

# Preparación de Sensores Basados en Nanopartículas de Óxidos de *Fe* Dopados con *Pd* para la Detección de Propano

Gino Picasso,<sup>†</sup> María del Rosario Sun Kou y Johny Rojas  
*Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería;*  
<sup>†</sup>*gpicasso@uni.edu.pe*

Recibido el 18 de junio de 2010; aceptado el 1 de julio de 2010

En este trabajo se han preparado sensores basados en nanopartículas de  $\alpha - Fe_2O_3$  puros y dopados con *Pd* (de 0,25 a 1,5 wt% respecto al óxido) mediante el método de coprecipitación. Los sensores se han caracterizado mediante las técnicas de difracción de rayos *X* (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía de luz blanca y se han aplicado para la detección de propano en fase gas. Los difractogramas XRD revelaron la presencia mayoritaria de la fase  $\alpha$ -hematita en todos los sensores. La introducción del *Pd* como dopante no ha afectado la estructura cristalina matriz del óxido de *Fe* de partida y el diámetro medio de grano obtenido por esta técnica fue de 30 nm. Mediante las micrografías TEM, se ha evaluado el tamaño medio de las partículas que se encuentra entre 30 y 50 nm con presencia de aglomeraciones de diversos tamaños. Luego del tratamiento térmico final, las micrografías de luz blanca evidenciaron la topografía superficial de las nanopartículas de óxido de *Fe* depositadas sobre los soportes de alúmina mediante el material ligante (formvar disuelto en dicloroetano) y los sensores presentaron una porosidad y textura adecuada para el contacto gas-sólido. Para los ensayos con los sensores preparados se utilizó gas propano estándar (AIRGAS, 101, 2 ppm). En calidad de diluyente se utilizó aire comprimido para obtener las mezclas gaseosas seleccionadas en un intervalo de concentraciones de 30 a 90 ppm. Las temperaturas de operación de los sensores fueron entre 150 y 250 °C. La sensibilidad de los sensores fue medida como  $G_{gas}/G_0$ , donde  $G_{gas}$  es la conductancia en presencia del gas propano mezclado con aire y  $G_0$  es la conductancia en presencia de aire. Las sensibilidades fueron más altas en los sensores con presencia de material dopante que en su ausencia. Los sensores evolucionaron favorablemente en presencia de mayor concentración de propano. Los sensores con 0,5% *Pd* a 25 °C presentaron las mayores sensibilidades, que se ha relacionado con la formación estructural de la fase  $\alpha$ -hematita y estabilidad térmica obtenida.

**Palabras Claves:** Sensores de gas, óxido de *Fe* ( $\alpha$ -hematita), dopaje con *Pd*.

In this work, sensors based on undoped  $\alpha - Fe_2O_3$  and doped with *Pd* (from 0,25 to 1,5 wt% referred to oxide) prepared by coprecipitation method have been prepared. Sensors have been characterized by X-ray diffraction technique (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and optical microscopy and have been applied to detection of propane in gas phase. XRD patterns of all samples showed typical peaks of  $\alpha$ -hematite. The  $\alpha$ -hematite crystal structure of starting material has not been affected by introduction of doping *Pd* and mean particle size of crystallite was 30 nm. Mean particle size of particles evaluated by TEM was between 30 and 50 nm with presence of agglomerations of different sizes. After final thermal treatment, the optical micrographs depicted superficial topography of nanoparticles of *Fe* oxide dispersed over alumina by binding paste (formvar solved in dichloroethane) and the sensors presented suitable porosity and texture for gas-solid contact. For experimental tests, standard propane gas (AIRGAS, 101, 2 ppm) has been applied. As gas solvent, air compressed has been used in order to obtain all the binary systems with concentrations ranging from 30 to 90 ppm. The operation temperatures of sensors were between 150 and 250 °C. The sensibility of sensors was evaluated as  $G_{gas}/G_0$ , where  $G_{gas}$  is the conductance in the presence of mixed propane-air test gas and  $G_0$  is the conductance in the presence of pure air. The sensibilites were higher in samples doped with *Pd* than their undoped counterparts. The sensors showed higher performances with increasing concentrations of propane. Samples doped with 0,5% *Pd* presented higher sensibility at 25 °C and this behavior was attributable to the presence of  $\alpha$ -hematite morphology and higher thermal stability of sensor.

**Keywords:** Gas sensors,  $\alpha - Fe_2O_3$ , *Pd* as doped material.

## 1. 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  $\alpha$ -hematita, ya que este material posee propiedades conductoras y magnéticas, por las cuales ha recibido gran aplicación científica y tecnológica como catalizador, intercambiador iónico y como material aditivo en baterías iónicas de litio [1-3].

Adicionalmente, el óxido de *Fe* es un material semiconductor tipo-n de bajo costo y presenta gran capacidad

de detección de gases como metano, hidrógeno, amoníaco [4], etanol [5] y sulfuro de hidrogeno [6-8]. Su aplicación como sensor de gas en estado sólido es reciente [9]. Las condiciones de trabajo en las que opera el óxido como por ejemplo, las altas temperaturas de operación y su baja sensibilidad, han limitado su uso comercial como sensor.

Últimamente, algunas investigaciones han mostrado que el dopaje con algunos metales nobles como *Au*, *Pt*, *Pd* mejora las propiedades sensoras del óxido de *Fe* por la influencia cooperativa del metal dopante con la  $\alpha$ -hematita por efectos químicos y electrónicos (ello se refle-

ja en una mejora de la sensibilidad obtenida y reducción de las temperaturas de operación) [8]. En particular, el dopaje con *Pd* ha sido favorable para la detección de etanol, acetona y algunos gases como *CO*, *H<sub>2</sub>S*, entre otros [6, 10].

El estudio de un gran número de óxidos semiconductores incluyendo al óxido de hierro, permitió establecer que la respuesta eléctrica de éstos 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.

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 propano. 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. Este trabajo persigue modificar las propiedades químicas y electrónicas del óxido de hierro mediante su dopaje con *Pd* formando nanopartículas de  $Pd/\alpha - Fe_2O_3$  por coprecipitación, para su uso como sensor de propano.

En este trabajo se presenta la preparación de sensores basados en nanopartículas de  $\alpha - Fe_2O_3$ , en estado puro y dopadas con *Pd* usando el método de coprecipitación y depositadas sobre un soporte de alúmina mediante un material ligante (formal de polivinilo, formvar). Además, se presentan las caracterizaciones de los sensores mediante las técnicas de: difracción de rayos *X* (XRD) para analizar la estructura cristalina, microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la obtención de las imágenes de distribución de tamaño de partículas y microscopía de luz blanca (ML) para visualizar la topografía superficial de los sensores depositados en alúmina. Finalmente, se dan a conocer algunos ensayos previos de los sensores, realizados para estudiar la señal de respuesta del equipo, utilizando para ello sensores basados en  $\alpha - Fe_2O_3$  puros y dopados con *Pd* (con cargas del 0,1 % al 1,5 %) usando propano como gas modelo para la detección en el intervalo de concentraciones de 30 a 90 ppm y en el rango de temperaturas de 150 °C a 250 °C.

## 2. Parte experimental

### 2.1. Materiales de partida

Los materiales de partida fueron los siguientes:

#### A.- Reactivos

1. Nitrato de hierro III,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (MERCK,  $PF=404,00 \text{ g/mol}$ ).
2. Cloruro de paladio (II),  $PdCl_2 \cdot xH_2O$ , 59% *Pd* (MERCK).
3. Carbonato de sodio,  $Na_2CO_3$  anhydrous, (RIEDEL-DE-HAEN,  $PF=105,99 \text{ g/mol}$ ).
4. Polietilenglicol 20000  $(HOCH_2CH_2OH)_n$  - MERCK).
5. Formal de polivinilo (formvar- ALDRICH).
6. 1,2-dicloroetano (MERCK, 99,5 %,  $PF=98,96 \text{ g/mol}$ ).

#### B.- Soporte de los sensores

1. Soportes de alúmina con electrodos de *Au* y resistencia de *Pt*.

### 2.2. Preparación de los sensores basados en nanopartículas de óxido de *Fe*

El precursor metálico empleado para la preparación de las nanopartículas de óxido de hierro fue nitrato de hierro III,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ .

#### A.- Preparación de las nanopartículas de óxido de hierro

El método usado para la preparación de los sensores fue el de coprecipitación a partir de soluciones 0,1 M  $Fe(NO_3)_3$  y 0,5M  $PdCl_2 \cdot 4H_2O$  [7]. La solución mixta de las sales metálicas (en proporción establecida) fue agregado gota a gota (0,5 ml/min) a la solución 0,3 M de  $Na_2CO_3$  en agitación constante a una temperatura de 80 °C, la cual contenía además polietilenglicol al 0,2% usado como surfactante [7]. En algunas muestras se ha usado 0,3% de surfactante para comprobar su influencia en la formación de las nanopartículas. Posteriormente, se agregó una cantidad adicional de solución de carbonato de sodio a fin de mantener un  $pH = 9,72$ . La mezcla obtenida continuó en agitación por una hora adicional y seguidamente se la sometió a un envejecimiento por 12h a temperatura ambiental. Luego, el precipitado se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 80 °C por una hora. Una vez obtenido el polvo, se calcinó a la temperatura de 400°C por una hora con una velocidad de calentamiento de 2°C por minuto. En estas condiciones se obtuvieron las nanopartículas con las características estructurales de cristalinidad adecuada en la fase  $\alpha$ -hematita [7]. Adicionalmente, el tratamiento térmico seguido 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 diferentes muestras con el propósito de estudiar el efecto de diferentes variables experimentales en la sensibilidad de los sensores frente a: la presencia del surfactante y la carga dopante del *Pd*.

## B.- Preparación y acondicionamiento de los soportes de alúmina

Para los ensayos del material activo de los sensores se emplearon soportes de alúmina de dimensiones  $9\text{mm} \times 6\text{mm}$ , acoplado con electrodos de *Au* (para la medición de la conductancia) y una resistencia de *Pt* (usado como calentador térmico) que fueron donados por el laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Las dimensiones de los soportes se han ajustado para ser usados con el equipo experimental especialmente diseñado para el estudio de sensores. El soporte, hecho de alúmina, es inerte químicamente al óxido de hierro, además de tener propiedades refractarias, por lo que resulta ideal para los ensayos a las temperaturas de análisis que fueron menores a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Los soportes, antes de su uso se limpiaron con agua destilada, luego en baño de acetona y finalmente se secaron al ambiente.

La aplicación del polvo sobre los soportes de alúmina se realizó mediante impregnación con ayuda del ligante basado en polivinilo formal (formvar). Se efectuaron varias pruebas para encontrar las condiciones de impregnación óptimas (ligadura estable de las nanopartículas sobre el sustrato en las condiciones térmicas de operación de los sensores). Se preparó una solución conteniendo un 25% en peso del polvo de ligante molido en 1,2-dicloroetano y se agitó durante unas horas mediante un agitador magnético, hasta obtener una solución viscosa. Luego, se introdujo las nanopartículas de óxido de *Fe* hasta obtener una pasta viscosa homogenizada mediante una dispersión constante en una bomba de ultrasonido.

La pasta marrón obtenida fue depositada sobre los electrodos de oro en el soporte de alúmina. Una vez aplicada la pasta, se dejó secar al ambiente y luego se trató a una temperatura de  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante  $8\text{h}$ . La temperatura y tiempo de tratamiento fueron determinados por estudio previos [11].

En la tabla 1 se enlista el total de sensores basados en nanopartículas de óxido de *Fe* sin dopar y dopados, que se han preparado en este trabajo.

**Tabla 1.** Lista de sensores basados en nanopartículas de óxido de *Fe* preparados en este trabajo.

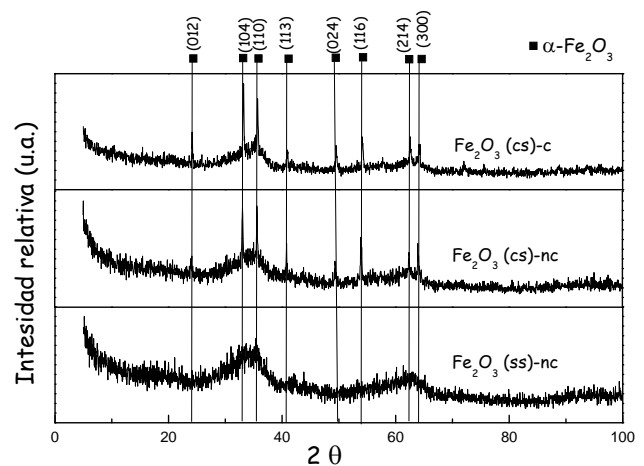
Nº	*Muestra	Carga metálica (%Pd)	Tratamiento térmico
1	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ss)-nc	-	no cal.
2	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ss)-c	-	calcínada
3	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (cs)-nc	-	no cal.
4	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (cs)-c	-	calcínada
5	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (cs)-0,25%Pd	0,25	calcínada
6	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (cs)-0,5%Pd-nc	0,5	no cal.
7	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (cs)-0,5%Pd	0,5	calcínada
8	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (cs)-0,5%Pd*	0,5	calcínada
9	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (cs)-1%Pd	1,0	calcínada
10	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (cs)-1,5%Pd	1,5	calcínada

ss: sin surfactante, cs: con surfactante,  
c: calcínado, nc: no calcínado

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Análisis por difracción de rayos X (XRD)

Para la identificación cristalográfica de las muestras se utilizó la técnica de difracción de rayos X (XRD). El equipo utilizado fue un difractómetro RIGAKU Modelo Miniflex, con tubo de cobre y filtro de níquel, con  $30\text{ kV}$  y  $15\text{ mA}$ . El equipo está provisto de un ánodo rotatorio. Se usó un monocromador de grafito con el objeto de seleccionar la radiación  $\text{CuK}_\alpha$  del ánodo de cobre ( $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$ ) y se ha trabajado con ángulos de barrido entre  $5$  y  $100^\circ$ , a una velocidad de  $0,04\text{ }^\circ/\text{s}$ .



**Figura 1.** Efecto del surfactante y de la temperatura de calcinación en los difractogramas de las muestras basadas en nanopartículas de óxido de *Fe*.

En la figura 1 se presentan los difractogramas característicos de las muestras obtenidas para estudiar el efecto del surfactante (polietilenglicol) y de la temperatura de calcinación aplicada. Los patrones de difracción de los sensores  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (cs)-nc y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (cs)-c muestran mayoritariamente los picos característicos del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la forma de -hematita (JCPDS - International Centre for Diffraction Data N° 33-0664). Se definen especialmente los picos mayoritarios de la fase -hematita para ángulos  $2\theta$  igual a  $33,18^\circ$  y  $35,64^\circ$  con una intensidad relativa de 100 y 70, respectivamente. La muestra  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ss)-nc de la figura 1, no calcínada y sin surfactante no ha presentado los picos característicos del óxido de *Fe* y presenta una estructura amorfa, indicando el rol del tratamiento térmico en la formación de la fase  $\alpha$ -hematita. La muestra calcínada y con surfactante ha mostrado mayor cristalinidad en comparación con la muestra preparada en las mismas condiciones pero no calcínada confirmando la importancia de la etapa de calcinación para formación de las fases cristalinas.

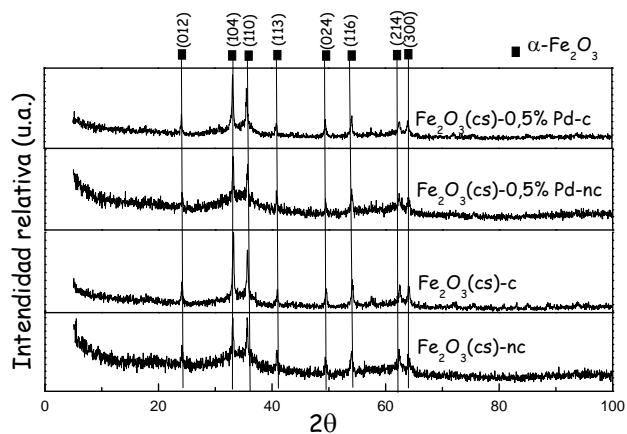
El tamaño medio de los granos cristalinos fue calculado a partir del análisis de los picos de difracción más intensos mediante la ecuación de Debye-Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

donde  $d$  es el tamaño medio de grano cristalino ( $\text{\AA}$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente  $CuK\alpha$  igual a  $1,5418 \text{\AA}$ ,  $k$  es una constante que toma el valor de  $0,9$  (previamente calibrada en el equipo a partir de muestras patrón de tamaño de grano conocido),  $\beta$  es la anchura del pico a la mitad de su intensidad máxima (en radianes) y  $\theta$  es el ángulo de difracción para dicha intensidad.

En general, los óxidos preparados han presentado un tamaño medio de grano de  $30 \text{ nm}$ , que coincide con el obtenido en algunos trabajos [12-13]. El tamaño medio del grano no fue afectado por la presencia del surfactante, sin embargo los picos de difracción correspondientes a las muestras sin surfactante han sido más definidos, como fue comprobado en trabajo previo [11].

La presencia del surfactante ha sido importante para la formación de las nanopartículas en fase  $\alpha$ -hematita que fue mejor definida luego de la etapa de calcinación como se observa en la figura 2, al comparar las muestras  $Fe_2O_3$  (cs)-nc y  $Fe_2O_3$  (cs)-c. La incorporación del surfactante en la muestra aun sin calcinar,  $Fe_2O_3$  (ss)-nc, fue suficiente para definir los picos de difracción de la fase  $\alpha$ -hematita. En la misma figura, la presencia del dopante *Pd* en los sensores, no afectó la estructura matriz del soporte de óxido de *Fe* de partida como se aprecia en los difractogramas de las muestras  $Fe_2O_3$  (cs)-0,5%*Pd* nc y su homóloga calcinada. El efecto de la temperatura de calcinación se confirmó también en las muestras dopadas al comparar los difractogramas de  $Fe_2O_3$ (cs)-0,5% *Pd*-c y  $Fe_2O_3$ (cs).0,5% *Pd*-nc, la primera con los picos de difracción más intensos y definidos.



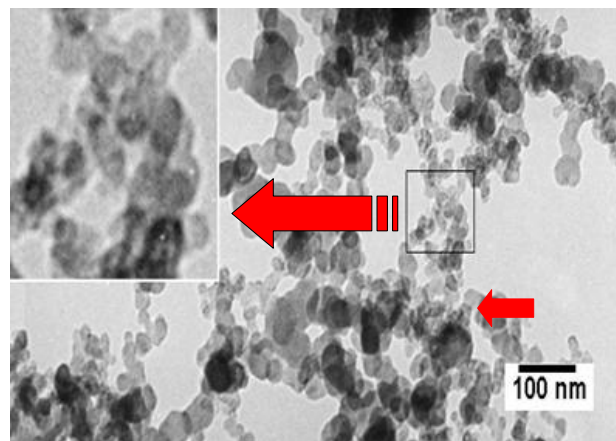
**Figura 2.** Efecto del material dopante en la estructura matriz de la fase  $\alpha$ -hematita del óxido de *Fe* de partida.

### 3.2. Análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea analizar. Una parte de los electrones se retrodispersan o son absorbidos por la muestra y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra, dicha imagen se registra mediante una placa fotográfica. Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión (TEM)

modelo Philips EM 300G de  $80 \text{ keV}$ , 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  $2 \text{ nm}$  y es ideal para detectar nanopartículas en el rango  $5 - 50 \text{ nm}$ , como las que se obtuvieron en este proyecto. El protocolo experimental de preparación fue el siguiente: La muestra en suspensión fue dispersada mediante ultrasonido, posteriormente con una pipeta Pasteur se colocó una gota de esta suspensión sobre una rejilla con membrana de soporte de parlodion y se mantuvo allí hasta que el solvente se evaporó completamente.

En la figura 3, se puede observar en la micrografía TEM correspondiente a la muestra  $\alpha - Fe_2O_3$ (cs)-c, partículas esféricas de tamaño uniforme entre  $30$  y  $50 \text{ nm}$  con presencia de aglomeraciones de diversos tamaños (ver en la misma figura detalle de ampliación de imagen). Una micrografía TEM similar se obtuvo con las muestras soportadas. Las dimensiones de las nanopartículas fueron en general similares a los valores obtenidos con las muestras de óxido de *Fe* dopadas con *Ag* presentadas en un trabajo previo [14].

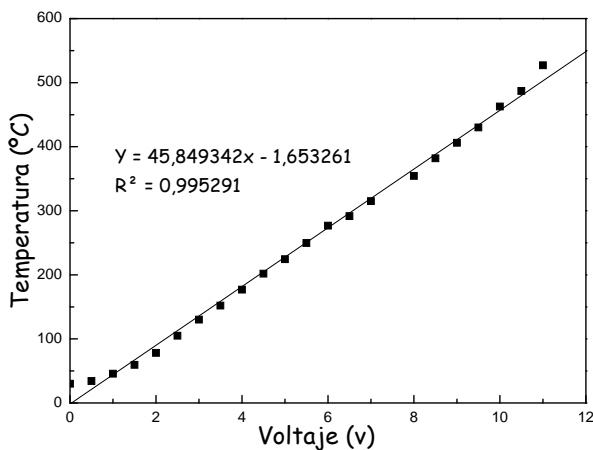


**Figura 3.** Micrografía TEM de la muestra  $\alpha - Fe_2O_3$ (cs)-c.

Mediante microscopía de luz blanca se obtuvo un espesor de medio recubrimiento aproximado de  $35 \mu\text{m}$ , muy por debajo del correspondiente al soporte de alúmina de  $600 \mu\text{m}$ . En general, un espesor medio de recubrimiento de  $100 \mu\text{m}$  es el valor obtenido en algunos trabajos con óxido de *Fe* [7, 11].

Los ensayos para evaluar el comportamiento de los sensores fueron seguidos, monitoreando el voltaje producido en el circuito, a lo largo del tiempo en cada experimento, a distintas concentraciones de gases y temperaturas. Los parámetros que se mantuvieron constante fueron: la humedad ( $< 4 \text{ ppm}$ ) y el caudal total de alimentación ( $1000 \text{ cc/min}$ ). El sistema de alimentación consta de un regulador de presión de serie AFR80, el cual está conectado a un balón de aire comprimido (AGA) y un manómetro (RLQD, marca Keiling Pneumatic, modelo AR2000-02, el cual está conectado a un balón de propano estándar (AIRGAS,  $101, 2 \text{ ppm}$ ). Estos reguladores de presión trabajan en un rango de  $0$  a  $10$

bar. Para medir el caudal de estos gases se ha utilizado dos medidores de flujo Dwyer serie RMA 13-SSV. En el interior de la cámara de acero, donde se encuentran los sensores, se ha conectado un ducto de entrada a través del cual se ha inyectado la mezcla (aire -gas) y un ducto de salida al exterior de los gases de purga. Para suministrar el potencial necesario para la calefacción de los sensores se ha utilizado una fuente de alimentación cuya temperatura se ha controlado mediante un termopar tipo *K*. La calibración de la fuente de energía se muestra en la figura 4 con la ecuación de regresión lineal correspondiente. El registro de datos se obtuvo mediante una tarjeta de adquisición de datos en línea con la PC, que trabaja con un programa gas sensor (Lenguaje Lab View).



**Figura 4.** Curva de calibración de la fuente de energía utilizada para calentar los sensores.

Todas las medidas fueron realizadas en corriente continua. La sensibilidad del sensor se determinó mediante la siguiente expresión:  $G_{gas}/G_0$ , donde  $G_{gas}$ , es la conductancia del gas propano mezclado con aire y  $G_0$ , es la conductancia del aire. El equipo experimental para los ensayos de sensores recoge valores de voltaje, los cuales son transformados a valores de conductividad mediante la siguiente fórmula:

$$G = \frac{V_x}{R(V - V_x)}$$

donde:  $V_x$  es el voltaje que se mide en el equipo,  $V$  es el voltaje de referencia (5 voltios),  $R$  igual a  $20 \text{ Mohm} = 20 \cdot 10^6 \text{ ohm}$ .

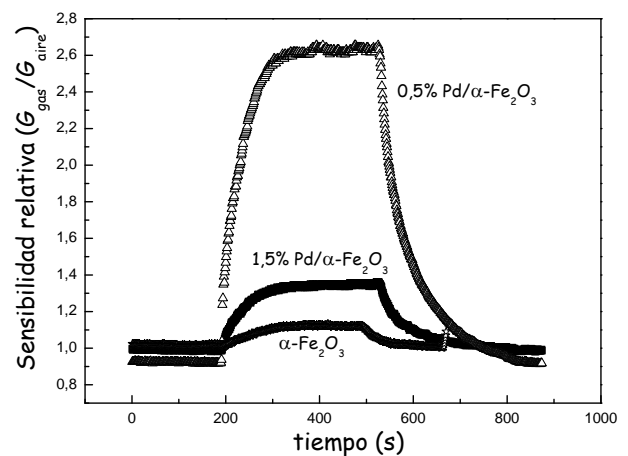
#### Ensayos experimentales realizados con los sensores basados en nanopartículas de óxido de *Fe* dopados con *Pd*.

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

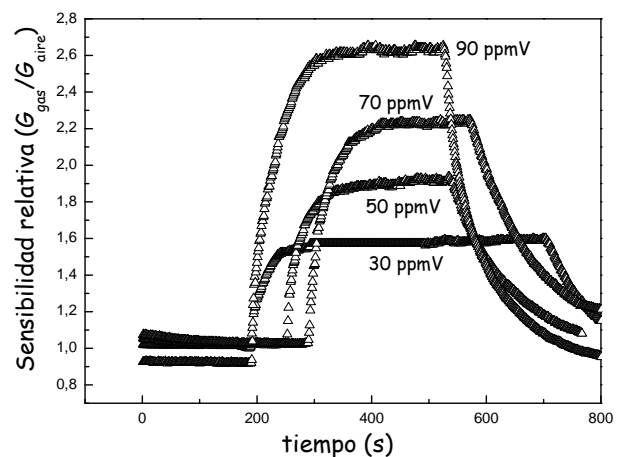
- Cambios de temperatura (intervalo de 150 a 250 °C).
- Cambios de concentración de propano (intervalo de 30 a 90ppm)

- Cambios en el porcentaje de dopaje de *Pd* (rango entre 0,25 a 1,5 %).

En general, los sensores dopados con *Pd* han mostrado mayor sensibilidad que la muestra de óxido de *Fe* (sin dopar) indicando el efecto cooperativo del *Pd* para la promoción de la sensibilidad de detección de propano (figura 5). La mayor sensibilidad se obtuvo con el sensor  $Fe_2O_3$  (cs)-0,5%*Pd* a la temperatura de 250 °C (figura 5). Algunos autores sugieren que el mecanismo de sensibilización del *Pd* es de tipo electrónico considerando que la reacción en fase gas se realiza sobre la superficie del dopante [14-15]. El material dopante puede acelerar la adsorción de las moléculas en la superficie y favorecer el intercambio electrónico entre el sensor y las moléculas de los gases reactivos (propano y oxígeno) favoreciendo la conductividad superficial.



**Figura 5.** Comparación de la sensibilidad de los sensores basados en óxido de *Fe* puro y las muestras dopadas con 0,5 % y 1,5 % de *Pd* a 90 ppm y 250 °C.



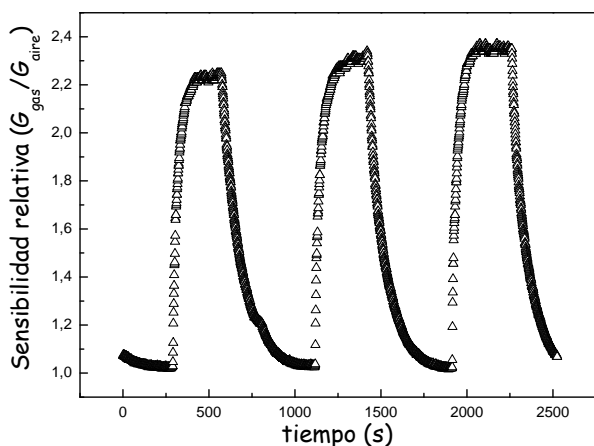
**Figura 6.** Variación de la sensibilidad con la concentración de propano empleando el sensor  $Fe_2O_3$  (cs)-0,5%*Pd* a 250 °C.

El efecto promotor del *Pd* se hace mayor a determinadas concentraciones de material dopante en la su-

perficie del sensor, como ocurre en este trabajo con la muestra 0,5% de *Pd*. Un comportamiento análogo al de la figura 5 se observó con los sensores a 200 °C (no mostrado).

En la figura 6 se muestra la variación de la sensibilidad del sensor  $Fe_2O_3$  (cs)-0,5%*Pd* con respecto a la concentración de propano a la temperatura de 250 °C. En todos los casos, la sensibilidad fue mayor al incrementarse la concentración de gas propano. El incremento de la sensibilidad con el aumento de la concentración no es lineal considerando el mecanismo complejo de promoción del *Pd* en la reacción de oxidación superficial del propano.

La muestra  $Fe_2O_3$  (cs)-0,5%*Pd* presentó la mayor sensibilidad a la temperatura de operación de 250 °C y a una concentración de 90ppm de propano, lo que se puede atribuir a la presencia de una buena formación cristalina de la fase  $\alpha$ -hematita (figura 1) y a la estabilidad térmica del sensor observado en estas condiciones (figura 7).



**Figura 7.** Estabilidad térmica del sensor  $Fe_2O_3$  (cs)-0,5%*Pd* a 250 °C y 90 ppm.

## 4. Conclusiones

Se han preparado sensores basados en nanopartículas de óxido de *Fe* puro y dopados con *Pd* por el método de coprecipitación usando carbonato de sodio como agente precipitante y polietilenglicol como agente antiaglomerante.

El análisis XRD de las muestras sintetizadas mostraron la presencia mayoritaria de la fase hematita en todos los materiales, presentando mayor cristalinidad las muestras calcinadas respecto a sus homólogas secadas a 100 °C. El tamaño medio del grano no ha sido afectado por la presencia del surfactante. El análisis TEM ha mostrado la presencia de partículas de 30 a 50 nm con la presencia de aglomeraciones de diversos tamaños.

Se ha obtenido un espesor de recubrimiento aproximado de 35  $\mu m$  de acuerdo a los análisis por microscopía de luz blanca. Se comprobó además que luego de la evaporación de la resina (formvar) se ha formado una superficie suficientemente porosa para la detección favorable del propano.

Las muestras dopadas con *Pd* resultaron ser más sensibles respecto al óxido de *Fe* para la detección del propano (de 30 a 90 ppm) en el rango de temperaturas de 150 a 250 °C. La sensibilidad de los sensores se incrementó con una mayor concentración de propano. Los sensores con 0,5% *Pd* a 250 °C presentaron las mayores sensibilidades, que fue relacionado con la formación estructural de la fase  $\alpha$ -hematita y con la estabilidad térmica del sensor.

## Agradecimientos

Se agradece de manera particular al CONCYTEC por la ayuda concedida por el proyecto PROCYT n° 310-2009 así como a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería por las facilidades otorgadas en la realización de los ensayos de los sensores.

- Albonetti,S.; Bonelli, R.; Delaigle,R.; Femoni,C.; Gaigneaux,E.M.; Morandi,V.; Ortolani,L.; Tiozzo,C.; Zacchini,S.; Ferruccio,S. Catalytic combustion of toluene over cluster-derived gold-iron catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 372 (2010) 138-146.
- Mitra,S.; Das,S.; Mandal,K.; Chaudhuri,S. Synthesis of a  $\alpha - Fe_2O_3$  nanocrystal in its different morphological attributes: growth mechanism, optical and magnetic properties, *Nanotechnology* 18 (2007) 275-608.
- Chen, L.; Xu, L.N.; Li,W.Y.  $\alpha - Fe_2O_3$  Nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications. *Adv. Mater.* 17 (2005) 582-586.
- Malyshev,V.V.; Eryshkin,A.V.; Kolytyn,E.A.; Varfolomeev,A.E.; Vasiliev, A.A. Gas sensitivity of semiconductor  $Fe_2O_3$ -based thick-film sensors to CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>, *Sensors and Actuators B*, 10-19 (1994) 434-436.
- Huo,L.H.; Li,Q.; Zhao,H.; Yu,L.J.; Gao,S.; Zhao,J-G. Sol-gel route to pseudocubic shaped  $\alpha - Fe_2O_3$  alcohol sensor: preparation and characterization, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107, I. 2, (2005) 915-920.
- Wang,Y.; Wang,S.; Zhao,Y.; Zhu,B.; Kong,F.; Wang,D.; Wu,S.; Huang,W.; Zhang,S. H<sub>2</sub>S of *Pt*-doped  $\alpha - Fe_2O_3$  thick film sensor, *Sens. Actuators B* 125 (2007) 79-84.
- Wang,Y.; Wang,Y.; Cao,J.; Kong,F.; Xia,H.; Zhang,J.; Zhu,B.; Wang,S.; Wu,S. Low temperature sensors based on  $Ag - \alpha - Fe_2O_3$ , *Sens. Actuators B* 131 (2008)183-189.
- Wang,Y.; Kong,F.; Zhu,B.; Wang,S.; Wu,S.; Huang,W. Synthesis and characterization of *Pd*-doped  $\alpha - Fe_2O_3$  H<sub>2</sub>S sensor with low power consumption, *Materials science and Engineering B* 140 (2007) 98-102.
- Lee,J.H. Gas sensor using hierarchical and hollow oxide nanostructures: an overview, *Sens. Actuators B* 140 (2009) 319-336.
- Jiang,X.C.; Yu,A.B.; Synthesis of  $\alpha - Fe_2O_3$  nanocomposites for catalytic CO oxidation, *J. Materials Processing Technology* 209 (2009) 4558-4562.
- Picasso, G.; Sun Kou,M.R.; Aguilar,Y.; López,A.; Arruibo,M. Sensores basados en óxido de *Fe* dopados con *Ag* para la detección de sulfuro de hidrógeno, *Revista de la Sociedad Química del Perú*, en imprenta (2010).

12. Jing Z., Wu S., Synthesis and characterization of monodisperse hematite nanoparticles modified by surfactants via hydrothermal approach, *Material Letters* 58 (2004) 3637-3640.
13. Wang,X.; Gao,L.; Zheng,H.; Ji,M.; Shen,T.; Zhang,Z.; Fabrication and electrochemical properties of  $\alpha - Fe_2O_3$  nanoparticles, *J. Crystal Growth* 269 (2004) 489-492.
14. Yamazoe,N.; New approaches for improving semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 5, issues 1-4 (1991) 7-19.
15. Cabot,A.; Arbiot,J.; Morante,J.R.; Weimar,U.; Barsan,N.; Gopel,W. Analysis of the noble metal additives introduced by impregnation of as obtained  $SnO_2$  sol-gel for gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 70, i. 1-3 (2000)87-100.