

Preparación y empleo de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como sensores para la detección de propano

Preparation and application of sensors based on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles for detection of propane

Gino Picasso Escobar^{1*}; María del Rosario Sun Kou²; Lesly Lagos Araujo²; Johny Rojas Barreto¹

¹Laboratorio Investigación de Físicoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210. Rímac, Lima- Perú.

²Sección Química, Departamento de Ciencias, Pontificia Universidad Católica del Perú. Av. Universitaria 1801. Lima 32, Lima, Perú.

*gpicasso@uni.edu.pe

Fecha Recepción: 17 de diciembre de 2011

Fecha Aceptación: 28 de abril de 2012

Resumen

Se prepararon sensores basados en nanopartículas de óxido de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopados con Pd (con cargas metálicas nominales de 0,25 al 1,5% p). La caracterización de los mismos se realizó mediante las técnicas XRD, TEM y adsorción de N_2 . Los difractogramas XRD revelaron la presencia mayoritaria de la fase α -hematita en todos los sensores. La introducción del Pd como dopante no afectó la estructura cristalina de partida del óxido de Fe. A través de las microfotografías TEM se evaluó el tamaño medio de las partículas que se encontró entre 30 y 70 nm. Para la evaluación de la sensibilidad de los sensores se trabajó en un intervalo de concentraciones de propano entre 20 a 80 ppm y con temperaturas entre 242 y 377°C.

En todos los casos, la sensibilidad de los sensores aumentó en presencia de mayor concentración de propano. El sensor dopado con 0,5%p de Pd presentó la mayor sensibilidad, la cual fue relacionada con la formación de la fase α -hematita, el efecto sinérgico del Pd, la mayor magnitud de superficie específica y un tamaño adecuado de las nanopartículas.

Palabras clave: sensor de propano, nanopartículas de óxido de hierro, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Abstract

There have been prepared some sensors based on iron oxide nanoparticles ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) doped with Pd (with nominal metallic loading of 0.25 to 1.5w%). The characterization of samples was performed by XRD, TEM and adsorption of N_2 . The XRD patterns showed the majority presence of α -hematite phase in all sensors. The starting iron oxide crystalline structure has not been affected by the introduction of Pd as doping material. TEM micrographs showed the average particle size of samples ranging from 30 to 70 nm. The sensibility has been evaluated in a range of propane concentrations from 20 to 80 ppm and temperatures between 242 and 377°C.

The increasing trend of sensibility has been observed in higher concentrations of propane. The sensor doped with 0.5w% Pd presented the highest sensibility which was attributed to the formation of α -hematite phase, the synergistic effect of Pd, the large specific surface and a suitable size of the nanoparticles.

Keywords: sensor of propane, iron oxide nanoparticles, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Introducción

Uno de los materiales semiconductores más investigados en la actualidad para el diseño de sensores en fase gas es el óxido de hierro en su fase α -hematita, ya que este material posee propiedades conductoras y magnéticas, por las cuales ha recibido gran aplicación científica y tecnológica como sensor de gases [1-3], catalizador [4-5], intercambiador iónico y como material aditivo en baterías iónicas de litio [6-10]. Algunas investigaciones han mostrado que el dopaje con algunos metales nobles como Au, Pt o Pd mejora las propiedades como sensor del óxido de hierro por la influencia cooperativa del metal dopante con la α -hematita por efectos químicos y electrónicos, que se refleja en una mejora de la sensibilidad obtenida y reducción de las temperaturas de operación [11-16].

El estudio de un gran número de óxidos semiconductores incluyendo al óxido de hierro, permitió establecer que la respuesta eléctrica de estos a la presencia de trazas de gases reactivos en aire es un fenómeno común que no tiene carácter selectivo. En este sentido, nuevas ideas han sido desarrolladas para lograr la necesaria selectividad de los materiales ya existentes como por ejemplo: i) Desarrollo de nuevas tecnologías que permitan obtener materiales altamente sensibles para la detección del gas. ii) Estudio del efecto de la variación de la composición química superficial sobre el funcionamiento del sensor.

El desarrollo de materiales para la detección de gases en pequeñas concentraciones demanda sensores con alta sensibilidad, selectividad y estabilidad térmica. De acuerdo a los mecanismos estudiados en la detección de gases, un sensor químico cumple una doble función: una función receptora, que permite identificar una sustancia y una función transductora, que permite transformar esta señal química en una señal de salida medible y cuantificable. La señal física del transductor se difunde a través de la microestructura de los agregados de partículas del material sensor y se mide como resistencia del elemento cristalino [17]. Las especies de oxígeno quimisorbidas sobre el semiconductor tipo-n como la α -hematita crean cargas superficiales negativas que se convierten en centros de oxidación superficial del gas reductor. La concentración de la carga superficial depende de la longitud de Debye y del ancho de la barrera del potencial superficial. Las partículas dispersas se unen a través de las

fronteras de grano. El tamaño nanoparticulado del material sensor favorece la formación de los bordes de grano, de este modo, la transmisión de carga mejoraría sustancialmente. El problema es obtener un material nanoparticulado a base de óxidos semiconductores metálicos que posea una buena sensibilidad para detectar el gas de interés en un amplio rango de temperaturas. La elección del propano como gas modelo en los ensayos con los sensores, se ha realizado considerando la amplia difusión de este hidrocarburo en nuestro país como fuente de energía, en calentadores y cocinas de uso doméstico. Además, en la industria química es uno de los productos de partida en la síntesis del propeno. El control de la concentración de este gas en pequeña y en escala industrial es muy importante en nuestro medio desde el punto de vista ambiental y de seguridad industrial. Hoy en día existe un gran interés en usar dispositivos para mejorar el medioambiente y controlar gases tóxicos. El objetivo en este trabajo fue modificar las propiedades químicas y electrónicas de las nanopartículas de óxido de hierro mediante su dopaje con Pd, a fin de incrementar la sensibilidad del material para detectar el gas propano a diferentes concentraciones y temperaturas de operación.

Metodología

El método usado para la preparación de los sensores fue el de co-precipitación a partir de soluciones 0,1M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (MERCK, PF=404,00g/mol) y 0,5M PdCl_2 (59% Pd, MERCK). La solución mixta de las sales metálicas fue agregada a razón de 0,5ml/min a la solución 0,3M de Na_2CO_3 (anhydrous, RIEDEL-HAEN, PF=105,99g/mol) a la temperatura de 80°C, la cual contenía como surfactante al polietilenglicol 2mg/ml de Na_2CO_3 [11]. La mezcla obtenida fue sometida a un envejecimiento por 12h. Luego, el precipitado fue lavado y secado a 80°C por 1h. Una vez obtenido el polvo, se calcinó a la temperatura de 400°C por 1h con una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Se han preparado muestras de α - Fe_2O_3 como sensores, con diferentes contenidos de Pd como material dopante con cargas entre 0,25 al 1,5%p. En estas condiciones se obtuvieron las nanopartículas con las características estructurales de cristalinidad en la fase α -hematita [12]. Adicionalmente, el tratamiento térmico aplicado permitió estabilizar el material, evitando cambios en la respuesta

de los sensores a las condiciones de operación, y se logró obtener una buena reproducibilidad a temperaturas elevadas. Se han preparado 8 muestras de nanopartículas de óxido de Fe puro y dopados con Pd con el propósito de estudiar su efecto en la estructura, superficie específica y en su aplicación como sensor en contacto con diferentes concentraciones de propano. Para realizar los ensayos como sensor, las nanopartículas fueron depositadas sobre un

soporte de alúmina (dimensiones 9 x 6mm), acoplado con electrodos de Au (para la medición de la conductancia) y una resistencia de Pt (usado como calentador térmico) que fueron suministrados por el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Lima (Figura 1). Los soportes, antes de su uso se limpiaron con agua destilada, luego con acetona y finalmente se secaron al ambiente.

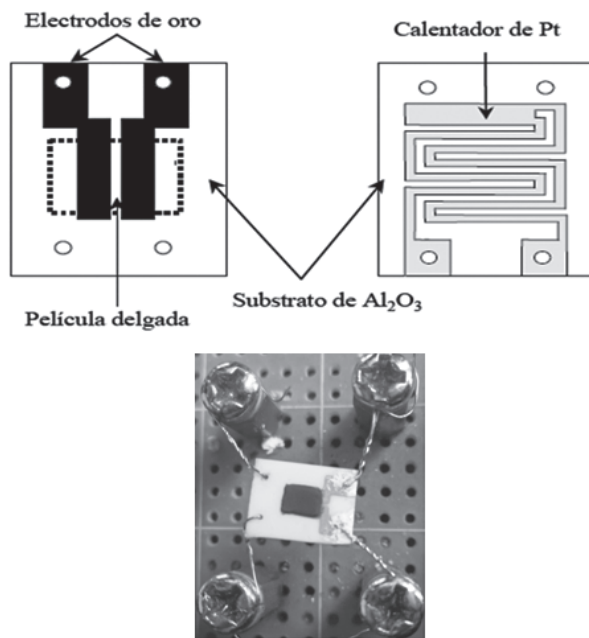


Figura 1. Detalle del soporte de alúmina (arriba) y del material sensor sobre el soporte.

La incorporación de las nanopartículas sobre los soportes de alúmina se realizó mediante impregnación con ayuda de un ligante (polivinilo formal). Este ligante se preparó mezclando 25% en peso de polivinilo formal con 0,5mL de 1,2-dicloroetano y se agitó durante 1,5h utilizando un agitador magnético, hasta obtener una solución viscosa. Luego, se introdujo las nanopartículas, de óxido de hierro en la mezcla hasta obtener una pasta viscosa la cual fue homogenizada mediante una dispersión constante utilizando una bomba de ultrasonido. La pasta obtenida de color marrón fue depositada sobre los electrodos de oro en el soporte de alúmina (Figura 1). Una vez aplicada la pasta, se dejó secar al ambiente y luego se calcinó a una temperatura de 300°C durante 8h. La temperatura y tiempo de tratamiento fueron determinados por los autores en un trabajo previo [18]. En la Tabla 1 se enlista los sensores basados

en óxido de Fe sin dopar y dopados con Pd. La caracterización de las nanopartículas antes de su incorporación al soporte, se realizó mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y adsorción-desorción de N₂ (método BET). El equipo utilizado para la identificación cristalográfica de las muestras por XRD fue un difractómetro RIGAKU Modelo Miniflex, con tubo de cobre y filtro de níquel, con 30kV y 15mA. Para el análisis TEM se utilizó un microscopio electrónico de transmisión modelo Philips EM 300G de 80keV, ubicado en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, el cual tiene un límite de resolución de aproximadamente 2nm y puede detectar nanopartículas en el rango de 5 a 50nm.

Tabla 1. Lista de los sensores a base de nanopartículas de óxido de Fe puro y dopados con Pd.

| Nº | Muestra | Carga metálica (%p de Pd) | Tratamiento térmico | Superficie BET (m ² /g) |
|----|---|---------------------------|---------------------|------------------------------------|
| 1 | Fe ₂ O ₃ -nc | - | no calcinada | 95 |
| 2 | Fe ₂ O ₃ - c | - | calcinada | 88 |
| 3 | Fe ₂ O ₃ -0,25%Pd | 0,25 | calcinada | 162 |
| 4 | Fe ₂ O ₃ -0,4%Pd | 0,4 | calcinada | 205 |
| 5 | Fe ₂ O ₃ -0,5%Pd | 0,5 | calcinada | 218 |
| 6 | Fe ₂ O ₃ -0,75%Pd | 0,75 | calcinada | 233 |
| 7 | Fe ₂ O ₃ -1,0%Pd | 1,0 | calcinada | 103 |
| 8 | Fe ₂ O ₃ -1,5%Pd | 1,5 | calcinada | 75 |

Para el análisis textural de las muestras se ha utilizado un equipo Micromeritics modelo GEMINI VII- serie t. Las isothermas de adsorción (representación del volumen de N₂ adsorbido por cm³-STP por gramo de muestra frente a la presión relativa, P/P₀), se han obtenido a la temperatura del nitrógeno líquido (77K) en un sistema de alto vacío. El pretratamiento de desgasificación se realizó a 200°C por 12h. Este pretratamiento tiene como objeto limpiar la superficie del adsorbente eliminando el agua fisiorbida y las sustancias retenidas inicialmente en la superficie de la muestra.

Posteriormente, se llevó a cabo la evaluación de la sensibilidad de los sensores para la detección de propano en fase gas, en un equipo especialmente diseñado para tal fin.

Para la evaluación de la sensibilidad de los sensores para la detección de gases se utilizó gas propano estándar (AIRGAS, 101,2ppm) y aire comprimido como diluyente, para obtener la mezcla gaseosa seleccionada en cada ensayo, en un intervalo de concentraciones entre 20 a 80 ppm. Las temperaturas de operación estuvieron entre 242 y 377°C. Los valores de sensibilidad fueron medidos como G_{gas}/G₀, donde G_{gas} es la conductancia en presencia del gas propano mezclado con aire y G₀ es la conductancia del aire.

Resultados y Discusión

Los difractogramas XRD revelaron la presencia mayoritaria de la fase α-hematita en todos los sensores basados en nanopartículas de óxido de Fe. La introducción del Pd como dopante no afectó la estructura cristalina del óxido de Fe de partida, dado que los difractogramas de la muestra Fe₂O₃ sin dopar son semejantes con las correspondientes a las muestras dopadas con 0,25; 0,5; 1,0 y 1,5%p de Pd (Figura 2). La temperatura de calcinación (400°C) fue suficiente para la formación de la fase

α-hematita en todos los sensores sintetizados (Figura 2).

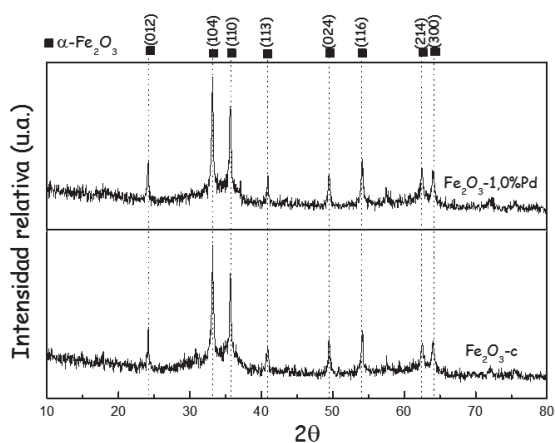


Figura 2. Efecto del dopante Pd en los difractogramas de las muestras basadas en nanopartículas de óxido de Fe. Muestra Fe₂O₃ -1,0%p de Pd calcinada (arriba). Muestra Fe₂O₃- c (abajo).

La Figura 3a corresponde a la microfotografía TEM de la muestra de Fe₂O₃ sin dopar calcinada a 400°C. El tamaño medio de partícula obtenido según esta técnica fue de aproximadamente 30nm, que se corresponden con la escala obtenida en otro trabajo realizado Wang Yan *et al.* [12]. Se observa también que el patrón de difracción electrónica (ubicado en el extremo izquierdo superior de la figura), presenta una buena definición de los anillos del patrón cuando crecen los granos cristalinos.

En la Figura 3b se aprecia la microfotografía de Fe₂O₃ dopada con 0,5%p de Pd. En este caso las partículas formadas fueron más grandes y uniformes en tamaño (aproximadamente 70nm). Esto posiblemente se deba a la poca volatilidad del PdCl₂ que favoreció la formación de mayores aglomeraciones.

Con relación a la caracterización textural, todas las muestras presentaron una isoterma tipo IV

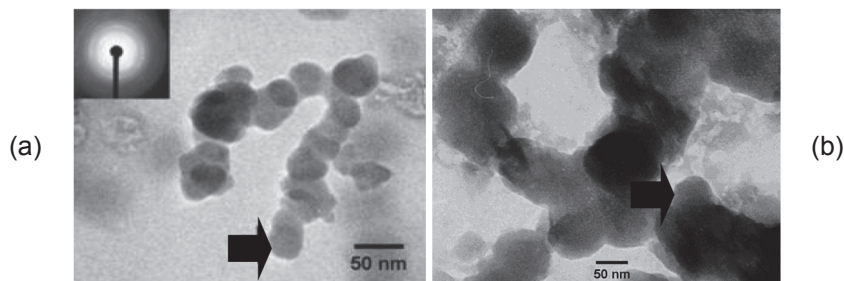


Figura 3. a: Microfotografía TEM de las nanopartículas de Fe_2O_3 -c sin dopar calcinadas a $400^\circ C$.
 b: Microfotografía TEM de la muestra de Fe_2O_3 0,5%p de Pd dopada con cloruro de paladio.

según la clasificación de la IUPAC, característica de materiales mesoporosos. Como se muestra en la Tabla 1, el valor de la superficie se incrementa al aumentar la cantidad de material dopante, de 95 para la muestra Fe_2O_3 -nc hasta valores de 162 y $233 m^2/g$, para las muestras dopadas con 0,25 y 0,75%p de Pd, respectivamente. Los valores del área superficial se incrementan alcanzando un máximo ($233 m^2/g$) para luego disminuir en los sensores con mayor contenido de Pd, como se observa para las muestras dopadas con 1 y 1,5%p con valores de superficie de 133 y $75 m^2/g$, respectivamente (Figura 4).

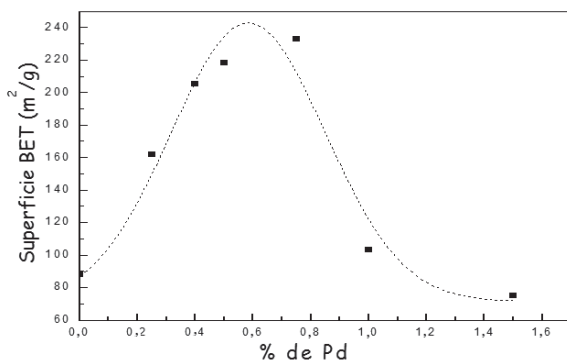


Figura 4. Influencia de la cantidad de material dopante (Pd) en los sensores de hematita sobre la superficie específica.

En la evaluación de los sensores para detectar propano, todas las muestras dopadas con Pd mostraron mayor sensibilidad que la muestra de óxido de Fe (sin dopar) indicando el efecto cooperativo del Pd para la promoción de la sensibilidad del sensor para la detección de propano. En todos los casos, la sensibilidad de los sensores aumentó en presencia de mayor concentración de propano (Figura 5). El sensor dopado con 0,5%p de Pd presentó siempre la mayor sensibilidad, la cual fue relacionada con la formación estructural de la fase α -hematita, el tamaño de la nanopartícula, la alta superficie específica y la buena estabilidad térmica obtenida (Figura 6). También se observó que la señal de respuesta de los sensores se incrementó con el aumento de la temperatura. Este comportamiento indicaría una mejora de la conductividad eléctrica por efecto del aumento del movimiento térmico de las especies adsorbidas. El aumento de temperatura promueve la sinterización de las partículas y por tanto disminuye las fronteras de grano, por lo que esto parece favorecer la capacidad receptora del sensor, generalmente hasta un valor de temperatura óptima de máxima sensibilidad, luego de la cual disminuye debido probablemente a la disminución de la adsorción exotérmica del propano sobre la superficie del sensor [12] (Figura 7).

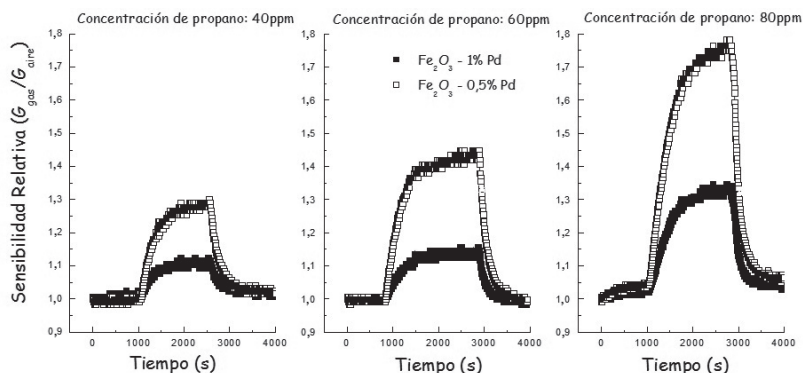


Figura 5. Comparación de la sensibilidad de los sensores basados en óxido de Fe dopados con 0,5 y 1,0%p de Pd a las concentraciones de 40, 60 y 80ppm de propano a la temperatura de $360^\circ C$.

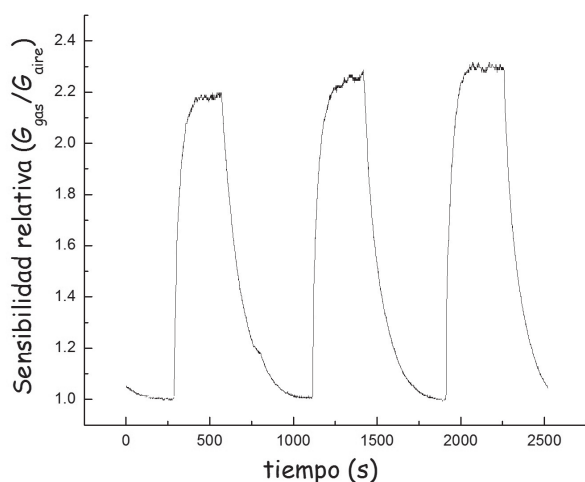


Figura 6. Estabilidad térmica del sensor basado en óxido de Fe dopado con 0,5%p de Pd a 250 °C y 90ppm de propano.

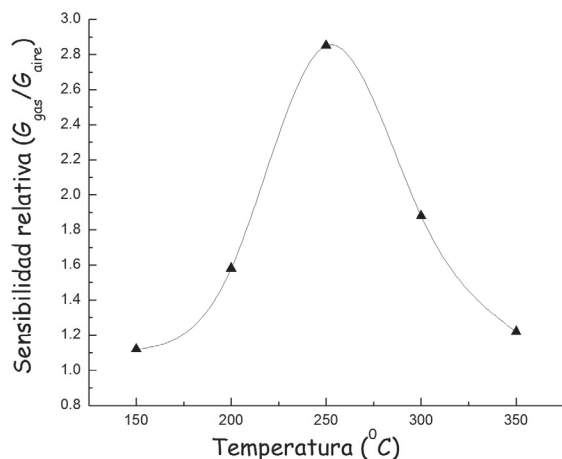


Figura 7. Sensibilidad del sensor basado en óxido de Fe dopado con 0,5%p de Pd en función de la temperatura.

Conclusiones

Se ha logrado sintetizar adecuadamente sensores basados en nanopartículas de Pd/ α -Fe₂O₃ mediante el método de coprecipitación química para la detección de propano, que se ha verificado mediante ensayos de sensibilidad en un rango de concentraciones de 40 a 80ppm a la temperatura de 360°C.

La sensibilidad aumentó favorablemente para todos los sensores dopados con Pd respecto a su contraparte sin dopar demostrando el efecto cooperante del Pd para incrementar la cantidad de oxígeno adsorbido sobre la superficie de las nanopartículas, incrementando la conductancia del material sensor.

El sensor Fe₂O₃-0,5%p de Pd presentó la más alta sensibilidad para detectar propano, lo cual fue relacionado con la formación de la fase α -hematita, el efecto sinérgico del Pd, la mayor magnitud de superficie específica (S_{BET} =233m²/g) y un tamaño adecuado de nanopartícula medido por la técnica TEM.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONCYTEC (Proyecto PROCYT N° 310-2009), a la Dirección de Gestión de la Investigación-PUCP (Proyecto DGI-2010-0003) y al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI por el apoyo logístico y la ayuda financiera otorgada a este trabajo.

Referencias

- [1] Sorescu M, Diamandescu L, Tomescu A, Krupa S. Synthesis and sensing properties of zirconium-doped hematite nanoparticles. *Phys. B.* 2009;404(16):2159-65.
- [2] Huang J, Yang M, Gu C, Zhai M, Sun Y, Liu J. Hematite solid and hollow spindles: Selective synthesis and application in gas sensor and photocatalysis. *Mater. Res. Bull.* 2011;46(8):1211-8.
- [3] Tulliani JM, Baroni C, Lopez C, Dessemond L. New NO_x sensors based on hematite doped with alkaline and alkaline-earth elements. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011;31(3):2357-64.
- [4] Picasso Escobar G, Quintilla Beroy A, Pina Iritia MP, Herguido Huerta J. Kinetic study of the combustion of methyl-ethyl ketone over α -hematite catalyst. *Chem. Eng. J.* 2004;102(2):107-17.
- [5] Oliveira Luiz CA, Zaera F, Lee I, Lima DQ, Ramalho Teodorico C, Silva Adilson C, *et al.* Nb-doped hematites for decomposition of isopropanol: Evidence of surface reactivity by in situ CO adsorption. *Appl. Catal., A.* 2009;368(1-2):17-21.
- [6] Su D, Kim HS, Kim WS, Wang G. Synthesis of tuneable porous hematites (α -Fe₂O₃) for gas sensing and lithium storage in lithium ion batteries. *Microporous Mesoporous Mater.* 2011;149(1):36-45.
- [7] Yao X, Tang Ch, Yuan G, Cui P, Xu X, Liu Z. Porous hematite (α -Fe₂O₃) nanorods as an anode material with enhanced rate capability in lithium-ion batteries. *Electrochem.*

- Commun.2011;13(12):1439-42.
- [8] Han Y, Wang Y, Li L, Wang Y, Jiao L, Yuan H, *et al.* Preparation and electrochemical performance of flower-like hematite for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta.* 2011;56(9):3175-81.
- [9] Chun L, Wu X, Lou X, Zhang Y. Hematite nanoflakes as anode electrode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta.* 2010;55(9):3089-92.
- [10] Kim HS, Piao Y, Kang SH, Hyeon T, Sung YE. Uniform hematite nanocapsules based on an anode material for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.* 2010;12(3):382-5.
- [11] Jiang XC, Yu AB. Synthesis of Pd/ α -Fe₂O₃ nanocomposites for catalytic CO oxidation. *J. Mater. Process. Technol.* 2009;209(9):4558-62.
- [12] Wang Y, Wang Y, Cao J, Kong F, Xia H, Zhang J, *et al.* Low-temperature H₂S sensors based on Ag-doped α -Fe₂O₃ nanoparticles. *Sens. Actuators, B.* 2008;131(1):183-9.
- [13] Wang Y, Kong F, Zhu B, Wang S, Wu S, Huang W. Synthesis and characterization of Pd-doped α -Fe₂O₃. H₂S sensor with low power consumption. *Mater. Sci. Eng., B.* 2007;140(1-2):98-102.
- [14] Wang Y, Wang S, Zhao Y, Zhu B, Kong F, Wang D, *et al.* H₂S sensing characteristics of Pt-doped α -Fe₂O₃ thick film sensors. *Sens. Actuators, B.* 2007;125(1):79-84.
- [15] Neri G, Bonavita A, Ipsale S, Rizzo G, Baratto C, Faglia G, *et al.* Pd- and Ca-doped iron oxide for ethanol vapor sensing. *Mater. Sci. Eng., B.* 2007;139(1):41-7.
- [16] Seino S, Kinoshita T, Otome Y, Nakagawa T, Okitsu K, Mizukoshi Y, *et al.* Gamma-ray synthesis of magnetic nanocarrier composed of gold and magnetic iron oxide. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005;293(1):144-50.
- [17] Noboru Y. New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sens. Actuators, B.* 1991;5:7-19.
- [18] Picasso G, Sun Kou MR, Aguilar Y, López A, Arruebo M. Sensores basados en óxido de Fe dopados con Ag para la detección de sulfuro de hidrógeno. *Rev. Soc. Quím. Perú.* 2010;76(3):199-217.