

DIOXIDO DE ESTAÑO NANOCRISTALINO PARA SENSORES DE GASES

M. F. Bianchetti¹; I. Bracko², S. D. Skapin²,
N. E. Walsøe de Reca¹

¹ CINSO-CITEDEF (UNIDEF-MINDEF-CONICET), Juan B. de La Salle 4397, Villa Martelli (B1603ALO) Buenos Aires, Argentina, walsoe@citedef.gob.ar

²Advanced Materials Department, Jožef Stefan Institute, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

Introducción

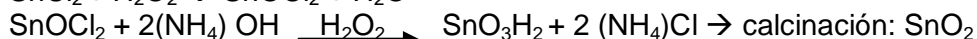
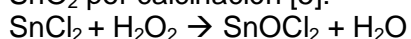
El dióxido de estaño ha sido estudiado intensamente debido a sus interesantes propiedades que varían considerablemente cuando el tamaño de grano decrece a dimensiones nanométricas. Autores de este trabajo han empleado ya este material para construir sensores resistivos de gases para detectar VOCs, CO e H₂ [1, 2]. El estudio de las propiedades estructurales y morfológicas del SnO₂ nanocristalino permite mejorar la performance de los sensores y comprender los mecanismos de sensado. El proceso de detección del gas (medido por la variación de la resistencia eléctrica superficial) es afectado por varios factores, entre ellos, la microestructura del material sensor.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la estructura y morfología del SnO₂ nanocristalino (con diferente tamaño de cristalitas) y usarlo para construir un sensor de H₂. El SnO₂ se preparó por los métodos de gelificación-combustión y de oxidación reactiva y se lo caracterizó con DRX-difracción de rayos X: identificación del material, evaluación de la estructura cristalina y medición del tamaño de cristalita (método de Scherrer); con el método BET-isotermas Brunauer-Emmer-Teller para determinar el área específica de absorción y por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para estudiar la morfología y la distribución de cristalitas.

Experimental

El SnO₂ nanocristalino se preparó por dos técnicas: gelificación-combustión (G-C) y oxidación reactiva (OR) [3, 4]. Los métodos de G-C se basan en la ignición rápida del gel formado por una sal del metal deseado y un combustible orgánico. El precursor es una solución acuosa de Sn⁰ puro, ácido nítrico (70%), ácido cítrico y (NH₄)OH (25%) preparada con una relación [Sn/combustible] de 1:6. La solución se concentra hasta un gel viscoso por calentamiento a ~(80-90)°C. La reacción entre el ión nitrato y el combustible es fuertemente exotérmica y el gran volumen de gases producido durante la combustión desintegra el gel precursor generando nanopartículas (Ø=9-15)nm. El último paso del proceso es la calcinación para eliminar impurezas de la combustión.

El método de oxidación reactiva (OR) consiste en tratar SnCl₂ con H₂O₂ y el producto resultante con (NH₄)OH en medio de H₂O₂ produciendo ácido estánnico el cual genera SnO₂ por calcinación [5]:



La fuerte oxidación con H₂O₂ produce cristalitas más pequeñas: Ø=2-9 nm.

La caracterización con DRX de los nanocristales se efectuó con un difractor Philips PW 3710 (radiación Cu K α_1 y referencia: casiterita pura) y el tamaño de cristalita se obtuvo con el método de Scherrer.

El área específica (m².g⁻¹) se obtuvo con la técnica de absorción de isotermas BET (Autoabsorb-1 Quantachrome).

La HRTEM permitió estudiar la estructura empleando los microscopios JEM-2100-JEOL y Philips PW6061 CM200, PW 6595/55.

Se construyeron sensores de hidrógeno con el SnO₂ nano y microcristalino; el primero detectó 5 ppm H₂ en air [1].

Resultados

Los resultados hallados no dependieron del método de síntesis empleado. Los datos de DRX y HRTEM para la identificación del material (estructura casiterita tetragonal tipo rutilo) y la determinación del tamaño de cristalita son coincidentes. Las medidas de BET mostraron mayor área específica para la cristalitas de menor diámetro. Por HRTEM se concluyó que, al aumentar la temperatura de calcinación (T_{calc}) se producían cambios del tamaño y forma de las cristalitas (facetado) y una disminución considerable de la densidad de defectos (aniquilación en superficies y sumideros). **Fig. 1a.** presenta partículas calcinadas a 700°C (HRTEM) con $\varnothing=(26 \pm 10)\text{nm}$. La **Fig. 1b.** corresponde a la zona aumentada del círculo de la **Fig. 1a.**

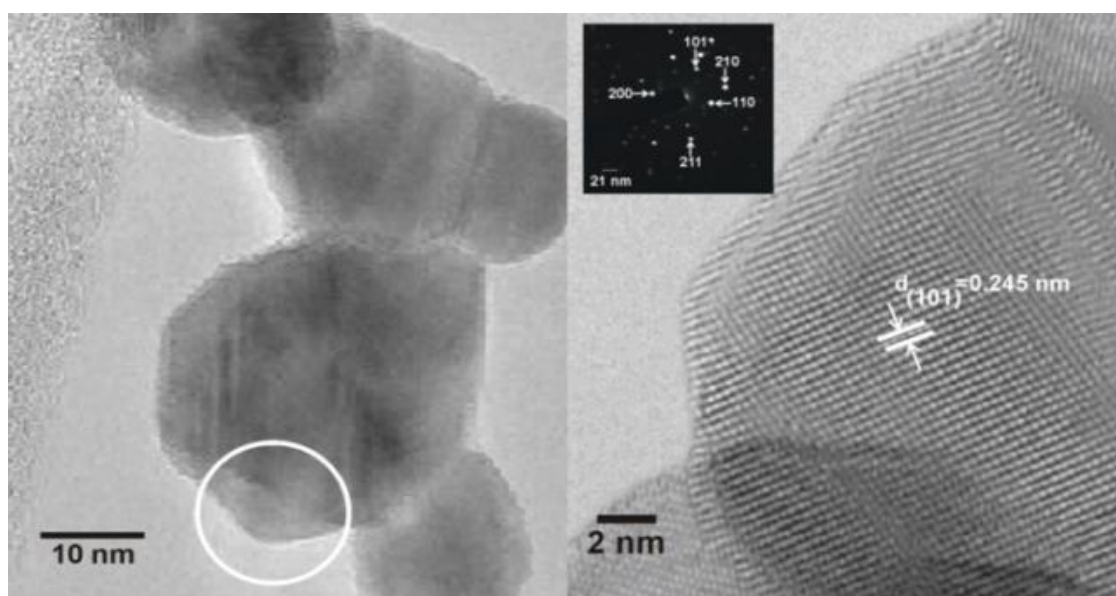


Fig. 1.a.

Fig. 1.b.

Se construyeron sensores de H₂ con SnO₂ nano y microcristalino y se midieron comparativamente la T_w y la sensibilidad (S), encontrándose que S aumentó en 30-35% y T_w disminuyó desde 350-450°C a 180-220°C. La **Fig. 2** muestra la sensibilidad en función de T_w (°C) para un sensor de nano-SnO₂. Como sustrato del sensor se reemplazó el AlSiMg tradicional por un “wafer” de (Si+N_xSi_x) en el cual se obtuvo una membrana por ataque químico con técnicas MEMS (**Figuras. 3a y 3b**). Debido a la disminución de la T_w , se diseñó un circuito de conmutación, obtenido por la técnica de “lift-off”, para medir alternativamente la resistividad y la T_w .

Conclusiones

Las nanopartículas de SnO₂ fueron preparadas por los métodos de gelificación.- combustión y por oxidación reactiva y fueron caracterizadas por DRX, técnica de absorción BET y por HRTEM y empleadas en la construcción de un sensor de H₂. La sensibilidad del sensor construido con el SnO₂ nanocristalino resultó (30-35)% mayor que la del sensor construido con SnO₂ microcristalino y la T_w del primero resultó de 180-220°C con respecto a la del sensor tradicional: $T_w \sim 350-450^\circ\text{C}$. Se detallan

modificaciones realizadas en el sensor con SnO₂ (circuito microcalefactor y sistema de medida) [2].

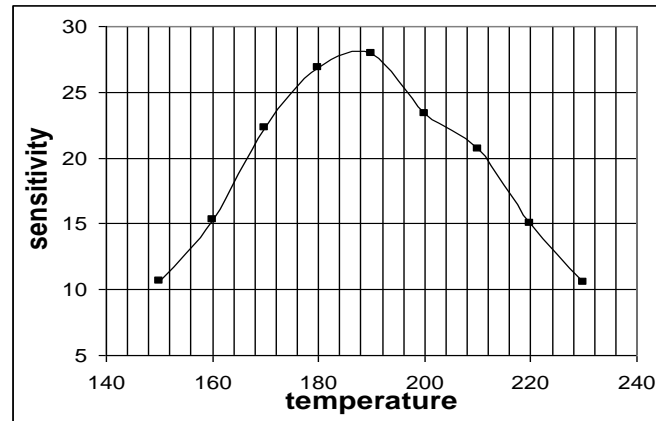


Fig. 2.

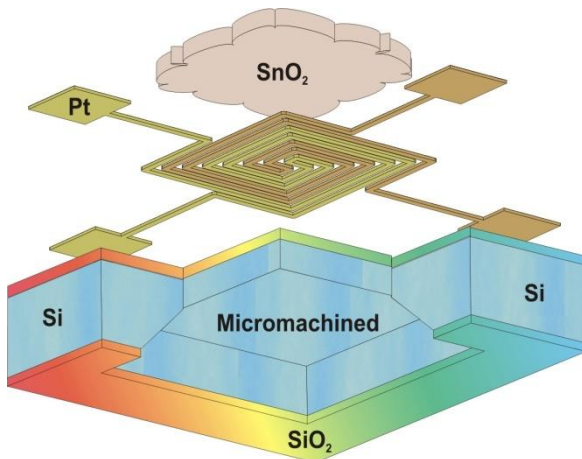


Fig.3 a.

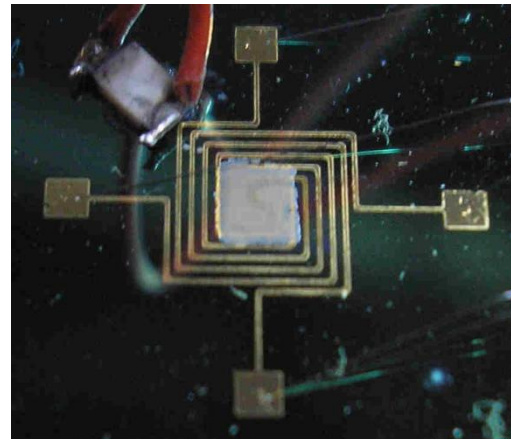


Fig. 3.b.

Referencias

- [1] M. F. Bianchetti, N. E. Walsøe de Reca. "A sensor built with nanocrystalline SnO₂ to detect hydrogen", Solicitud de Patente de la R.A. (en trámite).
- [2] L. T. Alaniz, C. L. Arrieta, M. F. Bianchetti, C. A. Gillari, J. F. Giménez, H. A. Lacomí, D. F. Valerio and N. E. Walsøe de Reca. A. R. Patente - PP-070105987 "Sensor de gas sensor con microcalefactor de contacto directo y el método de sensado", otorgada el 28/12/2007.
- [3] L. B. Fraigi, D. G. Lamas, N. E. Walsøe de Reca, "Novel method to prepare nanocrystalline SnO₂ powders by a gel-combustion method" *Nanostruct. Mater.* **11** (1999) 311.
- [4] L. B. Fraigi, D. G. Lamas, N. E. Walsøe de Reca, "Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO₂ powders", *Mater. Lett.* **47** (2001) 262.
- [5] M. F. Bianchetti, N. E. Walsøe de Reca. "A novel method to synthesize SnO₂ nanoparticles", Solicitud de Patente de la R.A. (en trámite).