer un valor de temperatura y para ello se realiza un ciclo con un flujo de aire de $1000 \text{ cm}^3/\text{min}$, las rampas de temperatura se muestran en la Figura 3.2:

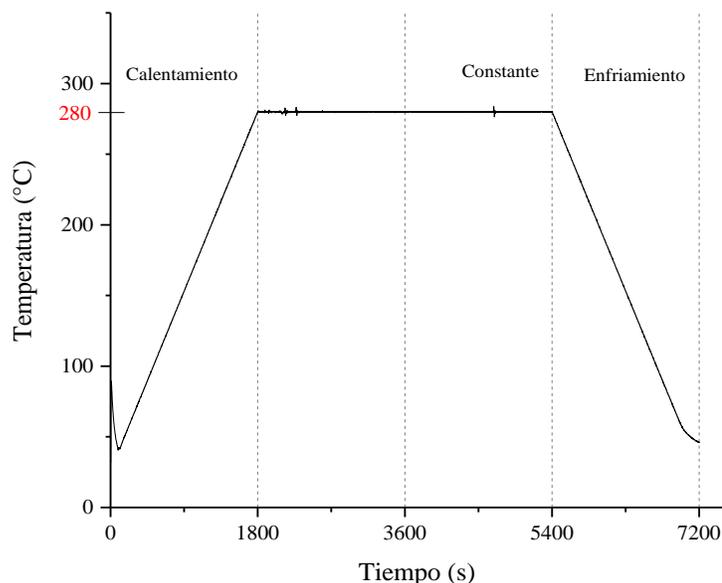


Figura 3.2. Rampas de temperatura para tratamientos térmicos.

1) Calentamiento hasta $280 \text{ }^\circ\text{C}$ en 30 min, 2) se mantiene constante este valor por una hora y 3) se enfría en 30 min; con este procedimiento podemos observar la temperatura en la cual la resistencia del material es menor y este valor será la temperatura de trabajo del sensor. Por otro lado, se realiza un ciclo en condiciones de vacío a $280 \text{ }^\circ\text{C}$ para disminuir aún más la resistencia eléctrica del sensor, siguiendo la misma rampa de temperatura mostrada en la Figura 3.2.

Una vez determinada la temperatura de trabajo del sensor se continúa con la detección de monóxido de carbono (CO) y propano. Esta etapa se hace por medio de ciclos como el mostrado en la Figura 3.3, en el cual después de estabilizar la superficie del sensor por 2 h con aire, se hace pasar CO o propano por 5 min, posteriormente sigue un proceso de estabilización con aire por 20 min, el siguiente ciclo inicia cuando nuevamente se pasa el gas reductor.

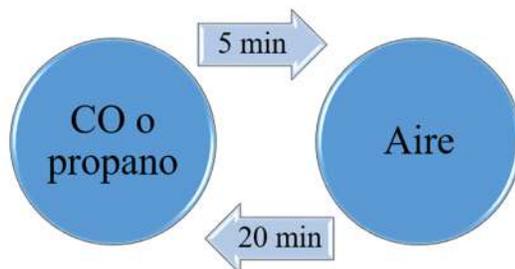


Figura 3.3. Ciclos para la detección de CO y propano.

Los ciclos que se realizan son los siguientes:

1. Cinco ciclos de 5 min de CO a 100 ppm con 20 min de flujo de aire.
2. Seis ciclos de CO de 5 min, cada uno, a diferentes concentraciones: 2 a 10 ppm, 2 a 100 ppm y 2 a 500 ppm; con 20 min de flujo de aire.
3. Cinco ciclos de 5 min de propano a 200 ppm con 20 min de flujo de aire.
4. Ocho ciclos de propano de 5 min, cada uno, a diferentes concentraciones: 2 a 25 ppm, 2 a 200 ppm, 2 a 500 ppm y 2 a 600 ppm; con 20 min de flujo de aire.

3.4.1. Equipo de detección de gases.

Las pruebas de detección se realizaron en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), en el equipo mostrado en la Figura 3.4. Consta de una cámara para pruebas de sensibilidad (donde se coloca el sensor mostrado en la Figura 3.1B), una bomba de vacío, el circuito eléctrico y el mezclador de gases.

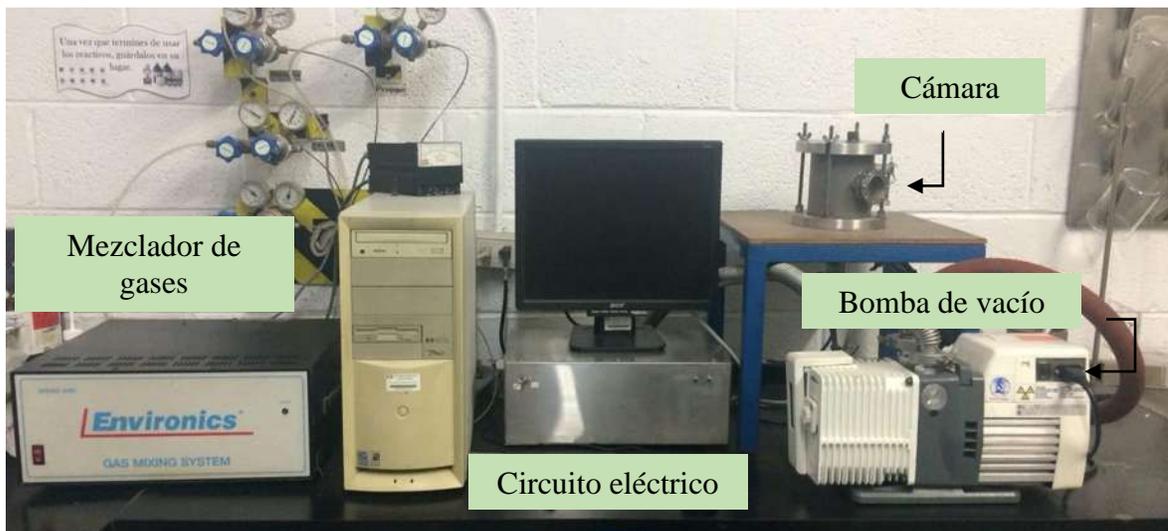


Figura 3.4. Equipo de detección de gases (CIMAV)

El circuito eléctrico dentro de la cámara está representado en la Figura 3.5, donde la respuesta que se obtiene es el voltaje de la resistencia de referencia, es decir, la diferencia de voltaje entre el punto a y b (V_{ab}).

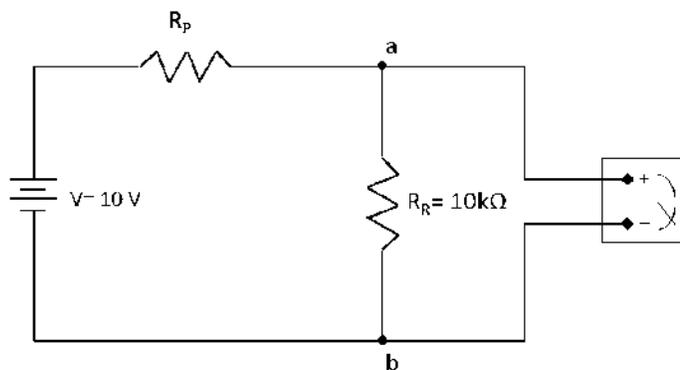


Figura 3.5. Circuito eléctrico en la cámara para pruebas de sensibilidad.

Al ser un circuito en serie, el voltaje total será igual:

$$V = V_{R_p} + V_{ab} \quad (1)$$

De la ley de Ohm, se obtiene:

$$V = I(R) \quad (2)$$

Sustituyendo 2 en 1:

$$V = I(R_{R_p}) + I(R_R)$$

La intensidad es la misma en un circuito en serie, por lo que es posible factorizar:

$$V = (R_{R_p} + R_R)I \quad (3)$$

De la Ec. 2, se despeja I y se sustituye en 3:

$$V = (R_p + R_R) \frac{V_{ab}}{R_R} \rightarrow V = \left(\frac{R_p}{R_R} + 1 \right) V_{ab} \quad (4)$$

Despejando R_p :

$$R_p = \left(\frac{V}{V_{ab}} - 1 \right) R_R$$

Sustituyendo datos, de acuerdo a la Figura 3.5:

$$R_p = \left(\frac{10}{V_{ab}} - 1 \right) 10^3, \text{ donde } R_p (\Omega)$$

R_p se considera la resistencia eléctrica del sensor a la exposición al gas, es decir, R_{gas} . Para calcular la sensibilidad se utiliza la siguiente ecuación:

$$\text{Sensibilidad} = \frac{R_{aire}}{R_{gas}}$$

Para obtener R_{aire} , es decir, la resistencia eléctrica del sensor en presencia de aire, se calcula una línea base en los datos obtenidos de R_{gas} , como se muestra en la Figura 3.6, donde la línea base se representa por una línea roja.

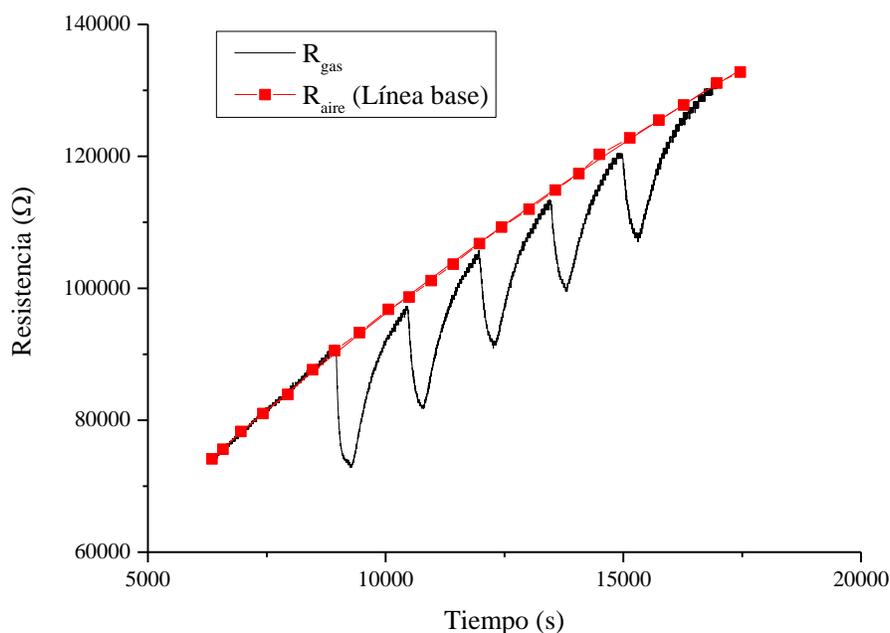


Figura 3.6. Cálculo de línea base para ciclos de sensibilidad

Esta línea se obtiene con la ayuda de la herramienta Nonlinear Curve Fit del programa Origin Pro versión 9.1.

3.5. Caracterización de los materiales

3.5.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Todos los materiales sintetizados son analizados por medio de Difracción rayos X, la cual nos permite determinar qué tipo de sólido cristalino se obtiene, su fase cristalina y por medio de la ecuación de Debye-Sherrer el tamaño de cristal que le corresponde. Se utiliza un equipo Panalytical XpertPRO usando radiación $\text{Cu-K}\alpha$, se obtienen los patrones de difracción en un arreglo geométrico Bragg Brentano con un barrido de 20° a 90° en ángulo 2θ y con una longitud de onda $\lambda=1.5487 \text{ \AA}$.

3.5.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Es necesario observar la morfología del óxido de estaño obtenido por ambos métodos de síntesis esto se logra por medio de un Microscopio de Barrido de Emisión de Campo JSM-7401F trabajando con un voltaje de aceleración de 5 kV. Las micrografías se obtienen con electrones secundarios.

3.5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se analizan las muestras por medio de un Microscopio Electrónico de Transmisión de Emisión de Campo JEM-2200FS operando con un voltaje de aceleración de 200 kV, con un detector EDS Inca.

Tanto para el análisis por SEM como para TEM, las partículas de SnO₂ son dispersadas en metanol con ayuda del baño de ultrasonido. Para el análisis SEM la muestra se coloca sobre obleas de silicio (cara pulida), y para la caracterización por TEM se deposita sobre rejillas de cobre con soporte a base de carbón (Lacey Carbon). Ambas se secan a 90 °C por 10-15 min.

3.5.4. Espectroscopía Infrarroja (IR)

El propósito de utilizar esta técnica es permite detectar los grupos funcionales presentes en la muestra, para corroborar si existe presencia de PVP en los materiales sintetizados. El espectro fue obtenido en un espectrómetro IRAffinity-1S marca SHIMADZU a temperatura ambiente.

3.5.5. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA)

Para corroborar la presencia de PVP en las muestras de SnO₂, también se realiza un análisis termogravimétrico y térmico diferencial el cual se ejecuta en un equipo SDT Q600 V20.9 marca TA Instruments THERMAL ANALYSIS, con una rampa de 10 hasta 900 °C con un flujo de 50 mL/min de aire.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la siguiente sección se muestran y discuten los resultados de la síntesis y caracterización del SnO₂, así como su aplicación en la detección de CO y de propano. Las muestras que se analizarán se describen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Muestras de SnO₂ y condiciones de síntesis

<i>Muestra</i>	<i>Método</i>	<i>Condiciones</i>		<i>Uso de PVP</i>
		T (°C)	Tiempo	
<i>SnHC-PVP</i>	Convencional	200	9 h 35 min	✓
<i>SnHC</i>	Convencional	200	9 h 35 min	✗
<i>SnMW-PVP</i>	Microondas	160	40 min	✓
<i>SnMW</i>	Microondas	160	40min	✗

4.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 4.1 muestra el patrón de DRX para los materiales obtenidos, todos los picos coinciden con el patrón de referencia para la estructura del SnO₂ con la fase casiterita (comparando con la ficha cristalográfica PDF: 00-041-1445). En los materiales sintetizados por medio del método hidrotérmico convencional: SnHC-PVP y SnHC, se puede observar que tienen picos intensos y estrechos, siendo más marcado este comportamiento para el Sn-HC-PVP en el cual no se incorporó PVP durante la preparación. Para las muestras sintetizadas por medio del método hidrotérmico asistido por microondas: SnMW-PVP y SnMW los picos son menos intensos comparados con las obtenidas por el método convencional. Sin embargo, los picos son más anchos, sobre todo en la muestra que contiene PVP. De esta forma corroboramos que el material sintetizado es SnO₂ y tiene diferentes tamaños de cristal dependiendo del método y condiciones de síntesis, así como del uso de PVP como surfactante.

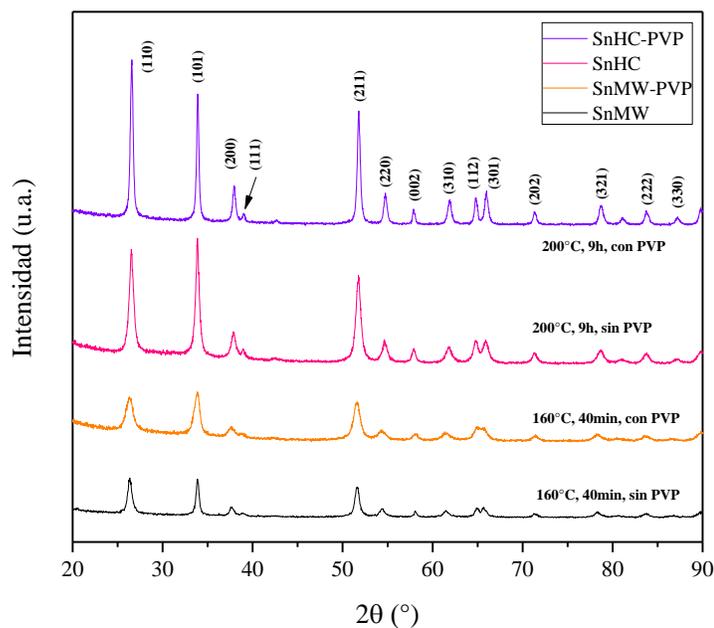


Figura 4.1. Patrones de DRX para SnO₂.

Para calcular el tamaño de cristal se utiliza la ecuación de Debye-Scherrer:

$$\beta = \frac{0.94\lambda}{FWHM \cos(\theta)}$$

Donde:

β = Tamaño de cristal (nm), λ = Longitud de onda de la radiación utilizada (0.154nm),
FWHM= Ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra (ancho instrumental + ancho del material), θ = Posición del pico de difracción ($2\theta/2$)

En nuestro caso se promedian los resultados obtenidos para el tamaño de cristal de cada uno de los tres picos más intensos: (110), (101) y (211); para cada muestra, obteniendo:

Tabla 4.2. Tamaño de cristal de las diferentes muestras de SnO₂.

<i>Muestra</i>	<i>Tamaño de cristal (nm)</i>
<i>SnHC-PVP</i>	48
<i>SnHC</i>	34
<i>SnMW.PVP</i>	21
<i>SnMW</i>	35

Con los datos mostrados en la Tabla 4.2 se corrobora que para el método hidrotérmico convencional, el mayor tamaño de cristal se obtiene usando PVP (SnHC-PVP), mientras que para el método hidrotérmico asistido por microondas los cristales son más pequeñas con el uso del surfactante (SnMW-PVP).

4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 4.2 se muestran las diferentes morfologías observadas por medio de SEM, donde se puede apreciar cubos aglomerados, esferas y pequeñas partículas aglomerada, es decir, la morfología cambia dependiendo del método de síntesis y del uso o ausencia del surfactante. En el material sintetizado por el método hidrotérmico convencional, la Figura 4.2A: usando PVP, se tienen pequeños prismas aglomerados; mientras que en la Figura 4.2B: sin el uso de PVP presenta pequeñas partículas aglomeradas sin forma definida. Para el material sintetizado por el método hidrotérmico asistido por microondas, Figura 4.2C: usando PVP se muestran esferas que no están completamente compactas y en la Figura 4.2D, sin el uso de PVP, se muestran partículas aglomeradas. En base a estos resultados podemos concluir que el uso del PVP, ayuda a lograr morfologías definidas en comparación a las obtenidas sin él y, además, la morfología y el crecimiento de cristal también se ven afectados por la diferente forma de tratamiento térmico durante la síntesis.

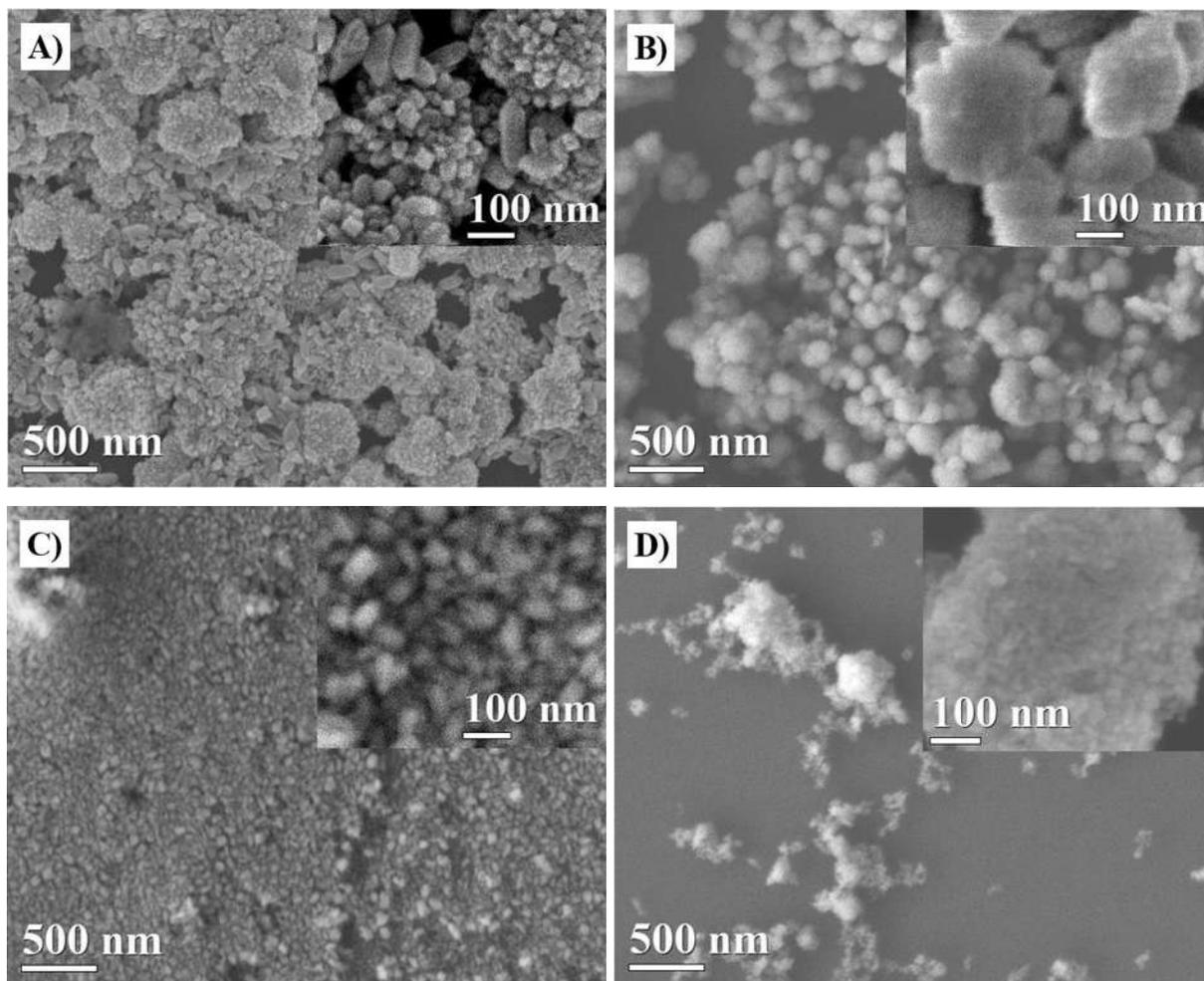


Figura 4.2. Imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). A) SnHC-PVP, B) SnHC, C) SnMW-PVP y D) SnMW.

4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Figura 4.3 muestra los resultados de la Microscopía Electrónica de Transmisión en modo STEM, estas imágenes fueron obtenidas con el modo de campo claro donde podemos observar que las partículas sintetizadas están conformadas por cristales alargados que terminan en punta.

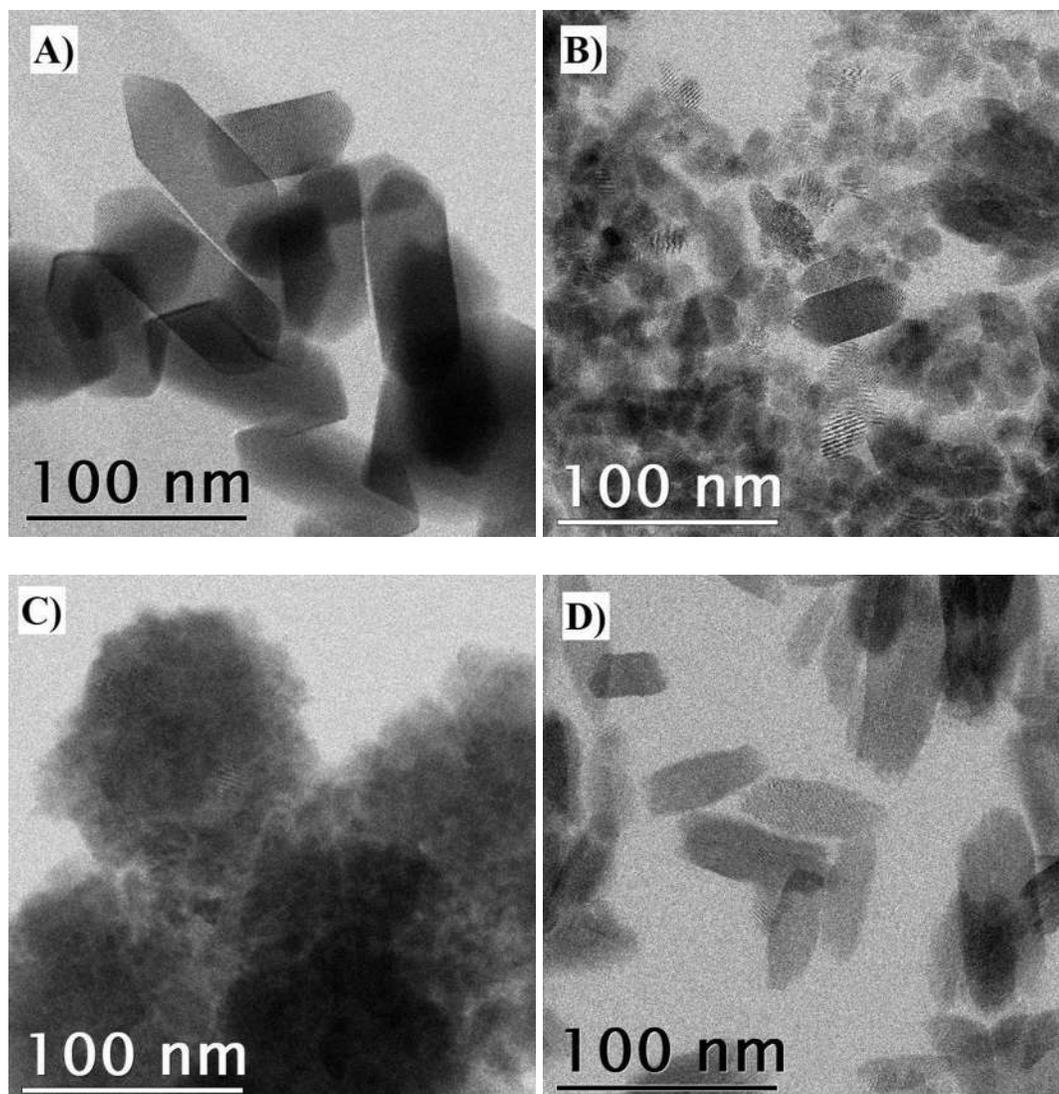


Figura 4.3. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). A) SnHC-PVP, B) SnHC, C) SnMW-PVP y D) SnMW.

Como podemos ver en la Figura 4.3 los cristales sintetizados cambian en tamaño y detalles de su morfología dependiendo el tipo de tratamiento térmico durante la síntesis. Haciendo un comparativo de tamaños de cristal medidos en las micrográficas de la Figura 4.3, con los resultados obtenidos por medio de la Ec. Debye-Scherrer mostrados en la Tabla 4.2, se tiene:

Tabla 4.3. Comparación de tamaño de cristal DRX y TEM

<i>Muestra</i>	<i>DRX</i>		<i>TEM</i>
	Tamaño de cristal (nm)	Largo promedio (nm)	Ancho promedio (nm)
<i>SnHC-PVP</i>	48	101	39
<i>SnHC</i>	34	53	26
<i>SnMW-PVP</i>	21	23	13
<i>SnMW</i>	35	66	31

La Figura 4.4 muestra las imágenes de TEM a alta resolución de las partículas sintetizadas de SnO₂. En la Figura 4.4A se puede observar con más detalle la punta de uno de los prismas, sintetizado con PVP, que tiene una distancia interplanar de 3.33 Å, mientras que en la Figura 4.4B se observan partículas más pequeñas con una distancia de 3.39 Å, ambas corresponden al plano cristalino (110) del SnO₂. En la Figura 4.4C se muestran las esferas sintetizadas por el método hidrotérmico asistido por microondas usando PVP, la distancia interplanar es de 3.26 Å y en la Figura 4.4D se observan los cristales obtenidos sin el uso de PVP, no tienen un pico definido en la punta de las varillas, la distancia interplanar es de 3.29 Å, ambas correspondientes al plano cristalino (110) el cual concuerda con el pico más intenso reportado en los resultados de DRX.

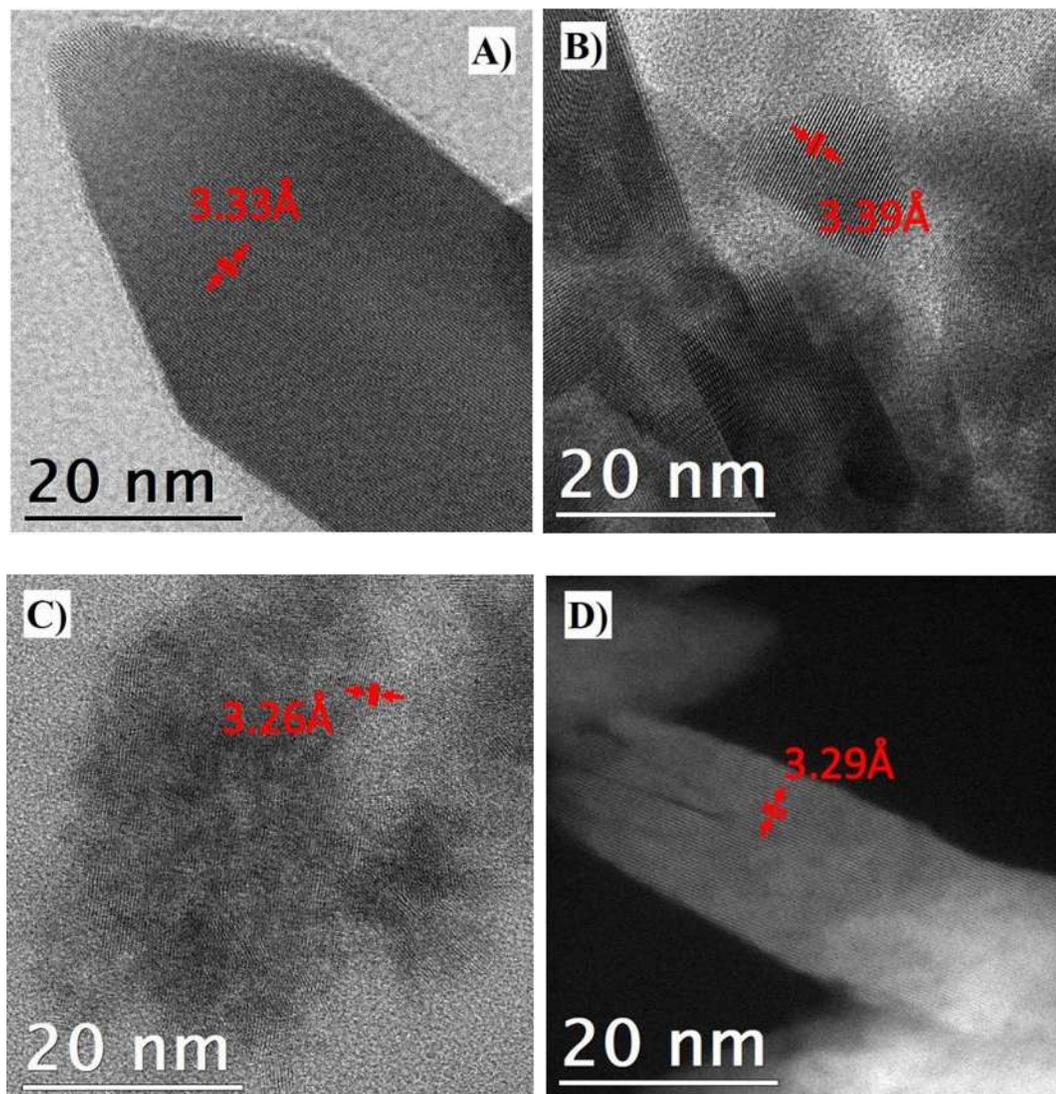


Figura 4.4. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión a altas magnificaciones (HRTEM). A) SnHC-PVP, B) SnHC, C) SnMW-PVP y D) SnMW.

La composición química fue determinada por EDS. En la Figura 4.5 observamos que no existe presencia de cloruros provenientes de las sales precursoras por lo que los procedimientos de lavado con agua destilada y etanol son eficientes. En el análisis existe presencia de cobre y carbón, el soporte de la rejilla en la que se coloca la muestra para ser analizada por TEM es una membrana de carbón. Este comportamiento se presenta en todos los materiales obtenidos.

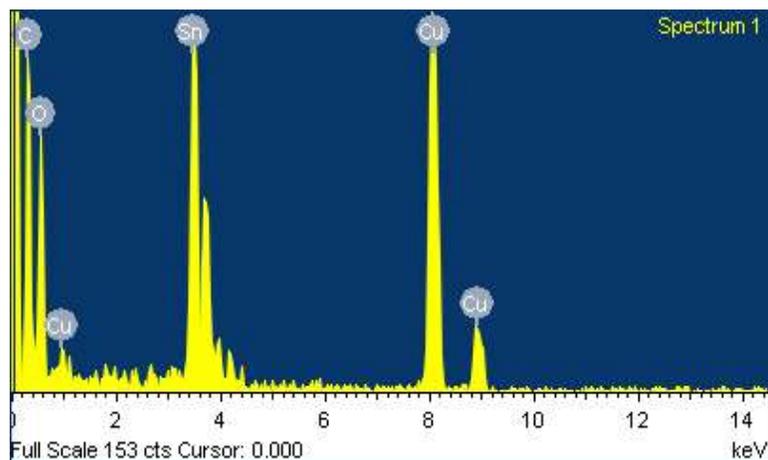


Figura 4.5. Análisis elemental EDS para SnMW

4.4. Tratamientos térmicos: en atmósfera de aire y vacío

Los materiales estudiados se ensamblaron sobre dos electrodos para usar como sensor de gas. Las Figura 4.6 y 4.7 muestran los tratamientos térmicos que se realizan a los sensores antes de ser sometidos a la detección de monóxido de carbono y propano. Como ya se explicó en la sección 3, la función del ciclo en aire es encontrar la temperatura de trabajo a la cual los sensores presentan una menor resistencia (equilibrio de la desorción y adsorción de oxígeno); mientras que el ciclo en vacío ayuda a determinar la resistencia eléctrica del material, sin la adsorción de oxígeno.

El tratamiento térmico del sensor en atmósfera de aire (Figura 4.6), muestra variación de la resistencia eléctrica. Al inicio del calentamiento, generalmente, se tienen valores del orden de Mega-Ohm, a medida que aumenta la temperatura la resistencia disminuye por la adsorción y desorción de oxígeno en la superficie. Sin embargo, conforme se aplica más calor al material y aumenta la temperatura, la resistencia comienza a aumentar hasta $1.999 \times 10^7 \Omega$, esto se ha interpretado en términos de la conversión del O_2 quimisorbido en O^- (O^{2-}) y en la aceptación adicional de electrones del óxido de estaño por parte del oxígeno adsorbido [24].

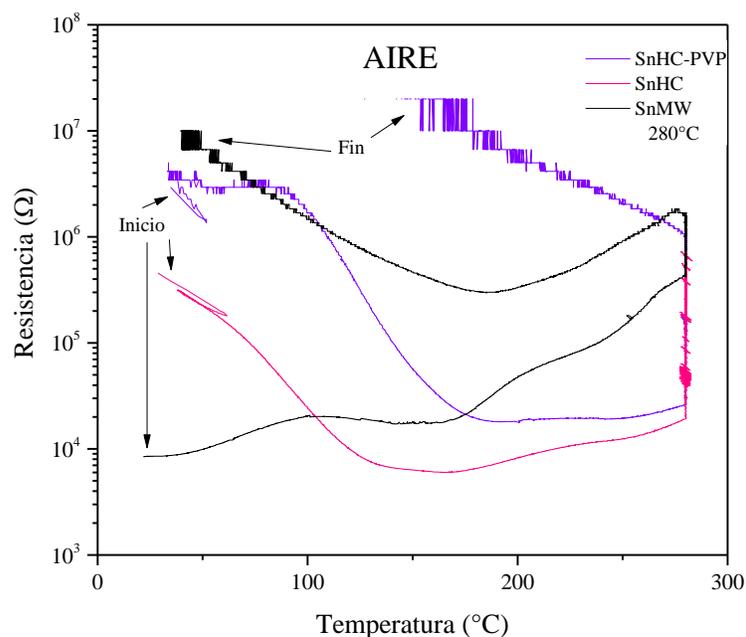


Figura 4.6. Tratamiento térmico en aire para los sensores ensamblados de SnO₂.

En base al comportamiento mostrado en la Figura 4.6, se obtiene la temperatura de trabajo del sensor, en la cual la resistencia sea más baja:

Tabla 4.4. Temperaturas de trabajo para las muestras de SnO₂.

<i>Sensor</i>	<i>Temperatura de trabajo (°C)</i>
<i>SnHC-PVP</i>	190
<i>SnHC</i>	170
<i>SnMW-PVP</i>	175
<i>SnMW</i>	177

La variación de la resistencia eléctrica en vacío se muestra en la Figura 4.7. Estos ciclos también se realizan de temperatura ambiente a 280 °C, el calentamiento inicia con valores de

resistencia altos, por ejemplo, el SnHC-PVP tiene el valor más alto registrado: $1.999 \times 10^7 \Omega$. Conforme aumenta la temperatura, la resistencia baja y tiene el mismo comportamiento durante el tiempo en cual la temperatura se mantiene constante a 280°C (1 h), esto es debido a que el vacío y el incremento de temperatura favorece la desorción de las especies adsorbidas en la superficie del material. Durante el enfriamiento la resistencia comienza a aumentar, sin embargo, una vez finalizado el ciclo, siempre registró un valor menor comparado con el inicial, por lo que el tratamiento funciona para disminuir el valor de la resistencia de los materiales.

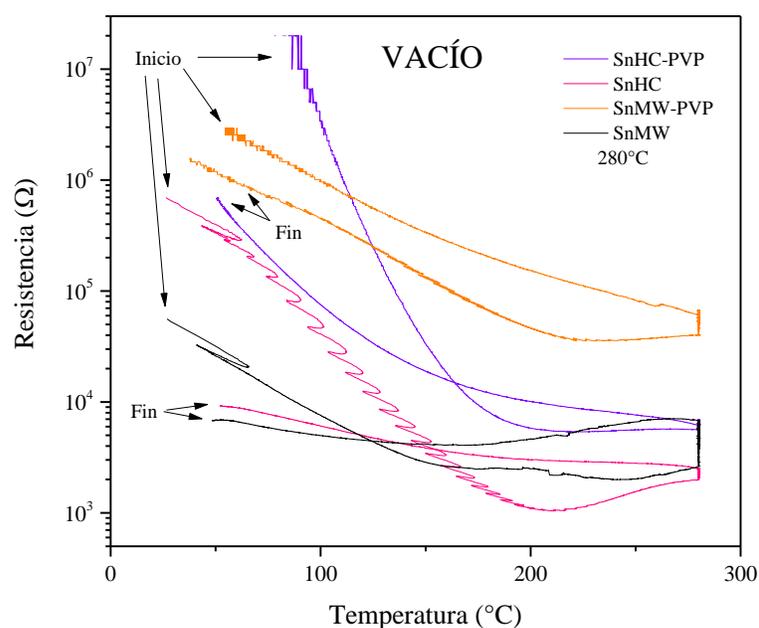


Figura 4.7. Tratamiento térmico en vacío para las muestras de SnO_2 .

4.5. Detección de CO y Propano

En las Figuras 4.9, 4.10, 4.14 y 4.15 se muestran las diferentes sensibilidades que se registraron al momento de la exposición a los gases, CO y propano. En estos resultados no se incluye el SnMW-PVP debido a que este material tuvo una alta resistencia eléctrica cuando se sometió a las pruebas, como se observa en la Figura 4.8.

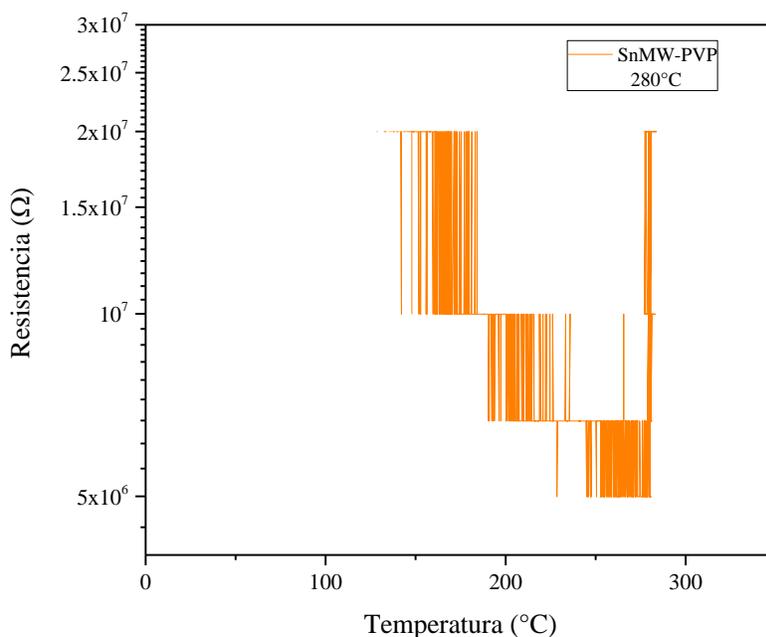


Figura 4.8. Tratamiento térmico en aire a 280 °C para SnMW-PVP.

Este tipo de respuesta no es factible para la detección de CO y propano debido a la alta resistencia, este material se sintetizó por medio de microondas a 160 °C por 40 min, usando PVP. Al tener la resistencia en el orden de MΩ cualquier señal detectada con una amplitud de 10 kΩ no mostrará un cambio significativo como para ser analizado. Esta señal podría ser debido a que el PVP este ocluido en el aglomerado de las partículas y, por lo tanto, actúa como aislante, en la sección 4.6 se discute con más a detalle, soportando las razones basadas en las evidencias de la presencia de PVP.

4.5.1. Monóxido de Carbono (CO)

El CO se mezcla con aire sintético extra-seco, para lograr la concentración requerida. En todas las gráficas se observa que el primer pico de todas las muestras es más intenso y disminuye conforme se continua exponiendo al resto de los ciclos, incluso para una misma concentración; esto se atribuye a que la superficie del SnO₂ se estabiliza por 2 h en aire sintético, pero cuando es

expuesta a un gas reductor, este se adsorbe lo que provoca un desequilibrio en el oxígeno adsorbido, pero el siguiente ciclo para estabilizar dura solamente 20 min, por lo que es probable que la superficie aun no esté completamente recubierta por las especies de oxígeno adsorbidas y estables para generar la respuesta con la misma intensidad.

La sensibilidad de los materiales a la detección de CO y propano se calculó bajo el procedimiento mostrado en la sección 3.

En las **Figuras 4.9 y 4.10** se observa que los picos del SnMW están desfasados en tiempo comparados con el SnHC-PVP y SnHC esto es debido a que durante la prueba de detección los tiempos de estabilización fueron más cortos (10 min). Sin embargo, su intensidad sigue siendo mayor para esta concentración de gas.

La Figura 4.9 muestra la sensibilidad de los materiales a la exposición de CO a una concentración de 100 ppm. Los valores más altos de los picos se muestran en la **Tabla 4.5**.

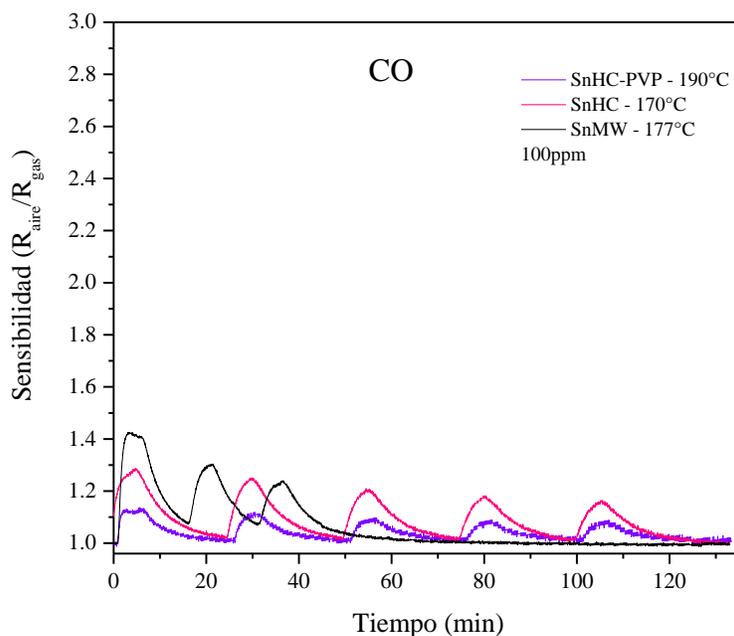


Figura 4.9. Sensibilidad de los materiales SnHC-PVP, SnHC y SnMW a la exposición a Monóxido de Carbono (CO) a 100 ppm.

En la **Tabla 4.5** se observa que la sensibilidad en los primeros picos es mayor y conforme se realizan los ciclos posteriores el valor de la señal disminuye, por ejemplo, para el SnHC-PVP inicia en 1.14 pero termina en un valor de 1.08. La disminución no es consecutiva para ninguno de los sensores, el SnHC-PVP muestra una disminución más gradual comparada con el SnHC y SnMW. Por otro lado, el sensor ensamblado con el SnMW muestra una señal más alta para esta concentración de gas.

Tabla 4.5. Sensibilidades CO a 100 ppm

<i>Sensibilidad</i>			
<i>Pico</i>	SnHC-PVP	SnHC	SnMW
1	1.14	1.28	1.42
2	1.12	1.25	1.30
3	1.09	1.20	1.24
4	1.08	1.18	---
5	1.08	1.16	---

En la **Figura 4.10** se observa que la amplitud de la señal incrementa conforme se aumenta la concentración de CO en la primer exposición al gas, sin embargo, en la segunda exposición se puede observar que para 500 ppm la señal es menor comparada con 10 ppm y 100 ppm, este comportamiento se observa para todos los materiales y se puede corroborar con los datos reportados en la **Tabla 4.6**. Puede deberse a la saturación de la superficie. Todos los materiales presentan una mejor respuesta para 100 ppm, siendo mayor para el SnMW.

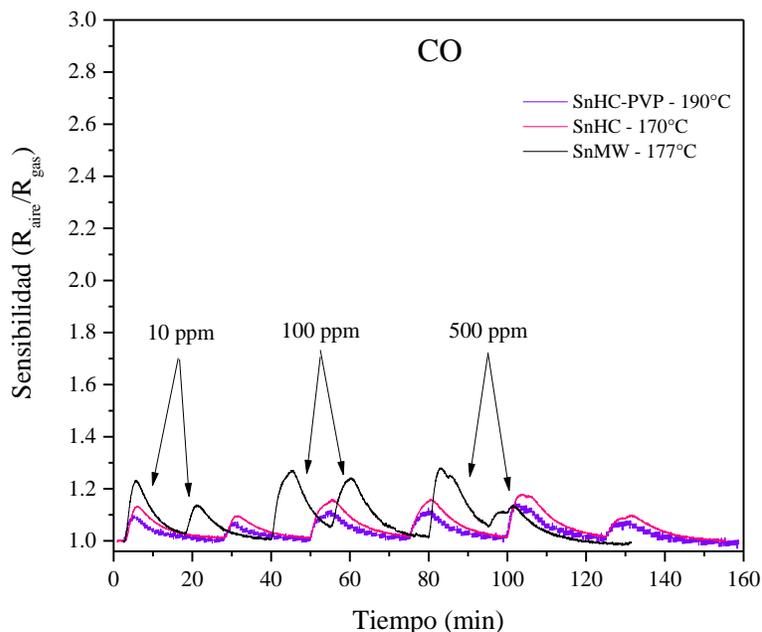


Figura 4.10. Sensibilidad de los materiales SnHC-PVP, SnHC y SnMW durante la exposición a Monóxido de Carbono (CO) a 10 ppm, 100 ppm y 500 ppm.

Tabla 4.6. Sensibilidades CO - Diferentes concentraciones

<i>Muestra</i>	<i>Sensibilidad</i>		
	10 ppm	100 ppm	500 ppm
<i>SnHC-PVP (1)</i>	1.09	1.12	1.12
<i>(2)</i>	1.07	1.11	1.07
<i>SnHC (1)</i>	1.13	1.16	1.17
<i>(2)</i>	1.10	1.16	1.10
<i>SnMW (1)</i>	1.23	1.27	1.28
<i>(2)</i>	1.14	1.24	1.13

Comparando las sensibilidades mostradas en las **Figuras 4.9 y 4.10**, los materiales a los que se les adicionó el PVP muestran una respuesta menor a la exposición de CO comparada con los materiales sintetizados sin este reactivo. De la misma manera, podemos notar que el SnO₂ sintetizado por medio de microondas tiene una sensibilidad alta, mientras que para los sintetizados

por el método hidrotérmico convencional la señal es menor. Comparando los resultados de CO a 100 ppm, de acuerdo a lo reportado en la literatura:

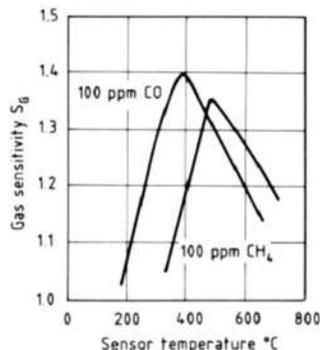


Figura 4.11. Efecto de la temperatura sobre la sensibilidad del SnO₂ en la exposición a 100 ppm de CO y 100 ppm de CH₄ [30].

Comparando los resultados mostrados en la **Figura 4.9** con la **Figura 4.11** se puede observar que en el intervalo temperaturas de trabajo que se utilizaron (170 – 190 °C), las señales registradas por todos los materiales son superiores (mayor a 1.1) . Por otro lado, la sensibilidad más alta registrada en la **Figura 4.11**, aproximadamente de 1.4 a 400 °C, es cercana a la señal registrada por el material SnMW de 1.42, como se muestra en la **Tabla 4.5**, a 177 °C; con lo que se puede concluir que requirió una menor temperatura para detectar CO a 100 ppm.

De la **Figura 4.12A**, tomando como referencia la escala del lado derecho del gráfico, se puede notar en la línea punteada correspondiente al CO, en una concentración de 100 ppm, presenta una baja sensibilidad y conforme aumenta la concentración, aumenta la señal; dicho comportamiento se puede apreciar en la **Figura 4.10**.

En la **Figura 4.12B** se requieren elevadas temperaturas para lograr una mayor señal, comparando con los resultados reportados en la **Tabla 4.6**, los valores de sensibilidad de todos los materiales trabajados en el proyecto son menores para 500 ppm. En el caso de 100 ppm, la sensibilidad reportada en esta literatura es ligeramente mayor, aproximadamente en 1.75, mientras que el obtenido en el proyecto fue de 1.12 para SnHC-PVP, 1.16 para SnHC y 1.27 para SnMW. Por último, la menor cantidad con la que trabajaron en la **Figura 4.12B** fue de 40 ppm y la señal reportada se aprecia prácticamente en 1, mientras que en la **Figura 4.10** se tiene una señal de 1.23 para SnMW.

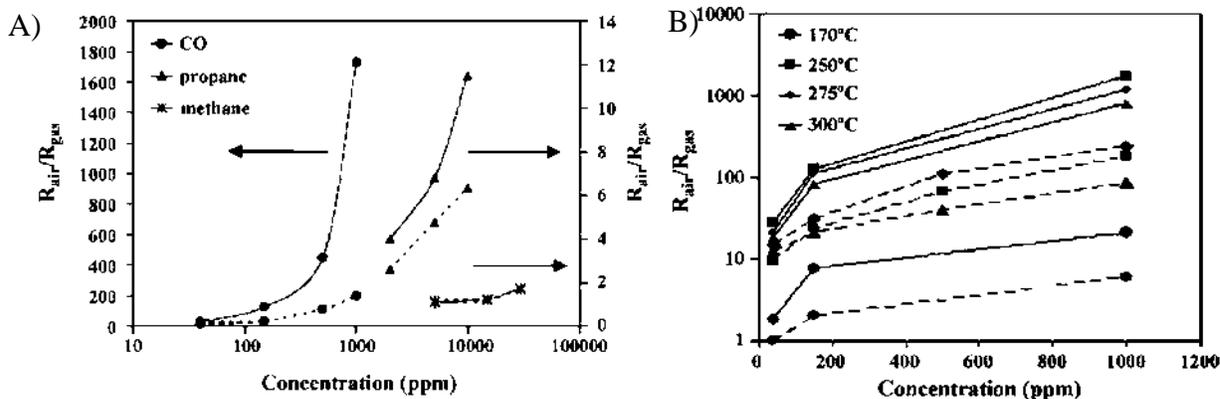
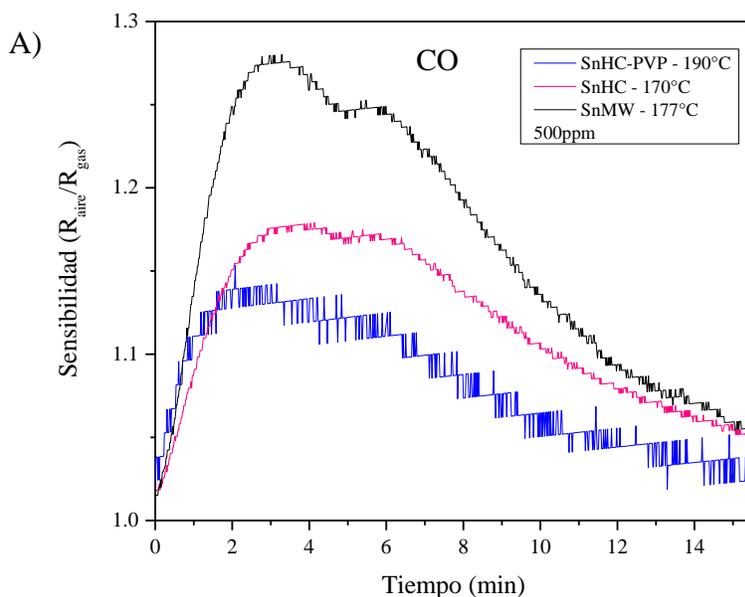


Figura 4.12. A) Sensibilidad del Au/SnO₂ (línea sólida) y SnO₂ (línea punteada) a diferentes gases a 250 °C. B) Sensibilidad del Au/SnO₂ (línea sólida) y SnO₂ (línea punteada) a varias concentraciones de CO a diferentes temperaturas (40 – 1000 ppm) [31].

El tiempo de respuesta es importante para los sensores ya que de él depende la factibilidad del sensor para ser utilizado de forma industrial. En la **Figura 4.13** el tiempo de recuperación es similar tanto en la Fig. A como en la B. El tiempo en alcanzar a la máxima altura es más corto para la parte A que para la B, sin embargo, la señal es más alta en la Fig. B.



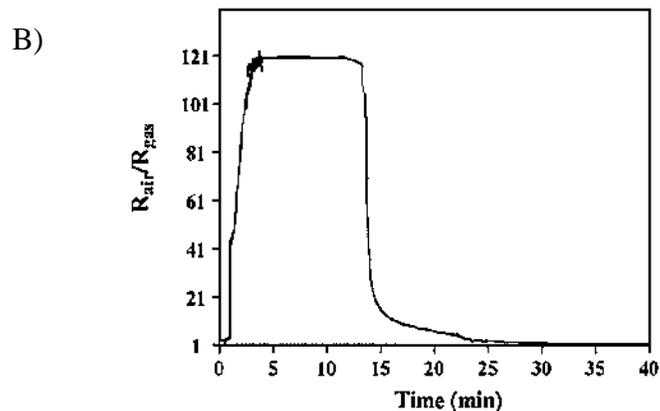


Figura 4.13. Respuesta transitoria y tiempo de recuperación del SnO₂ a la exposición de A) 500ppm y B) 1000ppm de CO a 250°C [31].

4.5.2. Propano

En los resultados para el propano mostrados en la Figura 4.14, se puede observar que la señal para el SnMW nuevamente están desfasados, pero entre la señal 3 y 4 existe una separación más larga debido a que se sugirieron 20 min para lograr una mayor estabilización de la superficie del material y efectivamente los valores obtenidos para esta señal son similares de 1.37 y 1.36, respectivamente, esto se puede corroborar en la **Tabla 4.7**.

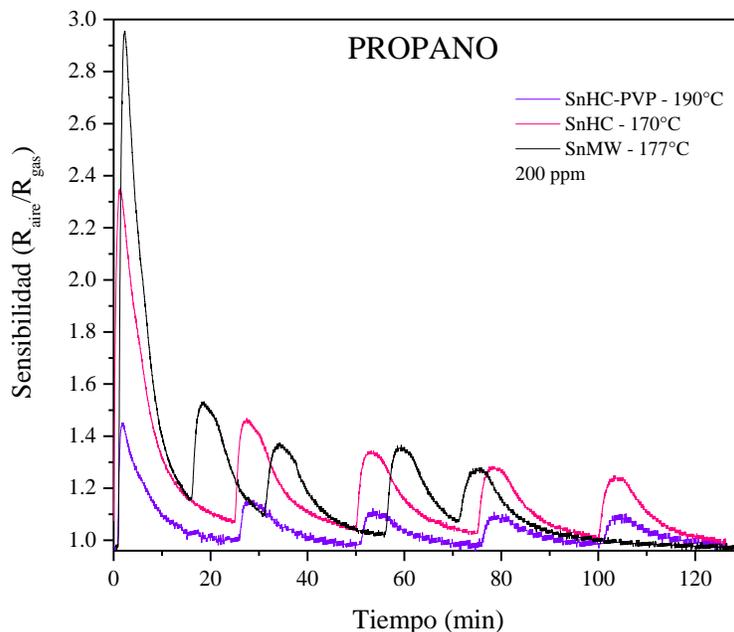


Figura 4.14. Sensibilidad de los materiales SnHC-PVP, SnHC y SnMW a la exposición a propano a 200 ppm.

Al igual que en el caso de la detección del CO, conforme se repiten los ciclos la señal disminuye a la exposición al propano. La señal del primer pico es más intensa que para el CO en todos los materiales, pero conforme se repiten los ciclos la señal decrece en una buena proporción, por ejemplo, en la **Tabla 4.7**, muestra que para el SnMW la primer señal es de 2.96 pero la señal subsecuente son de 1.54, existe una diferencia de 1.39 entre ellas, comparando con la prueba de CO a 100 ppm donde la diferencia es de 0.12 para el mismo material.

Tabla 4.7. Sensibilidades Propano 200 ppm.

<i>Pico</i>	<i>Sensibilidad</i>		
	SnHC-PVP	SnHC	SnMW
<i>1</i>	1.45	2.36	2.96
<i>2</i>	1.15	1.46	1.54
<i>3</i>	1.11	1.34	1.37
<i>4</i>	1.10	1.28	1.36
<i>5</i>	1.09	1.25	1.27

Cuando se somete el SnO₂ a diferentes concentraciones de propano, las señales no incrementan conforme aumenta la concentración del gas, por el contrario, disminuyen. Es decir, son más intensas para 25 ppm para todos los materiales, principalmente para el SnHC. Pero para 200 ppm la mejor respuesta es dada por SnMW (lo cual concuerda con el comportamiento mostrado en la **Figura 4.15**). En los ciclos subsecuentes ambos materiales tienen un comportamiento prácticamente similar como se puede comparar en la **Tabla 4.8**.

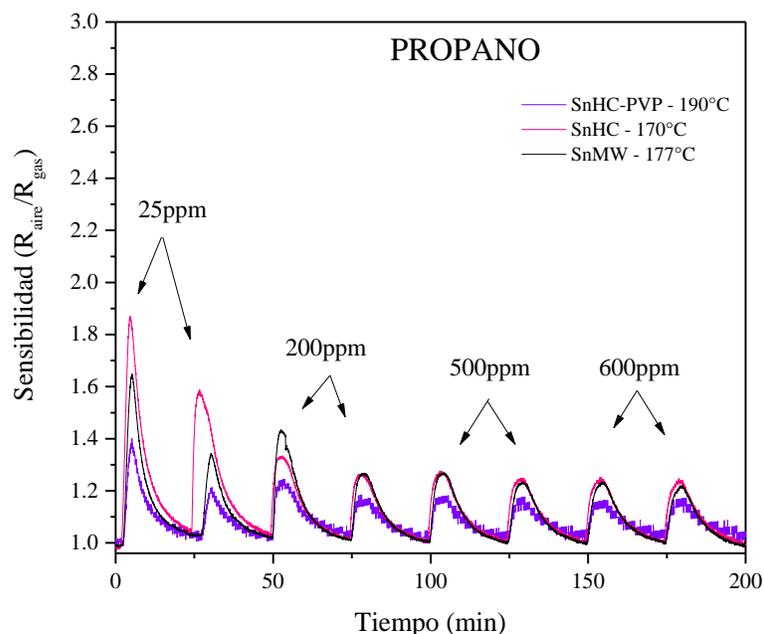


Figura 4.15. Sensibilidad de los materiales SnMW, SnHCPVP y SnHC a la exposición a propano a 25 ppm, 200 ppm, 500 ppm y 600 ppm.

Tabla 4.8. Sensibilidades Propano - Diferentes Concentraciones

<i>Muestra</i>	<i>Sensibilidad</i>			
	25 ppm	200 ppm	500 ppm	600 ppm
<i>SnHC-PVP (1)</i>	1.39	1.24	1.19	1.17
(2)	1.21	1.19	1.18	1.17
<i>SnHC (1)</i>	1.87	1.33	1.27	1.25
(2)	1.59	1.27	1.25	1.25
<i>SnMW (1)</i>	1.65	1.43	1.27	1.25
(2)	1.34	1.27	1.25	1.25

A diferencia del CO, para las pruebas con el propano, son dos los materiales que presentan una buena señal de sensibilidad, cada uno dependiendo de la concentración a la que se esté

exponiendo, tanto el SnHC como el SnMW fueron sintetizados sin PVP, pero por diferente método de síntesis. Comparando los resultados obtenidos con los reportados en la literatura:

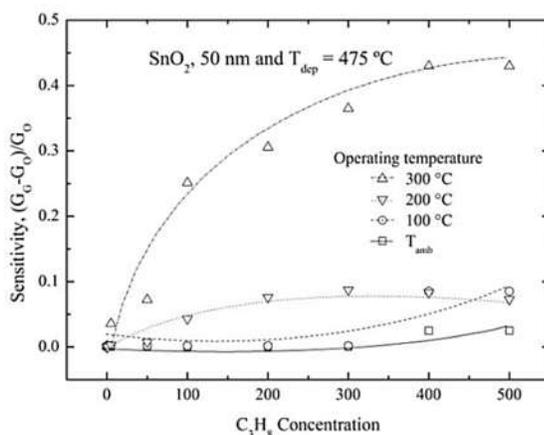


Figura 4.16. Sensibilidad como función de la concentración de propano y diferentes temperaturas de operación del SnO₂. [32].

En la **Figura 4.12** se muestran las sensibilidades para el propano de 2 a 6, en un intervalo de concentraciones 2000 a 10000 ppm. Conforme aumenta la concentración de propano aumenta la señal, mismo comportamiento se reporta en la **Figura 4.16**, sin embargo, no se presenta de la misma manera en la **Figura 4.15**, puede deberse a que la superficie no está estabilizada con las especies ionizadas de oxígeno.

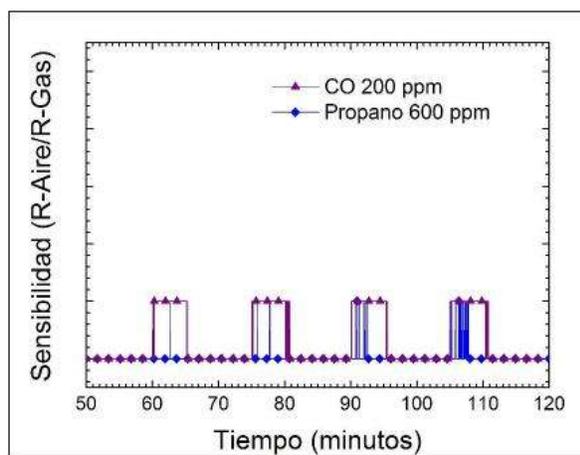


Figura 4.17. Sensibilidad del SnO₂ a 200 ppm de CO y 600 ppm de propano [29].

Comparando los resultados de la **Figura 4.17** con la respuesta obtenida en las **Figuras 4.14 y 4.15**, se puede observar que las respuestas que presentan todos los materiales de esta dos últimas figuras presentan una señal superior en la detección de propano, ya que en la **Figura 4.17** solo presenta una señal ocasional para este gas.

En la **Tabla 4.9** se muestran los valores de la resistencia eléctrica para la atmosfera de aire (a) y en vacío (v) para los materiales que se sintetizaron por el método coloidal, tanto puros como impurificados. Se puede observar que solo se obtuvo respuesta a altas temperaturas para los materiales puros. Comparando con la **Figura 4.6** para la respuesta en aire y con la **Figura 4.7** para la respuesta en vacío podemos observar que los materiales desarrollados en este proyecto presentan una mayor señal.

Tabla 4.9. Resistencia eléctrica del SnO₂ y del SnO₂ con reducción para generar Vo [29].

Muestra	Tal como se sintetizó		Con vacancias de oxígeno (<i>V_o</i>)	
	Resistencia eléctrica		Resistencia eléctrica	
	Empieza en (kΩ)	Valor a 320 °C (kΩ)	Empieza en (kΩ)	Valor a 320 °C (kΩ)
SnO ₂ v	28	641.45	NR	NR
SnO ₂ a	28	1,575.37	NR	NR
SnO ₂ :Ti v	NR	NR	NR	NR
SnO ₂ :Ti a	NR	NR	NR	NR

4.6. Espectroscopía Infrarroja (IR)

Por medio de los resultados de la espectroscopía IR y de un análisis TGA/DTA (sección 4.7), se trata de explicar la razón por la que los materiales no mostraron sensibilidad, es decir, durante la detección de CO y propano se observa que los materiales sintetizados con PVP tienen una respuesta menor, tanto para el método hidrotérmico convencional como para el método hidrotérmico asistido por microondas. Este comportamiento se atribuye al uso del PVP en el proceso de síntesis, el cual permanece adherido en alguna parte del aglomerado de las partículas en forma de esferas (SnMW-PVP) y entre las partículas alargadas (SnHC). Debido a que la diferencia más marcada está entre los materiales sintetizados por medio del método hidrotérmico asistido por microondas, se analizaron los materiales SnMW y SnMW-PVP. Los materiales

estudiados por estas técnicas se encontraban en forma de polvo, sin mezclarse con etilcelulosa ni α -terpineol.

Para el IR se analizaron tres muestras: PVP, SnMW-PVP y SnMW. De acuerdo a lo reportado, las principales bandas correspondientes al PVP en, 3434 cm^{-1} para la vibración de tensión O – H, en 2955 cm^{-1} para la vibración de tensión asimétrica de enlace C – H, en 1661 cm^{-1} la vibración de tensión C = O, en 1424 cm^{-1} para la vibración de flexión CH_2 , en 1291 y 1018 cm^{-1} para la vibración de flexión C – N [16]. Estas bandas se encuentran indicadas en la **Figura 4.18**. De la misma manera, se puede observar una banda de absorción en 671 cm^{-1} para las muestras SnMW-PVP Y SnMW que puede atribuirse a la vibración de tensión del enlace O – Sn – O [16].

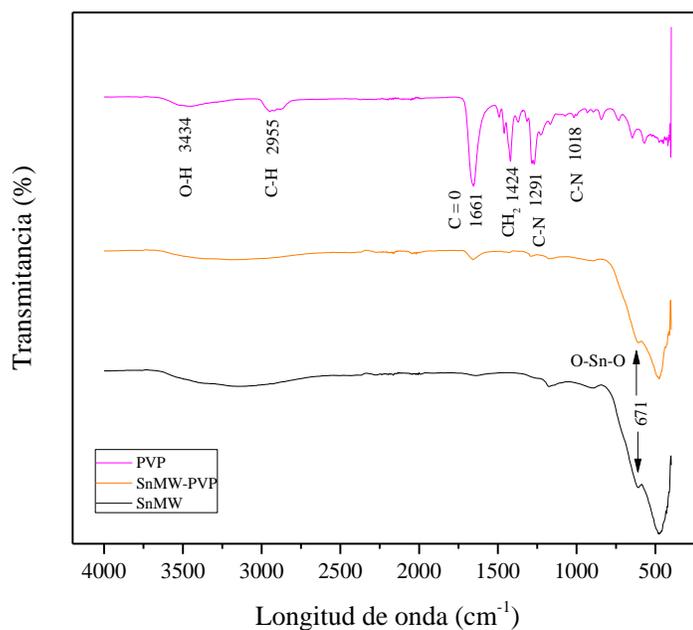


Figura 4.18. Espectroscopía infrarroja (IR) para el PVP, SnMW-PVP Y SnMW

En el SnMW-PVP se presenta una banda de absorción similar a la del PVP en la longitud de onda 1661 cm^{-1} , que es característica del PVP, lo que podría indicar que éste aún se encuentra presente en la muestra y que a pesar de los procesos de lavado y secado aún existe residuo del polímero. [33]

4.7. Análisis termogravimétrico (TGA/DTA)

En la **Figura 4.19** se muestra el análisis TGA/DTA realizado a las muestras SnMW-PVP y SnMW. La pérdida de peso del 2.28 % a los 200 °C es debido al agua adsorbida en el material. Tanto para SnMW-PVP como para SnMW se puede notar este comportamiento hasta esta temperatura [34]. Sin embargo, para el SnMW-PVP se tiene otro punto de inflexión, haciendo un análisis DSC como se muestra en la **Figura 4.20**, donde se muestra una mayor pérdida de peso de 5.5 % arriba de los 200 °C. Este comportamiento se debe a la degradación del PVP [35], donde casi todo el polímero se convierte en productos gaseosos dejando un residuo no volátil. Se ha reportado el pico característico del compuestos polimérico, en el análisis térmico diferencial, entre 200 °C a 400 °C (**Figura 4.19**) [16], el cual corresponde con el SnMW-PVP, por lo que se demuestra que en el material quedan residuos de PVP.

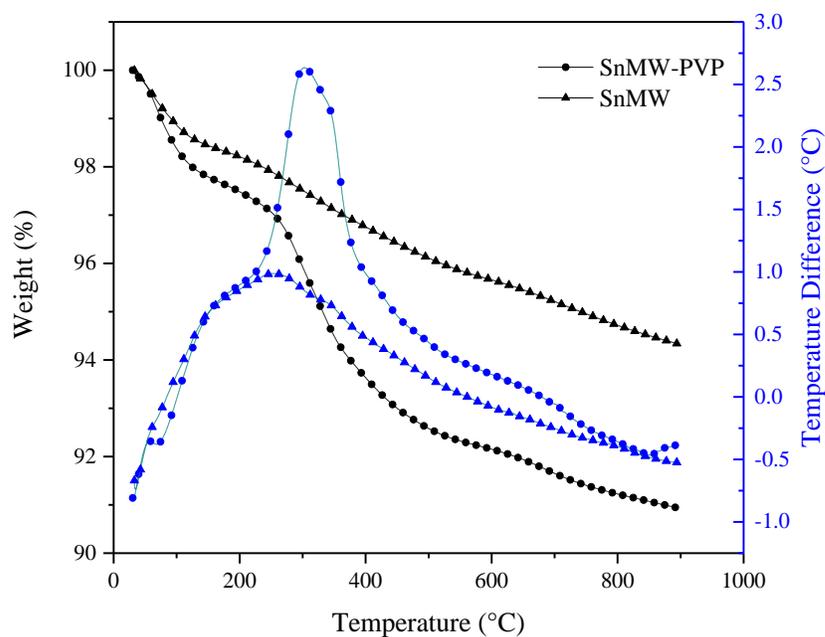


Figura 4.19. Análisis TGA/DTA para SnMWPVP y SnMW.

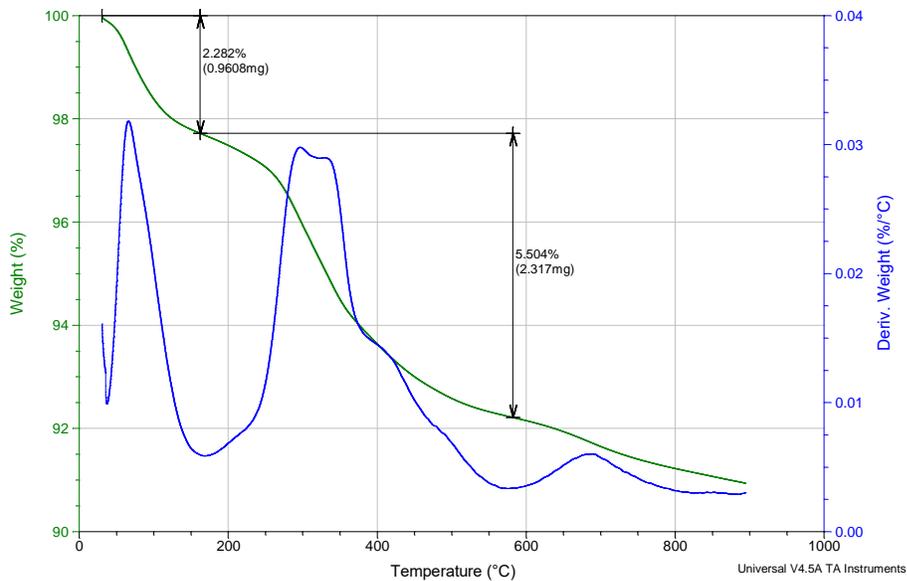


Figura 4.20. Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico para SnMW-PVP.

5. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

5.1. Conclusiones

Fue posible desarrollar sensores para detectar CO y propano en base a nanoestructuras de SnO₂ sintetizadas mediante los métodos hidrotérmico convencional y asistido por microondas. Las nanoestructuras de SnO₂ mostraron mayor sensibilidad para la detección de dichos gases comparadas con materiales similares preparados por el método por precipitación química, spray pirolisis y por el método hidrotérmico convencional utilizado anteriormente en el grupo de trabajo.

Los materiales sintetizados sin la PVP presentaron mejor sensibilidad, tanto para la detección del CO como para el propano. En la detección de CO a 10, 100 y 500 ppm, se obtuvo la mejor respuesta con el SnMW sintetizado por el método hidrotérmico asistido por microondas. Con respecto al propano, el SnHC presentó una buena capacidad de detección a 25 ppm. Sin embargo, el SnMW presenta mejor sensibilidad a 200 ppm durante las pruebas. Tanto el SnHC como el SnMW tuvieron respuesta similar en las pruebas a 500 y 600 ppm. Lo anterior se relaciona con cambios en la morfología por efecto del uso o ausencia del surfactante durante la síntesis y de acuerdo con el método de síntesis. Para el SnMW las partículas obtenidas están aglomeradas y sin picos definidos en las puntas de las varillas, lo que permite un mejor contacto intergranular, es decir, que durante la sinterización se pueden formar cuellos entre los granos lo que ayuda a los electrones dentro de la banda de conducción a cruzar de grano a grano mejorando la conducción del material. Se observó que la morfología y el tamaño de nanopartículas de SnO₂ cambia al incorporar PVP, se obtienen morfologías definidas cuando es adicionado el agente surfactante, sin embargo, la PVP no es eliminada por completo de las nanoestructuras de SnO₂ por lo que actúa como aislante, aumentando así la resistencia del material y por ende la capacidad de detección. Este comportamiento se observó con mayor intensidad en el SnMW-PVP, sintetizado por medio de microondas, que presentó una resistencia muy alta.

Los sensores desarrollados en el proyecto trabajan en un intervalo de temperatura de 170 – 190 °C, siendo una temperatura menor a las reportadas en diferentes referencias bibliográficas.

5.2. Trabajo a futuro

Disminuir la cantidad de PVP durante la síntesis asistida por microondas con la finalidad de cambiar el tamaño y morfología del SnO₂, y para evitar la mayor cantidad de residuos de éste.

Realizar un tratamiento térmico al SnO₂, antes de mezclarlo con etilcelulosa y α -terpineol, a 600 °C (dato propuesto en base a la Figura 4.18) por 2 h y así, eliminar los residuos de PVP para posteriormente, probarlos como sensor de CO y propano.

Prolongar el tiempo de tratamiento térmico de la pasta de sensibilidad de 40 min a 1 y 2 h, con la finalidad de revisar si mejora la sinterización del material. Además, realizar esta calcinación en presencia de aire para favorecer la eliminación de los compuestos orgánicos [7].

Prolongar el tiempo de recuperación del material para lograr que las señales tengan la misma intensidad.

6. BIBLIOGRAFÍA

-
- 1 **New Jersey Department of Health, 2015**, “Hoja informativa sobre Sustancias Peligrosas”, PROPANO, <https://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1594sp.pdf>, 1-6
 - 2 **NOM-010-STPS-2014**, “Agentes químicos contaminantes del ambiente laboral-Reconocimiento, evaluación y control”.
 - 3 **NOM-021-SSA1-1993** “Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al monóxido de carbono (CO). Valor permisible para la concentración de monóxido de carbono (CO) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población”
 - 4 **New Jersey Department of Health, 2015**, “Hoja informativa sobre Sustancias Peligrosas”, MONÓXIDO DE CARBONO, <https://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1594sp.pdf>, 1-6.
 - 5 **Fryxell G. E., Cao G.**, “Environmental Applications of Nanomaterials, Synthesis, Sorbents and Sensors”, segunda edición, Imperial College Press, capítulo 17, 435-457
 - 6 **Xiguang Han, Mingshang Jin, Shuifen Xie, Qin Kuang, Zhiyuan Jiang, Yaqi Jiang, Zhaoxiong Xie and Lansun Zheng 2009**, “Synthesis of Tin Dioxide Octahedral Nanoparticles with Exposed High-Energy {221} Facets and Enhanced Gas-Sensing Properties”
 - 7 **Mendes P., Moreira M., Tebcherani S., Orlandi M., Andrés J., Li M., Díaz N. Varela J., Longo E., 2012**, “SnO₂ nanocrystals synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: towards a relationship between structural and optical properties”, J Nanopart Res, 14:750
 - 8 **Wang Y., Tian J., Fei C., Lv L., Liu X., Zhao Z., Cao G., 2014**, “Microwave-Assisted Synthesis of SnO₂ Nanosheets Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells”, The Journal of Physical Chemistry, 118, 25931-25938.
 - 9 **Vázquez F.C., Paraguay F., Morales J., Antúnez W., Lardizabal D., Alonso G., Berhault G., 2016**, “Shape and size controlled growth of SnO nano-particles by efficient approach”, Superlattices and Microstructures, 90, 274-287.
 - 10 **Montenegro A., Rodríguez J.E., 2009** “Synthesising highly reactive tin oxide using Tin (II) 2-ethylhexanoate polynucleation as precursor”

-
- 11 Das S., Jayaraman V., 2014**, “SnO₂: A compressive review on structures and gas sensors”, Progress in Materials Science. 66, 112-255
- 12 Maestre D., Cremadeo A., Piqueras J., 2007**, “Crecimiento y caracterización mediante técnicas de microscopía, de nano- y micro estructuras de SnO₂ y TiO₂”
- 13 Hayes B. 2002**, “Microwave Synthesis Chemistry at the Sepped of Light”, CEM Publishing. Cap. 1, pags. 14 – 18.
- 14 Eastoe Julian, 2003**, “Advanced Surfactants and Interfaces”, University BRISTOL, Chapter 1, 3-6. http://www.chm.bris.ac.uk/eastoe/Surf_Chem/Surfactant.htm
- 15 Yunwei L., Chengcheng C., Mengying W., Weiqin L., Yijing W., Lifang J., Huatang Y., 2017**, “Excellent sodium storage performance of carbon-coated TiO₂: Assisted with electrostatic interaction of surfactants”, Journal of Power Sources, 361, 326-333
- 16 Koczur K.M., Mourdikoudis S., Polavarapu L., Skrabalak S. E., 2015**, “Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis”, Royal Society of Chemistry, 44, 17883-17905.
- 17 M. S. Mali, K. Hyungjin, S. S. Chang, S. P. Patil, H. K. Chang., 2013**, “Polyvinylpyrrolidone (PVP) assisted single-step synthesis of kesterite Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles by solvothermal process”, Phys. Status Solidi RRL 7. 12, 1050–1054.
- 18 Petrucci R.H., Herring F. G., Madura J. D., Bissonnette C., “Química General, Principios y Aplicaciones Modernas”, décima edición, PEARSON EDUCACION, S. A., capítulo 11, 512.**
- 19 Madou M. J., Morrison R. S., 1989**, “Chemical Sensing with Solid State Devices”, ACADEMIC PRESS, capítulo 3, 67-73
- 20 Nix R. M., “An Introduction to Surface Chemistry”, School of Biological & Chemical Sciences, Queen Mary, University of London.**
- 21 Somorjai G.A., Li Y., 2010**, “Introduction to surface chemistry and acatalysis”, WILEY, cap. 4, pags. 339-340.
- 22 Olvera M. de la L., Maldonado A., Asomoza R., 1999**, “Películas Delgadas de SnO₂:Ga utilizadas como sensor de oxígeno”, Superficies y Vacío, 33-36.

-
- 23 Yamazoe N., Fuchigami J., Kishikawa M., Seiyama T., 1978**, “Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂”, Surface Science, 86, 335-344.
- 24 Batzill M., Diebold U., 2005**, “The surface and materials science of tin oxide”, Progress in surface science, 79, 47-154
- 25 Watson J., Ihokura K. and Coles G. S., 1993**, “The tin dioxide gas sensor”, Measurement Science and Technology, 4, 711-719.
- 26 Hahn S. H., Bârsan N., Weimar U., Ejakou S.G., Visser J. H., Soltis R. E., 2003**, “CO sensing with SnO₂ thick film sensors: role of oxygen and water vapour” The solid Films, 436, 17-24.
- 27 Tamaki J., Nagaishi M., Teraoka Y., Miura N., Yamazoe N., 1989**, “Adsorption behavior of CO and interfering gases on SnO₂”, Surface Science, 221, 183-196.
- 28 Sharma S., Madou M., 2012**, “A new approach to gas sensing with nanotechnology” Royal Society, 370, 2448-2473.
- 29 Montes F., Álvarez C. y Paraguay-Delgado F., 2016**, “Metodología para la caracterización de las propiedades eléctricas en el sensado de gases por materiales semiconductores” Tesis de licenciatura de la UACH.
- 30 Firth J. G., Jones A. y Jones T. A., 1975**, “Solid state detectors for carbon monoxide” Ann. occup. Hyg., 18, 63-68
- 31 Bahrami B., Khodadadi A., Kazemeini M., Mortazavi Y., 2008**, “Enhanced CO sensitivity and selectivity of gold nanoparticles-doped SnO₂ sensor in presence of propane and methane”, Sensors and Actuators B: Chemical, 133, 352-356.
- 32 Gómez H., González J.L., Torres G. A., Olvera M.L., Castañeda L., 2014**, “Physical Characterization and Effect of Effective Surface Area on the Sensing Properties of Tin Dioxide Thin Solid Films in a Propane Atmosphere”, Sensors, 14, 403-415.
- 33 Hongkang W., Xuan L., Jiri T., Jian-Guo Z., Guang Y., Redek Z., Chunming N., 2016** “Synthesis of Polyvinylpyrrolidone-Stabilized Nonstoichiometric SnO₂ Nanosheets with Exposed

{101} Facets and Sn(II) Self-Doping as Anode Materials for Li-Ion Batteries”, *Electrochimica Acta*, 211, 636-643.

34 Tzu-Tsung T., Wenjea J., 2009, “Effect of polyvinylpyrrolidone on morphology and structure of In₂O₃ nanorods by hydrothermal synthesis”, *Ceramics International*, 35, 2837-2844.

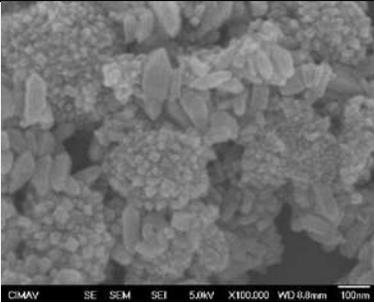
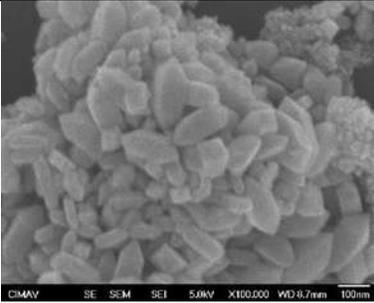
35 Jablonski A., Lang A., Vyazovkin S., 2008, “Isoconversional kinetics of degradation of polyvinylpyrrolidone used as a matrix for ammonium nitrate stabilization”, *Thermochimica Acta*, 474, 78-80.

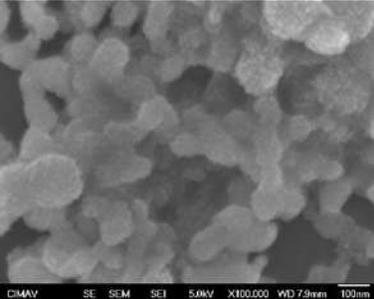
APÉNDICES
Apéndice A. Síntesis de nanoestructuras de SnO₂.

Durante la experimentación se realizaron varias pruebas hasta lograr morfologías que estuviesen lo más uniforme posible. Se variaron parámetros tales como concentración de las sales precursoras y del PVP, así como tiempos y temperatura durante los tratamientos térmicos. Los materiales fueron caracterizados por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Método Hidrotérmico Convencional.

Tabla A1. Cantidades y condiciones de síntesis de SnO₂ por el Método hidrotérmico convencional.

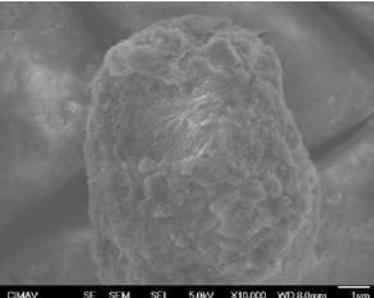
<i>No.</i>	<i>Reactivos</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo</i>	<i>SEM</i>
1	HCl (37.5%) - 1.8ml SnCl ₄ ·5H ₂ O - 1.05g PVP - 0.945g Sol. Et.-agua - 18ml	200	9 h 35 min	
2	HCl (37.5%) - 1.8ml SnCl ₄ ·5H ₂ O - 1.05g PVP - 0.945g Sol. Et.-agua - 18ml	200	14 h 25 min	

3	<p>HCl (37.5%) - 1.8ml SnCl₄ · 5H₂O - 1.05g PVP - 0.945g Sol. Et.-agua - 18ml</p>	200	5h	
---	--	-----	----	---

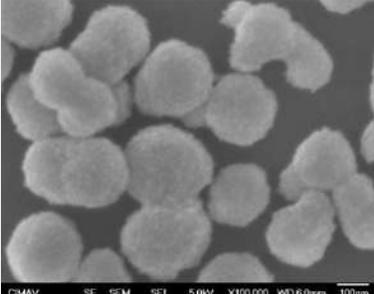
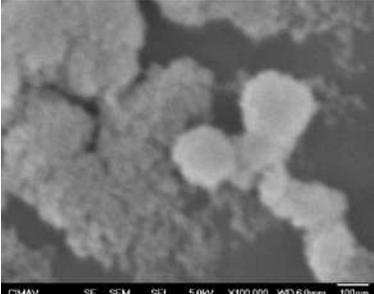
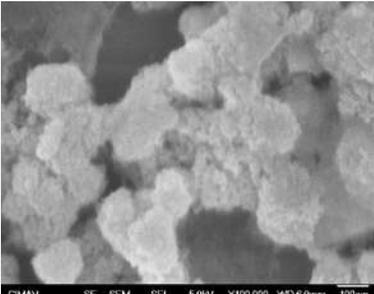
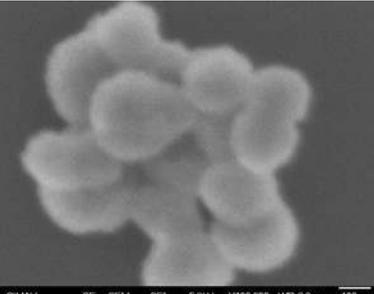
Método Hidrotérmico Asistido por Microondas.

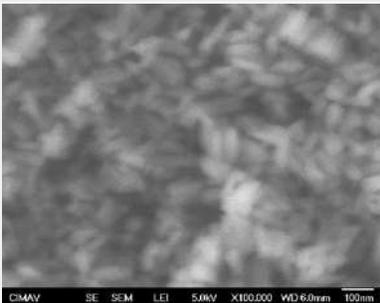
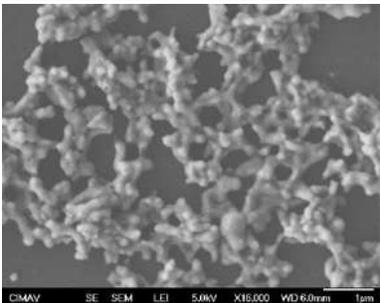
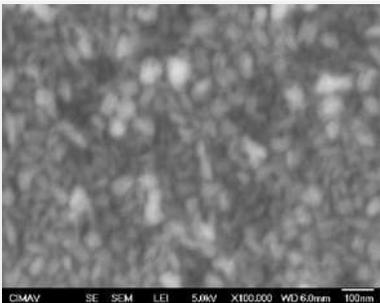
En las pruebas 13 y 15 se omitió el uso de PVP, mientras que en la prueba 14 se omitió el HCl.

Tabla A2. Cantidades y condiciones de síntesis de SnO₂ por el Método hidrotérmico convencional.

<i>No.</i>	<i>Reactivos</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo</i>	<i>SEM</i>
1	<p>HCl (37.5%) - 7.8ml SnCl₄ · 5H₂O - 4.55g PVP - 4.095g Sol. Et.-agua - 78ml</p>	160	15 min	x
2	<p>HCl (37.5%) - 3.9ml SnCl₄ · 5H₂O - 2.28g PVP - 1.56g Sol. Et.-agua - 39ml</p>	160	15 min	

3	HCl (37.5%) - 3.9ml SnCl ₄ · 5H ₂ O - 1.69g PVP - 2.048g Sol. Et.-agua - 39ml	160	15 min	x
4	HCl (37.5%) - 7.8ml SnCl ₄ · 5H ₂ O - 4.55g PVP - 4.095g Sol. Et.-agua - 78ml,	120	15 min	x
5	HCl (37.5%) - 3.9ml SnCl ₄ · 5H ₂ O - 2.28g PVP - 1.56g Sol. Et.-agua - 39ml	120	15 min	x
6	HCl (37.5%) - 3.9ml SnCl ₄ · 5H ₂ O - 1.69g PVP - 2.048g Sol. Et.-agua - 39ml	120	15 min	x
7	HCl (37.5%) - 3.9ml SnCl ₄ · 5H ₂ O - 2.28g PVP - 2.048g Sol. Et.-agua - 39ml	120	3 min	x

8	<p>HCl (37.5%) - 3.9ml SnCl₄ · 5H₂O - 2.28g PVP - 2.048g Sol. Et.-agua - 39ml</p>	100	5 min	x
9	<p>HCl (37.5%) - 3.9ml SnCl₄ · 5H₂O - 2.28g PVP - 2.048g Sol. Et.-agua - 39ml</p>	160	25 min	 <p>SEM image showing spherical particles. Metadata: CMAV SE SEM SEI 5.0kV X100,000 WD:6.0mm 100nm</p>
10	<p>HCl (37.5%) - 7.8ml SnCl₄ · 5H₂O - 4.55g PVP - 4.095g Sol. Et.-agua - 78ml</p>	160	30 min	 <p>SEM image showing irregular particles. Metadata: CMAV SE SEM SEI 5.0kV X100,000 WD:6.0mm 100nm</p>
11	<p>HCl (37.5%) - 7.8ml SnCl₄ · 5H₂O - 4.55g PVP - 3.12g Sol. Et.-agua - 78ml,</p>	160	30 min	 <p>SEM image showing irregular particles. Metadata: CMAV SE SEM SEI 5.0kV X100,000 WD:6.0mm 100nm</p>
12	<p>HCl (37.5%) - 7.8ml SnCl₄ · 5H₂O - 4.55g PVP - 3.12g Sol. Et.-agua - 78ml</p>	160	40 min	 <p>SEM image showing irregular particles. Metadata: CMAV SE SEM SEI 5.0kV X100,000 WD:6.0mm 100nm</p>

13	<p>HCl (37.5%) - 7.8ml SnCl₄ · 5H₂O - 4.55g Sol. Et.-agua - 78ml</p>	160	40 min	 <p>CIMAV SE SEM LEI 5.0kV X100,000 WD 6.0mm 100nm</p>
14	<p>SnCl₄ · 5H₂O - 4.55g PVP - 3.12g Sol. Et.-agua - 78ml</p>	160	40 min	 <p>CIMAV SE SEM LEI 5.0kV X16,000 WD 6.0mm 1µm</p>
15	<p>HCl (37.5%) - 7.8ml SnCl₄ · 5H₂O - 4.55g Sol. Et.-agua - 78ml</p>	160	40 min	 <p>CIMAV SE SEM LEI 5.0kV X100,000 WD 6.0mm 100nm</p>
16	<p>HCl (37.5%) - 7.8ml SnCl₄ · 5H₂O - 4.55g PVP - 4.095g Sol. Et.-agua - 78ml</p>	200	5 min	 <p>CIMAV SE SEM LEI 5.0kV X20,000 WD 6.0mm 100nm</p>
17	<p>HCl (37.5%) - 7.8ml SnCl₄ · 5H₂O - 4.55g PVP - 3.12g Sol. Et.-agua - 78ml</p>	200	5 min	 <p>CIMAV SE SEM LEI 5.0kV X20,000 WD 6.0mm 100nm</p>

x = Sin residuo en el vial de teflón, no hubo material para analizar.

Apéndice B. Pruebas con solventes para elaborar la pasta de sensibilidad.

Durante la experimentación se desarrolló la formulación y se determinó el tratamiento térmico adecuado para lograr la sinterización de las partículas de SnO₂. Se realizaron diversas pruebas variando el tipo y cantidad de solvente, cantidad de espesante (etilcelulosa) y la temperatura y tiempo de tratamiento térmico.

Tabla B1. Pruebas con distintos reactantes para la pasta de sensibilidad.

	<i>Material</i>	<i>Cantidad SnO₂ (mg)</i>	<i>Solvente/Espesante</i>	<i>Temperatura tratamiento térmico (°C)</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Resultado</i>
1	SnHC– PVP	80	Agua – Et. (Sol. 50% v/v) – 1 gota	100	1 h	Sin respuesta
2	SnHC– PVP	80	Etilcelulosa – 4 mg α -terpinol – 76 mg	350	1 h	Sin respuesta
3	SnHC– PVP	12.4	Solución precursora (cantidades reportadas en la Tabla A1, prueba 1) – 3 gotas	450	2 h	Sin respuesta
4	SnHC– PVP	10.9	Etanol – 1 gota	150	1 h	Sin respuesta
5	SnHC– PVP	12.5	Etanol – 2 gotas α -terpinol – 3 gotas	250	1 h	Sin respuesta
6	SnHC– PVP	12.6	α -terpinol – 1 gota	250	1 h	Sin respuesta
7	SnMW	21.8	Etilcelulosa – 1.3 mg α -terpinol – 2 gotas	620	40 min	Respuesta

Una vez que se preparaba un sensor se realizó un ciclo en aire a 280°C siguiendo las rampas de temperatura descritas en la sección 3.4, con la finalidad de observar el comportamiento del

sensor y obtener la temperatura de trabajo, sin embargo, fue hasta la prueba 7 que se logró generar respuesta durante el ciclo, como se muestra en la **Figura B1**.

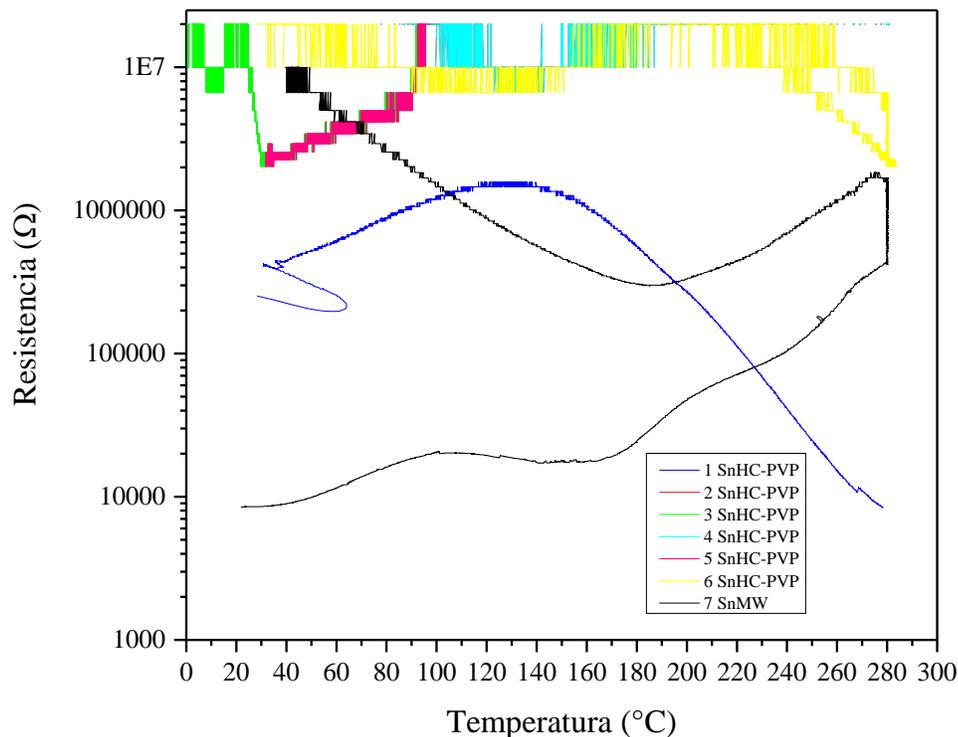


Figura B1. Respuestas de los diferentes sensores elaborados a partir de SnO₂ con diferentes condiciones de preparación.

La señal de la Prueba 1 SnHC-PVP tiene una buena respuesta para ser utilizada como sensor, sin embargo, el material no estaba bien adherido al sensor por lo que con las pruebas con aire se desgastó. Como se muestra en la **Figura B2** al momento de probar el sensor, elaborado en la prueba 1, con CO no presentó señal suficiente para ser analizada; comparada con la señal registrada en la **Figura B3** que muestra la respuesta del mismo material cuando se elaboró el sensor con las condiciones mostradas en la prueba 7 de la **Tabla B1**.

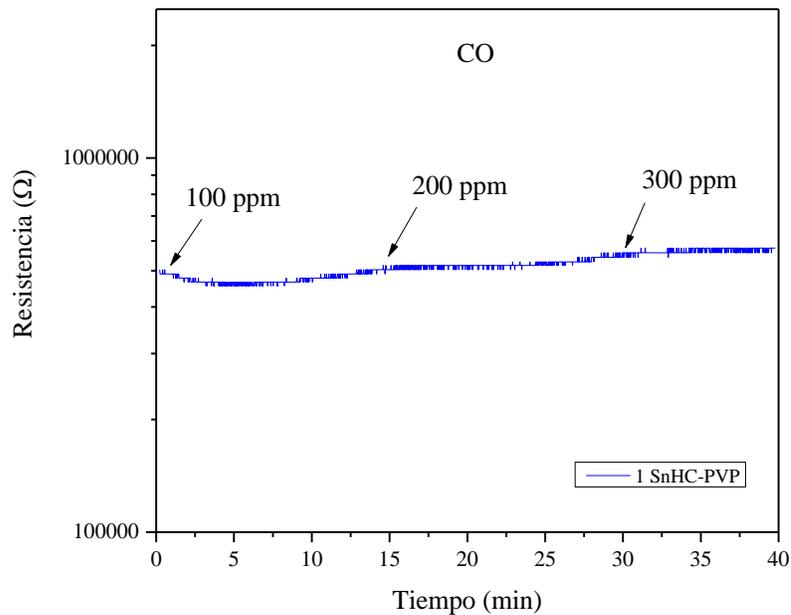


Figura B2. Comportamiento de SnHC-PVP a la exposición de CO a 100 ppm, 200 ppm y 300 ppm.

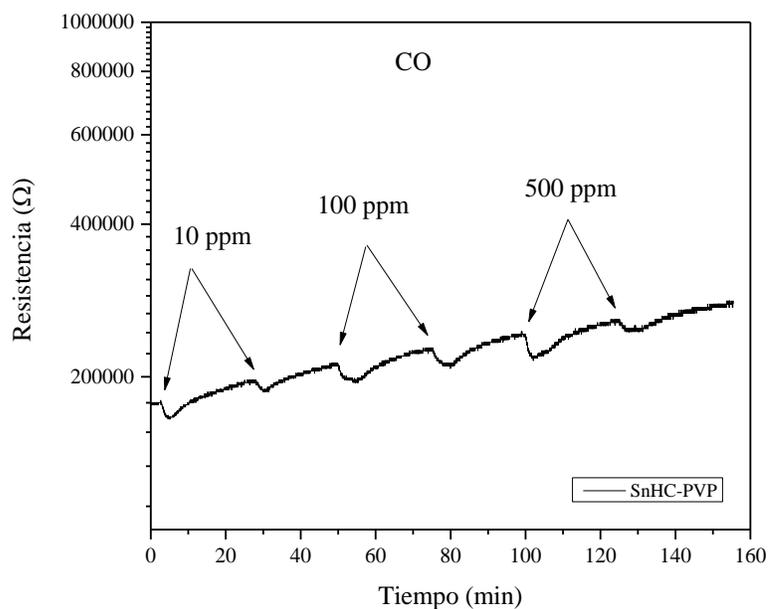


Figura B3. Comportamiento de SnHC-PVP con las condiciones de la prueba 7, reportadas en la Tabla B1.