

NANOMORFOLOGIAS TUBULARES ALINEADAS DE SnO₂ PARA SENSORES DE GASES

M. F. Bianchetti⁽¹⁾, M. Maček-Krzmanc⁽²⁾, S. D. Skapin⁽²⁾, N. E. Walsöe de Reca⁽¹⁾

⁽¹⁾ *CINSO-CITEDEF-UNIDEF (MINDEF-CONICET) J. B. de La Salle 4397, Villa Martelli (1603) Buenos Aires, Argentina, e-mail: walsoe@citedef.gob.ar*

⁽²⁾ *Advanced Materials Department. Institute Jozef Stefan, Jamova 39, (1000) Ljubljana, Eslovenia*

Introducción:

Previamente, los autores mostraron mejoras considerables en la performance de sensores de gases de tipo resistivo construidos con SnO₂ nanocrystalino [1] debido a la disminución de la temperatura de operación y al aumento de la sensibilidad de los dispositivos. En este trabajo, se describe la síntesis por técnicas de sol-gel de nanotubos de SnO₂ bien alineados sobre membranas de policarbonato para emplearlos en los sensores aumentando la superficie sensible a la absorción de gases. Se optimizó la síntesis de los nanotubos teniendo en cuenta la variación de parámetros que afectan la morfología de los tubos tales como: la concentración de la solución precursora y la temperatura y tiempo de envejecimiento de la solución, la temperatura y el tiempo de calcinación y el tamaño de los poros de la membrana. La caracterización de los nanotubos fue realizada por DRX (difractómetro Philips PW 3710) encontrándose que el rutilo tetragonal era la única fase cristalina que exhibían los nanotubos policristalinos y su morfología fue observada por FE-SEM (Supra 35VP, Carl-Zeiss y JSM7600, Jeol).

Experimental

Los nanotubos de SnO₂ fueron preparados partiendo de SnCl₂.2H₂O y etanol absoluto como precursores para obtener el sol logrando soluciones con concentraciones variables (0,5 y 1 mol/L). El alcóxido fue obtenido hidrolizando el sol. Se agregó CIH para controlar el tiempo de reacción y el espesor de pared resultante en los nanotubos. La solución se envejeció a 80°C durante 2 a 4 h o a temperatura ambiente por largos periodos de 30 días. Se usaron como membranas filtros Millipore de policarbonato (diámetro de poros de 0,2 µm o de 0,8 µm). Las membranas fueron impregnadas con la solución aplicando una variación de la presión (por vacío o por sobre-presión). El secado fue realizado a ~50 °C durante 1 h para eliminar el solvente y formar el gel y la calcinación (550 - 750 °C) se realizó por calentamiento lento. La membrana fue eliminada durante el proceso de calentamiento. La identificación del SnO₂ se realizó por DRX (Cu-Kα1) con casiterita pura como referencia y la medición del tamaño de cristalita (s) empleando el ensanchamiento de los picos del espectro y la clásica ecuación de Scherrer.

Resultados

Los nanotubos de SnO₂ fueron preparados por sol-gel, identificados por DRX y observados por FE-SEM. Los tubos estaban formados por nanopartículas (Ø = 20 a 30 nm) con diámetros (Ø) determinados por DRX (ec. Scherrer) y su morfología estudiada por FE-SEM. Para optimizar la síntesis se variaron algunos parámetros que afectaban la morfología de los tubos (dejando fijos otros) **Fig. 1**, tales como: el tamaño de los poros de la membrana (0.2 y 0.8 µm); la

temperatura (550 - 750 °C) y el tiempo de calcinación (24 a 50 h); la concentración de la solución precursora (Sn 0.12 M a Sn 5M); el tiempo y la temperatura de envejecimiento (2h a 80 °C hasta 30 días a T_{amb}). La optimización de estas condiciones fue probada con la morfología de los mismos hasta conseguir repetidas veces nanotubos enteros (sin roturas, pegados entre sí o parcial o totalmente rellenos con óxido (**Fig. 2.**), con agujeros centrales limpios (**Fig. 3.**), con espesor delgado y constante de paredes y, fundamentalmente, ordenados y alineados paralelamente a sus ejes: vista lateral (**Fig. 4**) y vista frontal con menor aumento (**Fig.5**). Las **Fig. 2, 3 y 4-5** muestran el efecto sobre la morfología de la variación de un solo parámetro: la concentración de la solución precursora (CSP): **Fig. 2.** con CSP= Sn 2 M; **Fig. 3.** CSP = Sn 1 M; **Fig. 4 y Fig. 5.** CSP = Sn 0.18 M. En todos los casos, el envejecimiento fue de 2hs a 80°C. Por razones de espacio no se muestran las variaciones de la morfología con los otros parámetros (ver Ref. [1]).

Conclusiones

Se obtuvieron nanotubos de SnO₂ preparados por sol-gel depositados sobre membranas y se determinó el efecto de los parámetros de la síntesis sobre la morfología. Se caracterizaron los tubos (formados por nanopartículas con DRX (como la fase rutilo tetragonal del SnO₂) y por FESEM se observaron nanotubos largos, delgados, de paredes finas y bien alineados (convenientes para el aumento de la superficie de absorción de sensores. Actualmente, se modelan las superficies de los sensores construidos con nanopartículas y con nanotubos.

Referencias

- [1] M. F. Bianchetti, M. Maček-Krzmanec, S. D. Skapin, N. E. Walsøe de Reca, "Growth of well-aligned tin oxide nanotubes by a sol-gel method", *Sensors and Transducers*, 137, 2 (2012) 189-198.
 [2] C.J. Smithells, *Metals Reference Book*, 5^a ed. Butterworths, Oxford, 1976, p. 66.

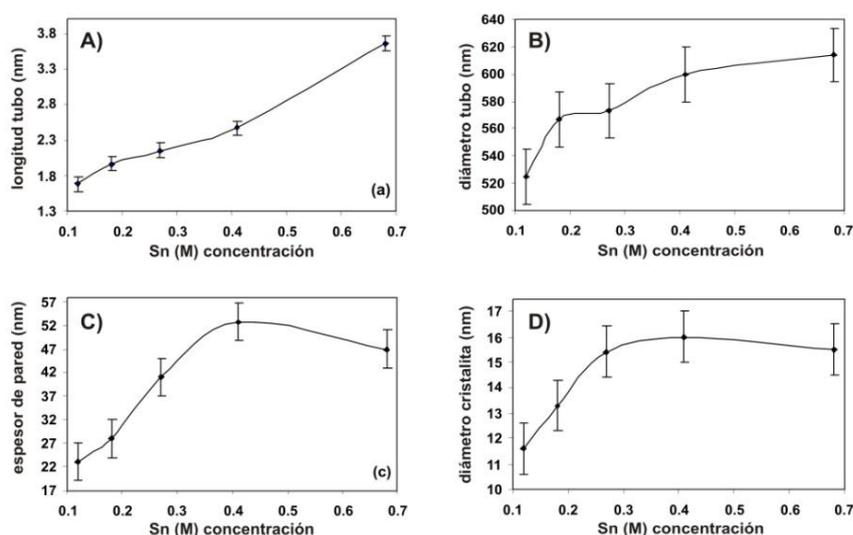


Fig. 1. (a) longitud de los nanotubos (nm) vs [conc. M de Sn]; (b) diámetro de nanotubos (nm) vs [conc. M de Sn]; (c) espesor de la pared de tubos (nm) vs [conc.M de Sn]; d) diámetro de cristalita (nm) vs [conc. M de Sn]

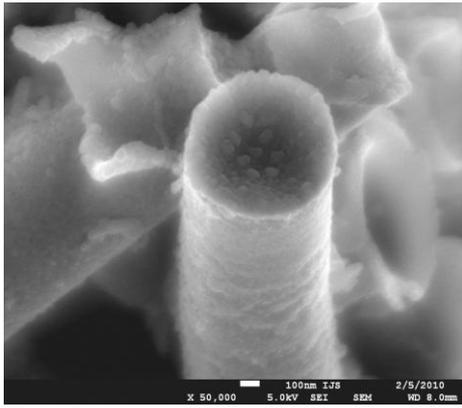


Fig. 2.

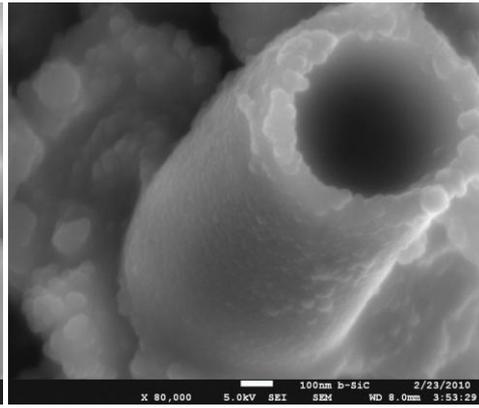


Fig. 3.

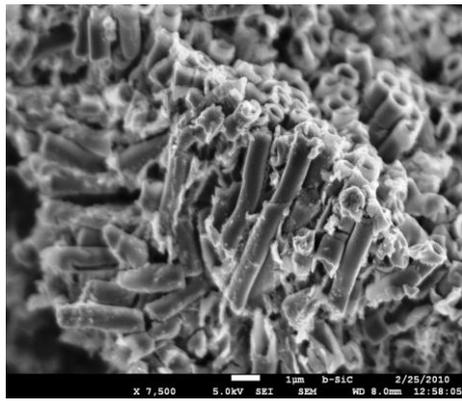


Fig. 4.

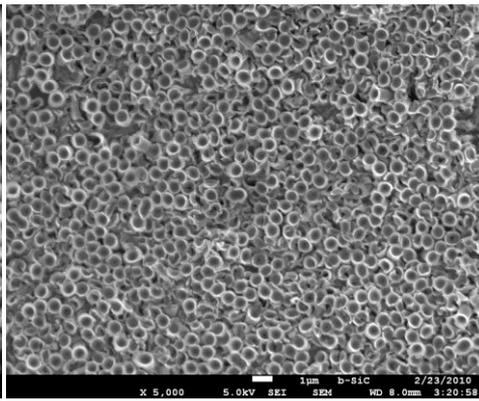


Fig. 5.