

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SENSORES DE GAS NATURAL (GN) Y GAS LICUADO DE PETRÓLEO (GLP), BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE ZNO

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF NATURAL GAS (NG) AND LIQUEFIED PETROLEUM GAS (LPG) SENSORS, BASED ON ZNO NANOPARTICLES

Robert Paria S.¹, Alcides López M.^{1,2}, José Solís V.^{1,2}

¹ Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería,
Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú; y

² Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear,
Av. Canadá 1470, San Borja, Lima

RESUMEN

Se ha estudiado la influencia de la radiación gamma en una suspensión coloidal de ZnO. Un primer coloide de ZnO se preparó a partir del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y alcohol etílico, mientras que el segundo se preparó a partir del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaHO y alcohol propílico. Los coloides de ZnO, fueron irradiados a 30, 50, 75 y 100kGy. Estos coloides irradiados se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Espectroscopía UV-Vis. Se fabricaron películas de ZnO por la técnica spray-pirólisis a partir de los coloides irradiados; estas películas se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX).

Para evaluar las propiedades eléctricas, se fabricaron películas de ZnO sobre sustratos de alúmina impreso con electrodos de oro y este sistema nos sirvió como sensor de gas. El estudio de la dependencia de la conductancia con la temperatura en presencia de aire, revela que la conductividad eléctrica de los sensores varía en función a la composición cristalina, temperatura de operación y la dosis a la cual han sido irradiados los coloides. Diversos patrones de respuesta han sido hallados cuando los sensores son expuestos a Gas Natural (GN) y Gas Licuado de Petróleo (GLP), respuestas típicas de sensores semiconductores tipo n, tipo p y duales han sido encontrados.

Palabras clave: Oxido de zinc, coloide, nanopartículas, radiación gamma, sensor de gas.

ABSTRACT

We have studied the influence of gamma radiation in a colloidal suspension of ZnO. A first ZnO colloid was prepared from $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and ethyl alcohol, while the second was prepared from $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaHO and propyl alcohol. The ZnO colloids were irradiated at 30, 50, 75 and 100 kGy. These irradiated colloids were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM) and UV-Vis spectroscopy. ZnO films were produced by spray-pyrolysis technique from irradiated colloids, these films were characterized by X-ray diffraction (XRD).

To evaluate the electrical properties of ZnO films, these films were fabricated on alumina substrates with gold electrodes printed and the system served us as gas sensor. The study of the dependence of the conductance with temperature in air, shows that the electrical conductivity of the sensors varies depending on the crystalline composition, operating temperature and the dose at which colloids have been irradiated. Different response patterns were found when the sensors are exposed to Natural Gas (NG) and Liquefied Petroleum Gas (LPG), typical responses of n-type, duals and p-type semiconductor sensors have been found.

Keywords: Zinc oxide, colloid, nanoparticles, gamma radiation, gas sensor.

INTRODUCCIÓN

El ZnO tiene un amplio interés en ciencia de los materiales, debido a que tiene propiedades interesantes, es versátil, fácil de obtener y de bajo costo. Las múltiples aplicaciones del ZnO hacen que sea un material tecnológicamente importante; es usado en dispositivos de ondas acústicas superficiales, en sensores de gas, como conductor transparente, como absorbente del UV en cremas bronceadoras y recientemente en las celdas solares sensibilizadas con colorantes [1-5]. Una variedad de técnicas han sido usadas para la fabricación de películas delgadas de ZnO, tales como "sputtering" [6], spray-pirólisis [7], ablación láser [8], sol-gel [9], etc. Las propiedades del ZnO dependen mucho de la técnica de fabricación y de los parámetros de fabricación. Para preparar un coloide de óxido de zinc se tiene en cuenta los siguientes parámetros: pH de la reacción, estabilidad de los reactivos, cantidad de solvente, temperatura del medio, etc. El proceso de preparación de coloides de partículas nanocristalinas de ZnO se conoce muy bien y existe mucho trabajo sobre este tema; sin embargo casi no existe información sobre qué es lo que ocurre cuando se irradian estos coloides con radiación gamma. El trabajo básicamente se centró en el estudio de cómo afecta la radiación gamma las propiedades del ZnO. Para caracterizar la morfología y tamaño de las nanopartículas de ZnO en el coloide se usó la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y un espectrómetro UV-Vis se usó para medir la absorbancia de los coloides de ZnO. Se fabricaron películas de ZnO por la técnica de spray-pirólisis a partir de los coloides sin irradiar e irradiados, estas películas se caracterizaron por TEM, UV-Vis y difracción de rayos X. Y por último las películas de ZnO se usaron como sensores de Gas Natural (GN) y Gas Licuado de Petróleo (GLP).

MATERIALES Y MÉTODOS

Las suspensiones de partículas nanocristalinas de ZnO, se han preparado en solventes orgánicos tales como alcohol etílico o propílico.

Primer Coloide

Para la preparación del coloide en el alcohol propílico, primeramente las soluciones de NaOH y $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ son enfriados

hasta 0°C. Luego se añade lentamente 25ml de una solución de 0.02M de NaOH a una solución de 225ml de 0.001M de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ que se agita continuamente [10].

Tabla 1. Materiales usados

Alcohol propílico (Merck)
Acetato de Zinc Dihidratado (Merck)
Hidróxido de Sodio (Merck)
Agitador magnético (SPIN MASTER)
Probeta de 100ml LBT
2 Vasos PIREX
1 Bureta de 50ml

Segundo Coloide

La preparación en alcohol etílico es muy similar. En este caso, 50ml de una solución de 0.14M de $LiOH \cdot H_2O$ (preparado usando ultrasonido) fue agregado lentamente a 50ml de una solución de 0.1M de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ que se agita continuamente. Inicialmente ambas soluciones fueron enfriados a 0 °C [10].

Tabla 2. Materiales usados

Alcohol Etílico (Merck)
Acetato de Zinc Dihidratado (Merck)
Hidróxido de Litio Monohidratado (Fermont)
Agitador magnético (SPIN MASTER)
1 Probeta de 100ml LBT
2 Vasos PIREX
1 Bureta de 50ml

RESULTADOS Y DISCUSIONES

El coloide de ZnO, fue irradiado con radiación gamma a diferentes dosis: 15, 30, 50, y 100kGy. Con un espectrómetro UV-Vis se midió la absorbancia de los coloides de ZnO. En la Figura 1, se presenta la absorbancia del primer coloide, y se observa que los picos de absorción están a una misma longitud de onda, y las alturas de estos picos disminuyen a medida que aumenta la dosis de radiación, o sea la concentración del ZnO está disminuyendo; y en la Figura 2, se presenta la absorbancia del segundo coloide, y se observa el mismo fenómeno pero la altura de los picos es menor, en el mismo gráfico a 100kGy aparece un pico de absorción a 270nm y esto es una evidencia de que en el coloide aparecen nuevas especies cuando estas son irradiadas con radiación gamma.

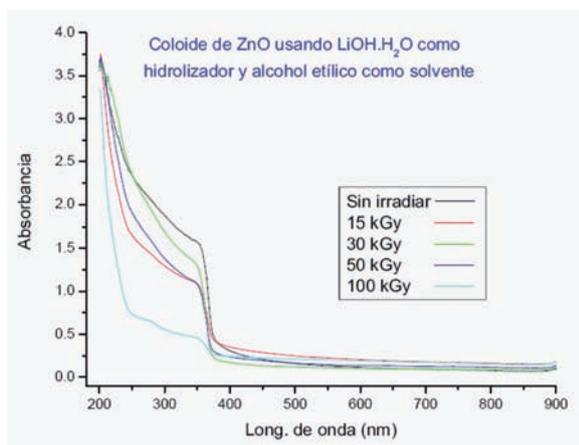


Figura 1. Absorbancia del Coloide de ZnO.

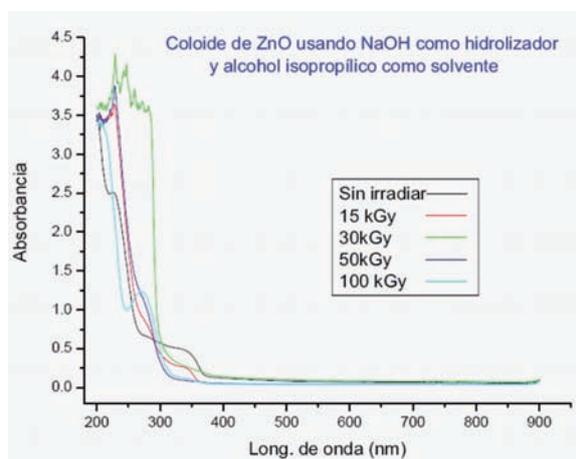


Figura 2. Absorbancia del Coloide de ZnO.

Se han obtenido películas delgadas de ZnO sobre sustratos de alúmina. En la Figura 3, se muestran los difractogramas de rayos X de las películas de ZnO a diferentes dosis. Los picos que están marcados con el signo más de color azul, pertenecen a los picos característicos de Alúmina (Al_2O_3) y picos los marcados con el signo más de color negro, pertenecen a los picos característicos de ZnO. Además, podemos observar que los picos se ensanchan un poco y esto nos demuestra que los cristales están en el orden manométrico. Casi no se aprecia cambios de estructura a medida que se incrementa la dosis.

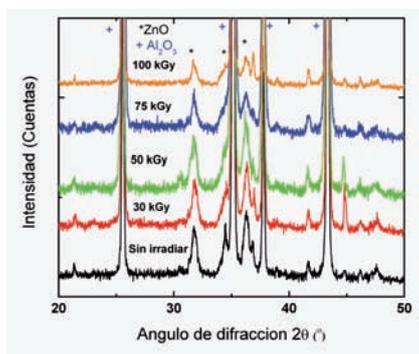


Figura 3. Patrón de Difracción de Rayos-X de las películas de ZnO.

En la Figura 4, se muestran las micrografías TEM y sus respectivos patrones de difracción de electrones de los coloides de ZnO irradiadas y sin irradiar. Estas micrografías muestran que casi todas las muestras son policristales, el tamaño de los cristales está en el orden manométrico. Casi todas las muestras tienen partículas de forma esférica, salvo la muestra obtenida a partir de un coloide irradiado a 75kGy tiene forma de rods.

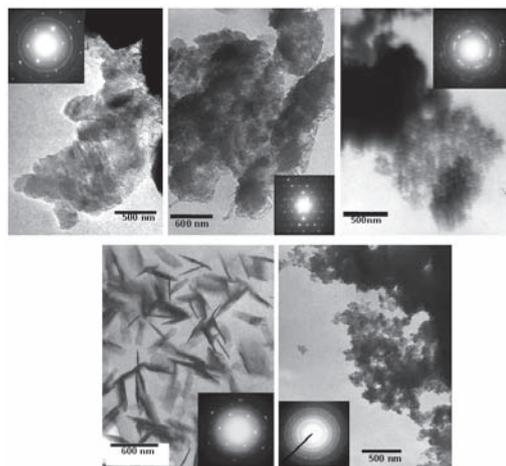


Figura 4. Micrografías TEM de las nanopartículas de ZnO sin irradiar e irradiados a 30, 50, 75 y 100kGy, respectivamente.

En la Figura 5 y 6, se muestran cómo varían las conductancias de las películas fabricadas a partir de los coloides irradiados y sin irradiar a medida que aumenta la concentración de GN y GLP respectivamente. Casi todas las películas se comportan como semiconductores tipo n, sin embargo la película de 30kGy se comporta como un semiconductor tipo p. La película de ZnO producido a partir de un coloide sin irradiar tiene mayor sensibilidad al Gas Natural (GN) y Gas Licuado de Petróleo (GLP). De las dos figuras se observa que todas las películas de ZnO son más sensibles al GLP.

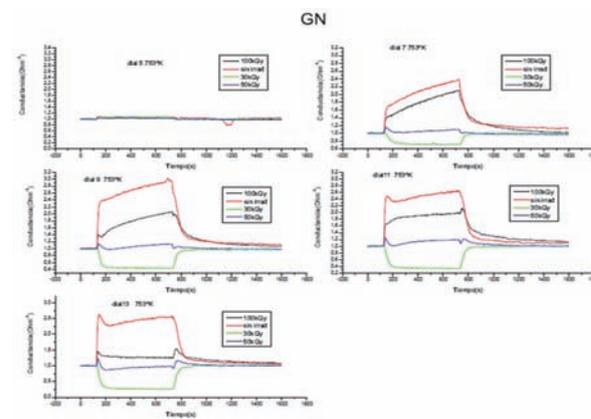


Figura 5. Conductancia de las películas de ZnO en función de la concentración de Gas Natural (GN).

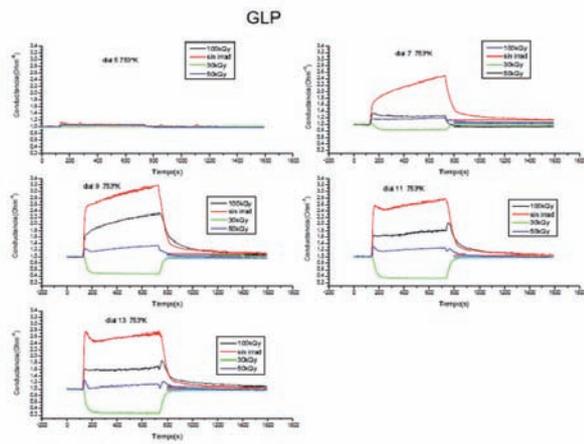


Figura 6. Conductancia de las películas de ZnO en función de la concentración del Gas Licuado de Petróleo (GLP).

CONCLUSIONES

Se han obtenido satisfactoriamente coloides de ZnO irradiados con diferentes dosis de radiación gamma.

Se han obtenido películas delgadas de ZnO usando la técnica de spray-pirólisis.

La temperatura óptima de trabajo de las películas delgadas de ZnO fue de 753K y la concentración óptima de los gases (GN y GLP) fue en el dial9.

La película de ZnO producido a partir de un sol irradiado a 30kGy, se comporta como un semiconductor tipo p.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas las personas que hicieron posible la realización de este trabajo y en forma particular al Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por habernos facilitado el local para la realización experimental de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] M.G. Ambia, M.N. Islam, M. Obaidul, Hakim, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 5169.
- [2] A.P. Roth, D.F. Williams, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 6685.
- [3] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, K.L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 394.
- [4] Z.C. Jin, I. Hamberg, C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 5117.
- [5] D.S. Boyle, K. Govender, and P. O'Brien, *Thin Solid Films* 431–432, (2003) 483.
- [6] B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 10244.
- [7] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2287.
- [8] X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, and H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2285.
- [9] S. Fujihara, A. Suzuki, and T. Kimura, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 2411.
- [10] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh and A. Meijerink, *J. Phys Chem. B*, 104 (2000) 4355.

E-mail: robertps5@yahoo.es
 robertps1@hotmail.com