



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Zacatenco

Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología

**“Síntesis y caracterización de nanopulvos de ZnO mediante la
técnica de precipitación homogénea y su aplicación como sensores
de gases”**

T E S I S

Que presenta:

M. en C. María del Rosario Herrera Rivera

Para obtener el grado de

Doctora en Ciencias en Nanociencias y Nanotecnología

Directores de la Tesis:

Dra. María de la Luz Olvera Amador

Dr. Arturo Maldonado Álvarez

Ciudad de México

Febrero, 2018



Agradecimientos

Primero quiero agradecer al Consejo Nacional para la Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada número 420294.

A mis asesores Dra. María de la Luz Olvera Amador y Dr. Arturo Maldonado Álvarez, parte fundamental de este trabajo de investigación, quienes dedicaron recursos en todos los sentidos. Agradezco la oportunidad que me brindaron para continuar demostrando que el campo de la investigación es extenso y falta un gran territorio por explorar.

A mis sinodales Dr. Miguel García, Dr. Gabriel Romero, Dr. Ignacio Becerril y Dr. Héctor Guillén Bonilla, por el tiempo brindado para la revisión y comentarios que enriquecen esta tesis.

A todos los técnicos que de alguna manera me apoyaron en alguna de las caracterizaciones realizadas, Adolfo Tavira, Miguel A. Luna, Dr. Daniel Bahena y Jorge Roque.

Agradezco sinceramente a mi marido César Hernández, a mis padres, Rosa Rivera y Alfredo Herrera, a mi familia Adriana, Jaime, Eliselda, Ana, Francisca, Imelda y Alfredo, por sus palabras de aliento y apoyo brindado.

Por último, a todas a aquellas personas cercanas que de alguna manera me han alentado, y brindado su amistad, Jacob Morales, Sandra Eguía, Luis Martínez, Tania Arguijo, Maricarmen Ríos, Roxana Castillo, Ramón Román, Miriam Téllez y a todas aquellas personas que no mencione pero estuvieron al pendiente.

Índice

Resumen	v
Abstract.....	vi

Capítulo 1

Introducción

1.1 Problemática de la contaminación del aire.....	1
1.1.1 Tipos de contaminantes.....	2
1.1.2 Sensores de gases.....	3
1.2. Objetivo general.....	4
1.2.1 Objetivos particulares.....	4
1.3 Introducción general de la tesis.....	4
1.4 Estructura de la tesis.....	6
Referencias.....	7

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1 Óxidos semiconductores.....	10
2.2 Propiedades del óxido de zinc.....	11
2.3 Técnicas de síntesis de polvos de ZnO.....	13
2.3.1 Método de precipitación homogénea.....	13
2.3.2 Método Sol-gel.....	15
2.3.3 Microemulsiones.....	16
2.4 Polvos de ZnO nanoestructurados.....	17
2.5 Sensores de gases.....	20
2.5.1 Principio de funcionamiento de un sensor químico de gases.....	20
2.5.2 El efecto de los catalizadores.....	23
Referencias.....	27

Capítulo 3

Generalidades del Desarrollo Experimental

3.1 Síntesis de polvos de óxido de zinc.....	36
3.2 Técnicas de caracterización.....	39
3.2.1 Difracción de rayos X.....	40
3.2.2 Propiedades morfológicas.....	42
3.2.2.1 Microscopio electrónico de barrido.....	42
3.2.2.2 Microscopio electrónico de transmisión.....	43
3.2.3 Análisis por fisisorción de N ₂	44
Referencias.....	46

Capítulo 4

Metodología, Resultados y Discusión

4.1 Metodología experimental de la primera etapa.....	49
4.2 Resultados y discusión. Primera etapa.....	52
4.2.1 Caracterización estructural.....	52
4.2.2 Análisis de resultados en base a la técnica Taguchi.....	57
4.2.3 Caracterización morfológica.....	59
4.2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	59
4.2.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	72
4.3 Metodología experimental. Segunda etapa.....	76
4.4 Resultados y discusión. Segunda etapa	78
4.4.1 Caracterización de los polvos de ZnO optimizados.....	71
4.4.2 Análisis Taguchi.....	80
4.4.3 Caracterización morfológica de los polvos de ZnO optimizados....	83
4.4.5 Análisis por fisisorción de N ₂	87
4.5 Metodología. Tercer etapa.....	88
4.5.1 Propiedades sensoras.....	88
4.5.2 Respuesta eléctrica de las pastillas de ZnO en una atmósfera de propano, C ₃ H ₈	90

4.5.2.1 Respuesta de los sensores a base de polvo de ZnO.....	90
4.5.3 Impurificación de los polvos de ZnO.....	98
4.5.4 Respuesta eléctrica de las pastillas de ZnO adicionados con Ag, Ni y Cu en una atmósfera de propano, C ₃ H ₈	99
4.5.5 Caracterización estructural de los polvos de ZnO puros y adicionados con los catalizadores.....	100
4.5.6 Caracterización de las propiedades sensoras de los polvos de ZnO catalizados.....	101
4.5.7 Tiempo de respuesta y tiempo de recuperación.....	107
Referencias.....	109

Capítulo 5

Conclusiones

5.1 Síntesis y caracterización de nanopulvos de ZnO.....	111
5.2 Caracterización de las pastillas sensoras a base de polvos de ZnO.....	112
5.3 Caracterización de las pastillas sensoras a base de polvos de ZnO adicionados con Ag, Ni y Cu.....	113

Perspectivas

Trabajo a futuro.....	114
-----------------------	-----

Anexo

A. Presentaciones en congreso y lista de artículos publicados.....	115
A.1 Presentaciones en congreso.....	108
A.2 Lista de artículos publicados.....	116
A.3 Artículos publicados.....	118

Resumen

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos del estudio realizado a polvos de óxido de zinc (ZnO) sintetizados mediante la técnica de precipitación homogénea, así como la respuesta sensora, en una atmósfera de propano, de pastillas fabricadas a partir de estos polvos. Se determinó la influencia de las diferentes variables utilizadas en la preparación de la solución de partida sobre el tamaño de partícula mediante el uso de método de Taguchi. Así, inicialmente, se encuentran las condiciones óptimas para sintetizar polvos de ZnO con menor tamaño de partícula, utilizando ocho variables a tres niveles o valores, a saber, tipo de precursor de Zn, tipo de agente precipitante, concentración molar de Zn, porcentaje de saturación, tipo de solvente, velocidad y tiempo de agitación y temperatura de síntesis. Posteriormente, se plantea una segunda propuesta experimental que consiste de ocho experimentos que permite, además de confirmar los primeros resultados, refinar las condiciones de síntesis óptimas. De manera general, los precipitados obtenidos de las soluciones son secados a 100°C en un horno convencional, y posteriormente calcinado a 400°C por 2 h, obteniendo los polvos de ZnO. Los polvos finales fueron sometidos a diferentes caracterizaciones, rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) para estudiar sus propiedades estructurales y morfológicas, respectivamente. Además, a ciertas muestras seleccionadas se les realizó un análisis superficial mediante la técnica Brunauere Emmette Teller (BET). A partir de los polvos de ZnO se fabricaron pastillas circulares con un diámetro y espesor aproximados de diez y un milímetro, respectivamente, las cuales fueron empleadas para medir su respuesta sensora en una atmósfera de propano (C₃H₈) a diferentes concentraciones y temperaturas de operación. Los polvos puros de ZnO, cuyas pastillas presentaron mayor sensibilidad, fueron adicionados con Ag, Ni y Cu a diferentes concentraciones, 1 y 5 % at., y fabricadas nuevas pastillas para ser caracterizadas de la misma manera. Finalmente, a las pastillas que mostraron la más alta estabilidad mecánica les fueron medidos los tiempos de respuesta y de recuperación a las condiciones óptimas de operación, 500 ppm de propano y 300°C.

Abstract

In this work we report the results obtained from the study carried out on zinc oxide (ZnO) powders synthesized by the homogeneous precipitation technique, as well as the sensing response, in a propane atmosphere, of pellets manufactured from synthesized ZnO powders. The influence of the different variables used in the preparation of the starting solution on the particle size was determined by using the Taguchi method. Thus, initially, optimal conditions are found to synthesize ZnO powders with small particle size, using eight variables at three levels or values, namely, type of Zn precursor, type of precipitating agent, molar concentration of Zn, percentage of saturation, type of solvent, speed and time of agitation and temperature of synthesis. Subsequently, a second experimental proposal consisting of eight experiments is proposed for, in addition to confirming the previous results, refining the optimal synthesis conditions. In general, the precipitates obtained from the solutions are dried at 100 ° C in a conventional oven, and then calcined at 400 ° C for 2 h, obtaining undoped ZnO powders. The final powders were subjected to different characterizations, X-rays (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) to study their structural and morphological properties, respectively. In addition, selected samples were subjected to a superficial analysis using the Brunauere Emmette Teller (BET) technique. ZnO powders were used to manufacture circular pellets with an approximate diameter and thickness of ten and one millimeter, respectively, which were used to measure their sensing response in a propane atmosphere (C₃H₈) at different concentrations and operating temperatures. The undoped powders of ZnO, whose pellets showed greater sensitivity, were doped with Ag, Ni and Cu at different concentrations, 1 and 5% at., and new pellets were manufactured to be characterized in a similar way. Finally, in those pellets that showed the highest mechanical stability were measured the response and recovery times at optimal operating conditions, 500 ppm of propane and 300 ° C.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Problemática de la contaminación del aire

En los últimos 16 años, el acelerado crecimiento industrial (incluyendo manufactura, minería y construcción) ha contribuido al deterioro ambiental, conformando así una importante fuente de contaminación. De los principales contaminantes destacan los gases tóxicos y flamables, que se han convertido en un tema importante de discusión, ya que estos se encuentran en ambientes tanto domésticos como industriales [1.1], provocando contaminación y daños irreversibles tanto en la salud de la población como en el entorno. Al respecto se ha vuelto cotidiano escuchar en los diferentes medios de comunicación, información sobre de la calidad del aire, y las precauciones a tomar para realizar las diversas actividades al aire libre.

Los índices de contaminación a nivel global van en aumento, con relación estrecha a la tasa de crecimiento industrial, la cual se estimó en 3.3% al año tan sólo en 2016, de acuerdo a la Agencia Central de Inteligencia (*CIA*) *World Factbook*. En cuanto a México, el crecimiento en la contaminación fue de 3.3% en 2015, ocupando el lugar 72 del *ranking* mundial [1.2]. En el Valle de México, los vehículos automotores son la principal fuente de contaminación del aire, según datos del Programa de Calidad del Aire (Proaire).

La gravedad de esta situación a nivel mundial ya demanda la participación de todas las Instituciones, con el objetivo de trabajar en soluciones de largo plazo. Y ante esto,

la Comunidad Científica propone materiales en el desarrollo de energías renovables y tecnologías verdes, tratando afrontar el fenómeno de la contaminación. Se requiere también de la participación de la sociedad, a fin de concientizar a las generaciones actuales sobre su contribución a la contaminación y que le permitan crear hábitos que sean amigables con su medio ambiente.

La medición de la contaminación por procesos de combustión a nivel doméstico, es un tema que requiere de atención, debido a que es un problema de la vida diaria. Esta situación plantea una creciente necesidad de diseñar un sensor de gas fiable, que sea de fácil manejo y de bajo costo [1.3]. De aquí la importancia de la síntesis de nuevos materiales para el desarrollo de sensores de gases que permitan detectar y controlar gases en el medioambiente, así como alertar de su presencia en el entorno.

Los sensores semiconductores de óxidos metálicos constituyen una excelente alternativa pues ofrecen un método económico, robusto y simple para el monitoreo de gases [1.4].

1.1.1 Tipos de contaminantes

El Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), considera la contaminación del aire como el conjunto de todos los contaminantes generados por las actividades humanas, donde un contaminante es toda aquellas sustancias que producen efectos perjudiciales en el ambiente, lo cuales pueden afectar tanto la salud de la población y al ambiente [1.5].

Los contaminantes, según la fuente que los genera, se clasifican en *primarios* y *secundarios*. Los primeros se emiten directamente a la atmósfera y los contaminantes secundarios se forman como consecuencia de la reacción que sufren los contaminantes primarios en la atmósfera [1.6, 1.7]. Se ha adoptado el término “*contaminante criterio*” en muchos países, al hablar de los contaminantes primarios, como estandarización, al referirse a todos aquellos gases perjudiciales para la salud y el bienestar de los seres humanos, siendo Estados Unidos quien lo utilizó por primera vez [1.7]. Los contaminantes primarios o de criterio son: *bióxido de azufre (SO₂)*,

bióxido de nitrógeno (NO₂), material particulado (PM), compuestos orgánicos volátiles (COVs), plomo (Pb), monóxido de carbono (CO) y ozono (O₃) [1.6, 1.7].

En este trabajo, nos enfocaremos en los *compuestos orgánicos volátiles (COVs)*, que son todos los hidrocarburos que se presentan en estado gaseoso y específicamente en el gas **propano (C₃H₈)**. La presencia de este gas en el aire se debe principalmente a las fugas y la combustión incompleta del gas licuado de petróleo (GLP), el cual está constituido de 49% de n-propano, 28% de n-butano, 15% iso-butano y 8% de otros alquenos, que es empleado comúnmente en cocinas y calentadores de agua, a nivel doméstico e industrial, así como el gas refrigerante y propelente de aerosoles [1.7-1.8].

1.1.2 Sensores de gases

Un sensor químico de gas está diseñado para transformar información química (concentración) de un gas en particular, en una señal eléctrica (u óptica) [1.9]. En particular, los sensores a base de óxidos metálicos, adsorben las moléculas de gas produciendo un cambio significativo en la resistencia superficial del material [1.10].

En la literatura se reportan una variedad de óxidos metálicos en el diseño de sensores químicos de gases, tales como: WO₃ [1.11], NiO [1.12], TiO₂ [1.13], ZrO₂ [1.14], SnO₂ [1.15], In₂O₃ [1.16], Nb₂O₅ [1.17], CuO [1.18], ZnO [1.19], entre otros. Siendo el ZnO y el SnO₂, los materiales más estudiados, debido a que sus propiedades físicas son apropiadas para esta aplicación, además de su bajo costo de síntesis, ya que se pueden depositar mediante casi todas las técnicas conocidas. También existe una amplia variedad de precursores de Zn y Sn en el mercado, que son manufacturadas por diferentes empresas, lo que lo conduce a una competencia de precios y por consiguiente una reducción de precios.

Los óxidos metálicos puros, en general, presentan buenas propiedades de sensado, no obstante, la respuesta o sensibilidad, puede ser incrementada mediante la adición de catalizadores o dopantes. Adicionalmente, la relación área/volumen juega un papel fundamental, ya que los procesos de adsorción-desorción son superficiales, por lo que el control de la morfología superficial es relevante [1.20]. En el caso particular de

materiales a base de polvos, otro de los factores importantes en las propiedades sensoras es la forma y tamaño de las partículas, tal como se ha reportado para diversos nanomateriales, nanoesferas [1.20], nanobarras, nanoagujas [1.21], nanoalambres [1.22], y nanovarillas [1.23], donde se especifica que un incremento en el área superficial activa, actúa en beneficio de la sensibilidad de los sensores de gas.

Después de exponer la problemática actual de la contaminación del aire y su perspectiva, en este trabajo de investigación se presenta un estudio sobre la síntesis de nanopulvos de ZnO para la fabricación de pastillas y su empleo como sensores de gases, en particular para la detección de propano. Los objetivos establecidos para esta investigación fueron los siguientes,

1.2 Objetivo general

Estudiar las propiedades sensoras de pastillas manufacturadas a partir de nanopulvos de ZnO obtenidos mediante la técnica de precipitación homogénea.

1.2.1 Objetivos particulares

- ❖ Sintetizar nanopulvos de ZnO con el menor tamaño de partícula.
- ❖ Emplear el método estadístico de Taguchi para identificar las variables que mayor influencia tienen sobre el tamaño de partícula.
- ❖ Caracterizar integralmente las propiedades físicas de los polvos de ZnO.
- ❖ Determinar las condiciones de síntesis que conduzcan a la obtención de polvos de ZnO homogéneos.
- ❖ Emplear los polvos de ZnO para la fabricación de pastillas para su aplicación como sensores de gases.
- ❖ Impurificar los polvos de ZnO optimizados con Ag, Ni y Cu, a diferentes concentraciones atómicas para fabricar pastillas, y comparar sus propiedades sensoras con las de polvos de ZnO puro.

1.3 Introducción general de la tesis

En el presente trabajo se realizó un estudio de las diferentes variables en la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc y su aplicación como sensor de gases. La parte experimental se desarrolló en 3 etapas, las cuales se describen a continuación:

Etapa 1: Síntesis de nanopartículas de ZnO. Debido a la gran cantidad de variables involucradas en la síntesis de nanopartículas de ZnO, lo cual requiere de la realización de numerosos experimentos, se empleó el diseño estadístico de Taguchi para estudiar solo las variables más significativas y de mayor impacto. Como resultado, en primera instancia, se realizó una serie de 18 experimentos, utilizando la mayor cantidad de variables reportadas en literaturas y el análisis de sus propiedades estructurales y morfológicas. Posteriormente, el resultado de éstos se analizó mediante una serie de gráficas de respuesta, bajo el criterio de reducir el tamaño de partícula, donde se analizó el efecto de cada variable sobre dicho parámetro, para graficar después el tamaño de partícula (en nanómetros) *versus* el valor del parámetro. Las gráficas de respuesta ayudaron en el análisis del comportamiento de las variables de manera individual. Finalmente, se realizó una segunda serie de 8 experimentos (optimizados), con base en los resultados obtenidos en la primera serie de experimentos.

Etapa 2: Manufactura de pastillas sensoras. Se fabricaron las pastillas con los polvos de ZnO optimizados en una prensa hidráulica, posteriormente, a éstas se les colocaron contactos óhmicos con pintura de plata. El desempeño de los sensores se midió a través de los cambios de las características eléctricas de la superficie, las cuales se realizan en un sistema diseñado y construido en nuestro laboratorio. Este sistema consiste de una cámara de cuarzo en donde se controla la concentración de gas propano de manera indirecta a través de la regulación de la presión, un sistema de alimentación de gas propano y un calefactor controlado electrónicamente.

Etapa 3: Adición de catalizadores a los polvos de ZnO puro. Con base en los resultados de sensibilidad de los sensores fabricados en la Etapa 2, se eligieron los polvos de ZnO que presentaron la mejor respuesta de sensibilidad. Las muestras seleccionadas son repetidas y a su vez impurificadas con materiales que contienen una función de trabajo mayor al material con la finalidad de incrementar sus propiedades eléctricas, y tener sensores más eficientes.

1.4 Estructura de la tesis

A continuación se da una breve reseña de los capítulos que conforman este trabajo de tesis:

El **Capítulo 2**, hace referencia a los aspectos de las nuevas tendencias, como la nanociencia y la nanotecnología, enfocándose en los aspectos teóricos del material a sintetizar, óxido de zinc (ZnO), tales como propiedades físicas, estructura cristalina y propiedades eléctricas. Asimismo, se describen algunas generalidades de los sensores químicos de gases y su funcionamiento.

En el **Capítulo 3**, se describen los procedimientos empleados para el desarrollo del sensor, partiendo con la descripción de los factores que intervienen en la síntesis, la optimización del proceso usando la técnica Taguchi y la preparación de las muestras para el análisis morfológico y estructural. Continuando con la fabricación de las pastillas de los polvos de ZnO optimizados, tanto puros como impurificados y por último, se dan los detalles del método empleado para determinar las propiedades sensoras de las pastillas adicionadas con diversos metales (Ag, Ni y Cu) en una atmósfera de propano (C_3H_8), a diferentes concentraciones de gas y temperaturas de operación.

En el **Capítulo 4**, se muestran y discuten los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones estructurales y morfológicas realizadas a los polvos de ZnO obtenidos, tales como XRD, SEM, TEM y BET, respectivamente. Finalmente se muestran los resultados de la sensibilidad, el tiempo de respuesta y recuperación presentados en las pastillas sensoras manufacturadas con los polvos de ZnO puros y adicionados con los catalizadores mencionados anteriormente.

REFERENCIAS:

- [1.1] Shouu-Jinn Chang, Ting-Jen Hsueh, I-Cherng Chen, and Bohr-Ran Huang. Highly sensitive ZnO nanowire CO sensors with the adsorption of Au nanoparticles. IOP Publishing Nanotechnology. Vol. 19, 2008, pp 5
- [1.2] <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/geos/mx.html>
- [1.3] N. Jayadev Dayan, S.R. Sainkar, R.N. Karekar, R.C. Aiyer. Formulation and characterization of ZnO:Sb thick-film gas sensors. Thin Solid Films Vol. 325, 1998, pp 254–258
- [1.4] X.L. Cheng, H. Zhao, L.H. Huo, S. Gao, J.G. Zhao. ZnO nanoparticles thin film: preparation, characterization and gas-sensing property. Sensors and Actuators B Chemical. 2004, p 248
- [1.5] <http://www.inecc.gob.mx/calair-informacion-basica/521-calair-cont-aire>
- [1.6] Luis Echarri. Población, ecología y ambiente 2007. Universidad de Navarra, España
- [1.7] Andrea Mitchel Nieto Muñoz. Tesis de Maestría. Películas de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ (X= 0, 0.1, 0.2 Y 0.3): preparación y estudio de sus propiedades sensoras en CO y propano. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Nuevo León. Julio, 2014
- [1.8] A.M. Azad, S.A. Akbar, S.G. Mhaisalkar, L.D. Birkefeld, and K.S. Goto. Solid-State Gas Sensor: A Review. J. Electrochem. Soc., Vol. 139, 1992, pp 3690-3704
- [1.9] Dinesh K. Aswal, Shiv K. Gupta. Science and Technology of Chemiresistor Gas Sensors. Editorial Nova Science Publishers, Inc. New York, 2007, pp 4-6
- [1.10] H. S. Hassan, A. B. Kashyout, I. Morsi, A. A. A. Nasser and A. Raafat. Fabrication and Characterization of Nano-Gas Sensor Arrays. AIP Conference Proceedings. Vol. 1653, 2015, pp 020-042
- [1.11] J.L. Ramírez, F.E. Annanouch, M. Camara, E. LLobet, D. Briand. Single Layer Gold Hotplate, Printed on Polyimide, with Heater Used as Sensing Current Drain for Metal-oxide Gas Sensor. Procedia Engineering, Vol. 120, 2015, pp 707–710

- [1.12] Jian Wang, Pan Yang, and Xiaowei Wei. High-Performance, Room-Temperature, and No-Humidity-Impact Ammonia Sensor Based on Heterogeneous Nickel Oxide and Zinc Oxide Nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 7, 2015, pp 3816–3824
- [1.13] Kim, Wan-Tae; Kim, In-Ho; Choi, Won-Youl. Fabrication of TiO₂ Nanotube Arrays and Their Application to a Gas Sensor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.15, 2015, pp 8161-8165
- [1.14] Jarrod D. Milshtein, Soumendra N. Basu, Srikanth Gopalan, and Uday B. Pal. Simple method for determining metal power oxidation kinetics with a zirconia sensor. *J Appl Electrochem*, Vol. 45, 2015, pp 1025–1034
- [1.15] Jiarui Huang, Liyou Wang, Cuiping Gu, Zhijun Wang, Yufeng Sun, Jae-Jin Shim. Preparation of porous SnO₂ microcubes and their enhanced gas-sensing property. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol. 207, 2015, pp 782–790
- [1.16] Sunghoon Park, Gun-Joo Sun, Hyejoon Kheel, Wan In Lee, Sangmin Lee, Seung-Bok Choi, Chongmu Lee. Synergistic effects of codecoration of oxide nanoparticles on the gas sensing performance of In₂O₃ nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol.227, 2016, pp 591–599
- [1.17] Rozina Abdul Rani, Ahmad Sabirin Zoolfakar, Jian Zhen Ou, Matthew R. Field, Michael Austin, Kourosh Kalantar-zadeh. Nanoporous Nb₂O₅ hydrogen gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 176, 2013, pp 149–156
- [1.18] Feng Zhang, Anwei Zhu, Yongping Luo, Yang Tian, Jinhua Yang, and Yao Qin. CuO Nanosheets for Sensitive and Selective Determination of H₂S with High Recovery Ability. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114, 2010, pp 19214–19219
- [1.19] C.S. Prajapati, and P.P. Sahay. Influence of In doping on the structural, optical and acetone sensing properties of ZnO nanoparticulate thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. Vol. 16, 2013, pp 200–210
- [1.20] X.B. Li, Q.Q. Zhang, S.Y. Ma, G.X. Wan, F.M. Li, X.L. Xu. Microstructure optimization and gas sensing improvement of ZnO spherical structure through yttrium doping. *Sensors and Actuators B*. Vol. 195, 2014, pp 526-533

- [1.21] B.L. Zhu, D. W. Zeng, J Wu, W. L. Song, C. S. Xie. Synthesis and gas sensitivity of In-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. Vol. 14, 2003, pp 521
- [1.22] Shoou-Jinn Chang, Ting-Jen Hsueh, I-Cherng Chen and Bohr-Ran Huang. Highly sensitive ZnO nanowire CO sensors with the adsorption of Au nanoparticles. *Nanotechnology*. IOP Science. Vol. 19, 2008, 5 pp
- [1.23] Shahid Hussain, Tianmo Liu, M. Kashif, Liyang Lin, Shufang Wu, Weiwei Guo, Wen Zeng, U. Hashim. Effects of reaction time on the morphological, structural, and gas sensing properties of ZnO nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*. Vol. 18, 2014, pp 52-58

Capítulo 2

Marco Teórico

El presente Capítulo aborda los conceptos fundamentales de los óxidos semiconductores, haciendo énfasis en el ZnO, la evolución de este material y sus aplicaciones, ampliando la información respecto a las características y propiedades que lo hacen un candidato potencial para la aplicación como sensor de gases. Se describen las diferentes técnicas de síntesis reportadas en la literatura respecto a la elaboración de nanopartículas de ZnO, en particular, la precipitación homogénea. Se presentan brevemente los conceptos de sensor de gas y sus propiedades, así también el funcionamiento de los sensores químicos de gas, y finalmente se describe el efecto de la adición de los catalizadores y cómo puede mejorar el desempeño de un sensor de gases.

2.1 Óxidos semiconductores

El campo de la electrónica revolucionó gracias a la invención de los materiales semiconductores, los cuales se caracterizan por tener propiedades eléctricas intermedias entre los conductores metálicos y los aislantes. Además son los protagonistas en el desarrollo de las nuevas tecnologías, ya que son la parte activa en el desarrollo de dispositivos, siendo el primero y el más importante el transistor bipolar en 1947. El silicio (Si) y el germanio (Ge) son los semiconductores más usualmente empleados por su calidad, pureza y propiedades. Los semiconductores

compuestos se nombran compuestos binarios, ternarios o cuaternarios, dependiendo del número de elementos que constituyen la aleación [2.1-2.3]. Cabe mencionar que, los semiconductores compuestos juegan un papel cada vez más significativo en las aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas [2.2].

En los materiales compuestos se encuentran los semiconductores de óxido metálico (MO's) los cuales son usados en dos tipos de dispositivos, en aquellos que *responden a un cambio de temperatura*, el cual ocurre en la superficie del material y aquellos que *responden al cambio electrónico* como resultado de una interacción de la interface sólido-gas [2.4]. Este tipo de materiales son utilizados en la fabricación de sensores, y los óxidos metálicos tales como SnO₂, ZnO, In₂O₃, ITO y WO₃ son excelentes candidatos para dicha aplicación, ya que muestran un cambio significativo en su resistencia eléctrica; al ser expuestos a una concentración de gases reductores u oxidantes [2.5]. Entre estos materiales, destaca el ZnO en el uso como sensor de gas quimiorresistivo [2.6]. Con el progreso en las técnicas para la fabricación de nanomateriales, crece la posibilidad de obtener varios diseños de nuevas estructuras a una escala nanométrica, lo cual es benéfico en dicha aplicación ya que mejora el desempeño [2.7].

2.2 Propiedades del óxido de zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un óxido semiconductor que presenta características físicas apropiadas para ser empleado en la fabricación de sensores de gases, además de ser considerado como “el material del futuro”, ya que, ha sido estudiado desde 1935, se ha incrementado su número de aplicaciones desde entonces, por lo que ha ganado un lugar prominente en la industria electrónica, de cosméticos, fungicida, biosensores, catálisis y otras aplicaciones. El creciente interés sobre este material surge a partir del desarrollo de las nuevas tecnologías, en la manufactura de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos [2.8].

El ZnO pertenece a la familia IIB-VIA, cuyos compuestos generalmente cristalizan como zinc blenda o tipo wurtzita (Wz) [2.9].

Dentro de las propiedades del ZnO, destacan las propiedades estructurales, ya que a presión y temperatura ambiente, cristaliza en la estructura tipo wurtzita, como se muestra en la Fig. 2.1, la cual consiste en una red hexagonal que pertenece al grupo espacial $P6_3mc$, que se caracteriza por dos subredes interconectadas de Zn^{2+} y O^{2-} , de tal manera que cada ion de Zn está rodeado por un tetraedro de iones O [2.8].

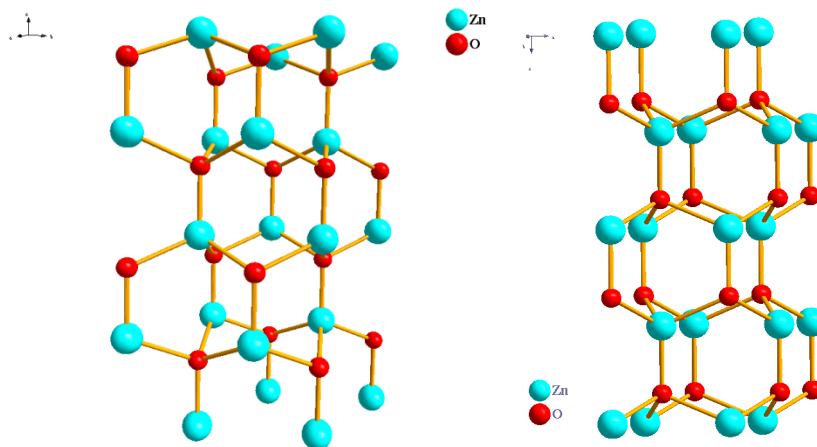


Figura 2.1 Estructura wurtzita del ZnO. Los átomos de Oxígeno se representan con el color rojo y los átomos de Zinc con color azul.

En condiciones normales de presión y temperatura los parámetros de red, para la estructura tipo wurtzita son: $a=3.253 \text{ \AA}$ y $c=5.213 \text{ \AA}$ [2.9].

El ZnO tiene una banda de energía prohibida de 3.36 eV, presenta transiciones ópticas de banda directa y una alta energía de enlace de excitones, $\sim 60 \text{ meV}$, a temperatura ambiente [2.10], lo cual lo convierte en un material atractivo para el diseño de dispositivos optoelectrónicos.

En forma nativa, el ZnO es un semiconductor tipo n, lo cual se asocia comúnmente con la desviación estequiométrica del compuesto debido a la presencia de defectos intrínsecos, tales como vacancias de oxígeno y/o zinc intersticial. Esto permite la variación de la resistividad eléctrica en un intervalo muy amplio, entre 10^6 y $10^{-4} \text{ \Omega cm}$ [2.11].

Por sus propiedades antes mencionadas, el ZnO es un material muy utilizado y es un compuesto clave en muchos procesos de manufactura industrial. En los últimos años,

con el advenimiento de la Nanociencia y la Nanotecnología, se ha permitido el desarrollo de nuevas estructuras, ampliando sus aplicaciones, los investigadores se han estado enfocando en el control de las nanoestructuras de ZnO mediante las técnicas de síntesis [2.12].

Para lograr lo anterior, varios métodos químicos se han re-adaptado para la síntesis de polvos nanocristalinos, que de acuerdo a las propiedades requeridas y su aplicación, el ZnO como películas puede ser procesado por diferentes técnicas, tales como: rocío químico [2.13-2.14], sputtering [2.15], deposición de láser pulsado (PLD) [2.16] y sol-gel [2.17], tan solo por mencionar algunas. Sin embargo, para la síntesis de nanopartículas de ZnO se han reportado pocas técnicas dentro de la literatura, entre las que se encuentran el método de precipitación homogénea [2.18], sol-gel [2.19], microemulsiones [2.20], aerosol [2.21], sonoquímica [2.22] y mecanoquímica [2.23].

Las técnicas de síntesis del material han permitido el control de las propiedades estructurales y morfológicas del ZnO, y esto a su vez permite diversificar sus aplicaciones en el sector electrónico, en celdas solares [2.24], fotocatalisis [2.25], varistores [2.26], sensor de gases [2.27], transductores, actuadores y nanocantilevers [2.28].

2.3 Técnicas de síntesis de polvos de ZnO

Las propiedades de polvos de ZnO, como son, tamaño de cristal, morfología y estructura cristalina, se han modificado mediante diferentes métodos de síntesis, y se han optimizado sus propiedades para distintas aplicaciones [2.29]. De acuerdo a la experiencia en investigación y desarrollo, este proceso de optimización continuará con cada desarrollo tecnológico y teórico. Enseguida se da una breve descripción de los métodos de síntesis de nanopartículas reportados en la literatura.

2.3.1 Método de precipitación homogénea

La técnica de *precipitación homogénea*, consiste en la preparación de una solución que contiene el catión del óxido deseado, a la cual se le añade el agente precipitante, comúnmente algún hidróxido, carbonato de amonio, urea, o ácido oxálico, el cual se

añade gota a gota, o lentamente y de manera uniforme en una solución [2.30-2.31]. Las reacciones químicas que describen el proceso son las de hidrólisis de ciertos compuestos, y reacciones de oxidación-reducción [2.31].

Las características físicas de los polvos se controlan a través de la nucleación, la cual se lleva a cabo en la fase líquida y el crecimiento de los núcleos en la fase sólida del sistema. La sobresaturación química es la fuerza conductora para que ocurra la precipitación y esta se puede lograr a través de la adición directa de algún agente precipitante y eliminando el disolvente. La precipitación es la formación de una nueva fase a partir de una fase aparentemente homogénea [2.29].

La principal ventaja de la precipitación por métodos homogéneos es que los cristales precipitados por estos métodos crecen más lentamente y producen partículas más homogéneas, regulares y de mayor tamaño. Los precipitados obtenidos están frecuentemente libres de contaminantes que pueden ser calcinados hasta un peso constante a bajas temperaturas, menores a las requeridas por otros métodos [2.31].

En la Fig. 2.2 se presenta un esquema general del proceso de la precipitación homogénea, que consiste esencialmente en la preparación de 2 soluciones acuosas, en la cual se vierte la solución denominada agente precipitante en la solución que contiene los iones del Zn (en la síntesis de ZnO), manteniendo la solución en agitación magnética y temperatura constante (25-80 °C) por un determinado tiempo, el cual va desde 1 hora hasta 6 horas. Una vez cumplido el tiempo, la solución es centrifugada y la pasta de color blanco es lavada con agua o algún alcohol varias veces (reportando como máximo 3), posteriormente el precipitado blanco es recuperado para ser secado, la temperatura de secado al igual que el tiempo varían desde 40 a 600 °C, de 2 hasta 24 horas, respectivamente. Finalmente los polvos son calcinados en un intervalo de 250 a 650 °C de 2 a 6 horas [2.32-2.38].

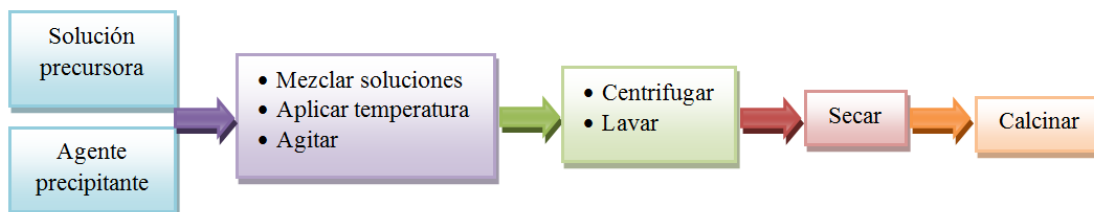


Figura 2.2 Diagrama general de la síntesis de polvos de ZnO por precipitación homogénea, de acuerdo a lo reportado en la literatura.

2.3.2 Método Sol-gel

Otro de los métodos utilizados en la síntesis de polvos de ZnO es el sol-gel [2.30], el cual consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación. Esto se inicia a partir de una solución homogénea de un alcóxido del metal, disolvente, agua y un catalizador, este último puede o no ser usado y lo anterior depende básicamente del tipo de material y su aplicación final [2.39].

El proceso *sol-gel* se divide en dos etapas, la primera es la obtención del “sol” o suspensión de partículas coloidales [2.38], a partir de la hidrólisis del alcóxido, y puede ser catalizada por medio de un ácido o una base, la suspensión obtenida es de aspecto similar a una disolución [2.39]. En la segunda etapa se forma un “gel” sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado. Esto es seguido por la deshidratación y calcinación del gel para formar los polvos [2.30].

Las estructuras tanto del *sol* como del *gel*, formados en las primeras etapas, dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, tipo de catalizador, así como, de las velocidades relativas de hidrólisis y de la condensación [2.40].

El enfoque de sol-gel es de particular interés ya que permite la adaptación de la composición microestructural mediante el control de las condiciones de la química y procesamiento del precursor. *Sol-gel* proporciona una excelente homogeneidad química del óxido y la posibilidad de derivar estructuras metaestables únicas a

temperaturas de reacción bajas. Otra de las ventajas que presenta esta técnica es el control del tamaño de partícula, morfología y superficie del óxido semiconductor. Sin embargo, el alto costo de los precursores metálicos (alcóxido o alcoholatos principalmente) es una limitante en este proceso [2.30].

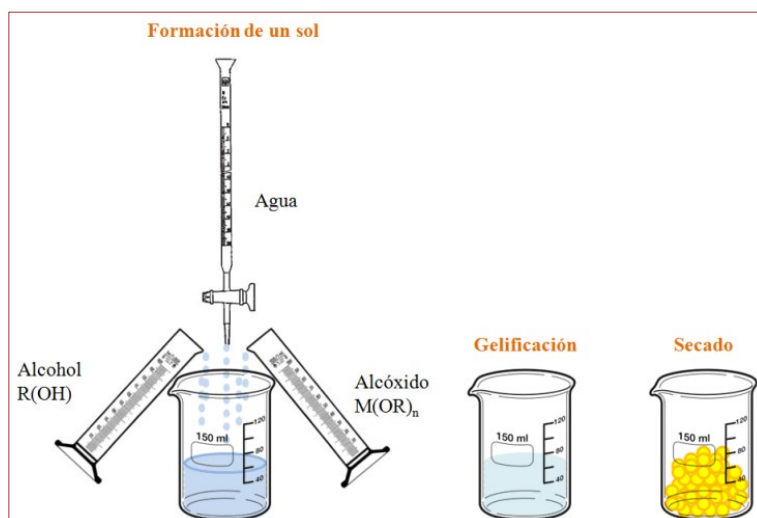


Figura 2.3 Idea fundamental de la técnica Sol-Gel.

2.3.3 Microemulsiones

Otra de las técnicas utilizada comúnmente para la obtención de polvos de ZnO es la técnica de microemulsiones, la cual Shulman y Hoar, la definen como: “*dispersiones líquidas transparentes de agua en aceite, a las cuales se le conoce como hidromiscelas oleofáticas*” [2.40]. Este método ofrece un buen camino para obtener nanocristales de óxidos semiconductores con superficie y tamaño controlado [2.30].

El proceso consiste en dos pasos, el primero es la preparación de nanopartículas en microemulsiones de agua-en-aceite, la cual es transparente en un medio líquido isotrópico con gotas de agua, de tamaño nanométrico dispersas en una fase continua de aceite y estabilizadas por moléculas de tensoactivo en la interfase agua/aceite. Estas piscinas de agua de tensoactivos cubiertas ofrecen un microambiente único para la formación de nanopartículas. Ellos actúan como microreactores para el procesamiento de las reacciones e inhiben la agregación de las partículas en exceso. Como resultado, las partículas obtenidas en un microambiente son generalmente muy finos y monodisperso. Otro paso en el proceso es cristalizar las nanopartículas

mediante el aumento de la temperatura de recocido. Las propiedades de los nanocristales, como el tamaño y la forma, se rigen por la naturaleza química del "micro-reactor" y el proceso de recocido de las nanopartículas [2.30].

De las técnicas descritas anteriormente, cabe mencionar que todas se pueden llevar a cabo en un laboratorio estándar. Autores tales como Khorand Zaka *et al.* [2.41] reporta la síntesis de polvos de ZnO en forma de placa con un tamaño de partícula de 41 nm, utilizó como materiales ácido acético, dietanolamina y ácido nítrico como agente de polimerización, agente complejo y combustible, respectivamente. Los cuales son mezclados con el precursor, acetato de zinc. Para obtener partículas homogéneas y mantener estable el sol, se utilizó un reflujo por 4 horas a 110 °C. Después, la solución fue colocada en baño de agua a una temperatura de 80 °C por 16 h, para obtener el gel, el cual, es calcinado a 750 °C.

En el caso de síntesis de ZnO por microemulsiones Pineda-Reyes *et al.* [2.42] muestran la síntesis de polvos de ZnO utilizando aceite de emú, una mezcla de surfactantes (Span 80 y Tween 80) e hidróxido de sodio como agente precipitante. Como resultado reporta partículas de ZnO del orden 31.2 nm, con una morfología semiesférica. En el procedimiento describe la mezcla de los surfactantes con el acetado de zinc y se deja reposar por 24 h, para asegurar la fase orgánica. Posteriormente a esta mezcla se le añade el agente precipitante para inducir la reacción apropiada para la formación de ZnO.

Los procesos antes decritos presentan altas temperaturas de calcinación y un largo período de secado o calcinado. Además de presentar procesos extras para inducir a la reacción de ZnO, como son tiempos de almacenamiento, reflujos y baños de agua. En cambio la técnica de precipitación homogénea utilizada en este trabajo, no requiere de procesos extras y es posible obtener polvos de ZnO desde el proceso de secado.

2.4 Polvos de ZnO nanoestructurados

Las síntesis de polvos de ZnO se han reestructurado de tal manera que se busca obtener partículas con una variación de morfologías y tamaño nanométrico. Esto se

debe a que *la nanociencia y la nanotecnología*, es considerada un área multidisciplinaria, que proporciona un amplio abanico de aplicaciones, algunas áreas son: los nuevos nanomateriales, la nanoelectrónica, la nanobiotecnología y la nanomedicina, la nueva instrumentación necesaria para trabajar en la nanoescala. Siendo los nanomateriales, los que se han colocado en las industrias rápidamente [2.43].

Dentro de las nanoestructuras se pueden mencionar nanohojas, nanoflores, nanobarras, nanocintas, nanofibras, nanotubos, nanohilos, y una amplia variedad de nanoformas [2.44]. Los materiales con dimensiones nanométricas, tienen gran superficie relativa (relación superficie y volumen), también empiezan a manifestarse comportamientos mecánicos, eléctricos u ópticos diferentes a los de un material a escala micro. Aunque otros materiales presentan características como tener poros, los cuales son utilizados para almacenar moléculas peligrosas, o filtrar sustancias nocivas, entre otras [2.43].

Por otro lado, la nanotecnología permite fabricar dispositivos electrónicos cada vez más diminutos y funcionales, algunas de las implementaciones que se han dado en recientes años son en los equipos de telefonía móvil, ordenadores, televisores, GPS, sensores, etc. Siendo la aplicación de los sensores prácticamente infinita en el campo de las aplicaciones domésticas e industriales [2.45], como la medición de contaminantes, detección de incendios, detección de explosivos [2.43], gases tóxicos de baja concentración [2.45], etc.

En la literatura, en particular para el ZnO, se han reportado diferentes morfologías, tales como nanobarras [2.46], nanoajugas [2.47], nanolambre [2.48], nanovarillas [2.49], nanoflores [2.50], tan solo por mencionar algunas. Además, estas morfologías son comúnmente reportadas como sensores de gases (los cuales se reportan en la Tabla 2.1) o fotocatalizadores.

Tabla 2.1 Nanoestructuras de ZnO aplicadas como sensores de gases

TIPO DE NANOESTRUCTURA	CATALIZADOR	GAS A SENSAR	DIMENSIONES DE LA NANOPARTÍCULA [nm]	REFERENCIA
Esférica	Itrio (Y)	O ⁻ y O ²⁻	50-150 nm	[2.51]
Nanobarra, nanoaguja	Indio	Benceno, acetona, etanol, tolueno y xileno	Diámetro: 20-50 Longitud: 150	[2.52]
		Acetona y etanol	Diámetro: 5-10 Longitud: 200	[2.53]
	Carbono		20-25	[2.53]
Nanoalambre	Oro	Monóxido de Carbono	500	[2.54]
Nanofibras, nanobarras y nanopolvos	-	Etanol, acetona y tolueno.	Tamaño del poro: 5.7, 5.3 y 4.7	[2.55]
Nanovarillas hexagonal como agujas y nanovarillas hexagonales con forma de flor	-	Etanol y dióxido de nitrógeno	Diámetro: 340 y Longitud: 3500 Diámetro: 380 Longitud: 5000 Flor: diámetro de 100 nm y un largo de 850	[2.50]
Elipses, y esferas	Aluminio y galio	-	20-35	[2.56]
Polimorfos polidispersidad	-	H ₂ , SF ₆ , C ₄ H ₁₀ , gasolina, C ₂ H ₅ OH	59-66	[2.57]
Nanovarillas	-	NO ₂	5-270	[2.49]
Nanobarras	-	Etanol	6-50	[2.58]

2.5 Sensores de gases

En general un *sensor* se define como aquel dispositivo que transforman la información física o química en una señal útil que pueda ser procesada y, por tanto, facilite información de interés de una manera rápida y sin necesidad de análisis muy complejos [2.59].

La clasificación de los sensores se da de acuerdo a magnitud que se desea medir, en este caso se desea obtener el cambio de resistencia presente en la interacción gas-superficie por lo que esta sección se enfoca a los *sensores químicos de gas* o *sensores quimiresistivos*, los cuales son transductores entre una reacción química de un determinado gas y la superficie del óxido semiconductor, el cual al entrar en contacto con el gas modifica el valor de la resistividad del material con el cual ocurre la reacción [2.59].

Las cualidades que distinguen a este tipo de sensores son: sensibilidad, selectividad, temperatura de operación, tiempo de respuesta y tiempo de recuperación. Considerando como una de las características importantes en los sensores de gas a la sensibilidad, la cual se define empíricamente como la razón R_a/R_g (resistencia normalizada), donde R_a es la resistencia en aire y R_g es la resistencia en gas, en el caso de gases oxidantes, donde la resistencia incrementa la respuesta se define como R_g/R_a (resistencia normalizada). Y la velocidad de recuperación expresada en función del tiempo (τ) necesario para una respuesta completa o recuperación de 90%. Mientras que la respuesta y la recuperación incrementan naturalmente con el incremento de la temperatura [2.60].

Para un mejor entendimiento de la relación entre las especies de gas adsorbidas en la superficie del sensor y los cambios de resistencia que sufre el material, en la siguiente sección se describe a detalle el funcionamiento de los sensores químicos de gases.

2.5.1 Principio de funcionamiento de un sensor químico de gases

El mecanismo exacto del funcionamiento de un sensor químico de gas aún es controversial debido a la complejidad del proceso. Sin embargo, éste tipo de sensores

se caracterizan principalmente por su naturaleza de detección, la cual depende principalmente de la superficie, como ya se ha mencionado anteriormente. Generalmente este tipo de sensores requieren de energía para calentar la superficie a una temperatura de operación, el cual está en un rango de 150 a 500 °C [2.61-5.63].

El modelo que explica el principio de operación para la detección de gases se basa en el cambio en la resistencia eléctrica (conductancia) debido a la adsorción del gas a sensor. Los sensores basados en óxido semiconductores tipo n (por ejemplo, ZnO, SnO₂), su funcionamiento se enfocan en la respuesta a la presencia de un gas objetivo, la cual depende de las reacciones superficiales que se producen entre las especies de oxígeno adsorbidas y el gas a sensor [2.59].

En la Fig. 2.4 se muestra el diagrama del mecanismo de funcionamiento de los sensores quimiresistivos. La Fig. 2.4 (a) presenta el mecanismo en aire (resistencia de referencia), en el cual el oxígeno adsorbido en la superficie atrapa los electrones libres debido a su alta afinidad electrónica, formando una barrera potencial en los límites del grano. Cuando el sensor se expone a una atmósfera que contiene gases reductores (hidrocarburos, CO, etanol, etc.), Fig. 2.4 (b), las moléculas de gas se adsorben en la superficie y reaccionan con especies de oxígeno reactivo (O⁻, O₂⁻ y O²⁻). Las reacciones con especies de oxígeno superficial variarán dependiendo de la temperatura y la reactividad del material base del sensor, provocando una disminución de la barrera de potencial permitiendo que los electrones fluyan fácilmente, reduciendo así la resistencia eléctrica, en función de la concentración del gas a sensor [2.59].

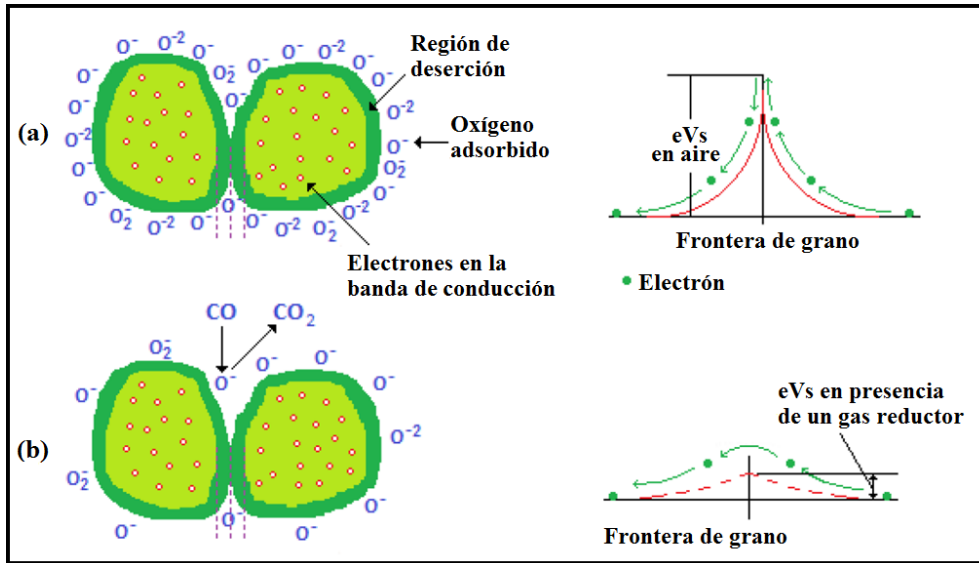
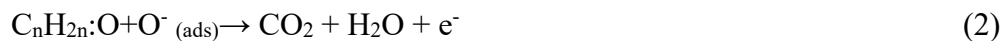


Figura 2.4. Modelo esquemático del mecanismo de operación de los sensores de gas a base de óxidos semiconductores de tipo n en presencia de gases reductores.

Puntualizando en los sensores de ZnO cuando un ion de oxígeno se adsorbe en la superficie de la pastilla de ZnO puro, atrapa uno o dos electrones de conducción para producir especies cargadas negativamente (O^- u O_2^- , dependiendo de la temperatura de funcionamiento), aunado a la presencia de gases reductores como los hidrocarburos, los electrones atrapados se liberan a la banda de conducción, lo que resulta en una disminución de la resistencia eléctrica de la superficie. La reacción general de las moléculas de hidrocarburos con oxígeno adsorbido se muestra a continuación [2.64]:



Donde: C_nH_{2n+2} , representa el metano (CH_4), propano (C_3H_8) o butano (C_4H_{10}) y $C_nH_{2n}O$ representa la oxidación parcial en la superficie del ZnO. De las ecuaciones anteriores se deduce que el mecanismo de detección es impulsado principalmente por las especies de oxígeno y su adsorción conduce a la eficiencia del sensor de gas.

Sin embargo, la respuesta del dispositivo en un ambiente del gas objetivo (sensibilidad) depende de varios factores, entre los que se encuentran: área superficial efectiva, la forma del grano y los límites del grano, principalmente. La adsorción de

gas también se ve afectada por el tamaño de grano, ya que el incremento de este disminuye la sensibilidad, lo cual es un comportamiento normal, a medida que disminuye el tamaño de grano, aumenta la relación superficie/volumen que a su vez aumenta la sensibilidad mediante la adsorción de oxígeno [2.64], además de añadir impurezas que modifiquen las propiedades superficiales del material, de tal manera que puede aumentar la sensibilidad, la selectividad y disminuir la temperatura de operación [2.65]

2.5.2 El efecto de los catalizadores

Los catalizadores que se añaden a la red del semiconductor, y tienen como objetivo modificar las propiedades superficiales del sensor (pastilla) de manera que se promueven las reacciones catalíticas, mejorando la sensibilidad, y disminuyendo la temperatura de operación a la que se presente la máxima sensibilidad [2.65]. Algunos de los catalizadores que se han utilizado en los sensores de gas a base de ZnO se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Aditivos utilizados en los sensores de gases a base de ZnO

CATALIZADOR	GAS A ANALIZAR	REFERENCIA
Sn	NO ₂	[2.66]
Cu	CO	[2.67]
Al, In, Cu, Sn, Fe	Vapor de Etanol	[2.68]
Grafeno	NO ₂	[2.69]
Ca, Al	CO ₂	[2.70]
Co	C ₂ H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , CO, H ₂	[2.71]
Ag	Acetona	[2.72]
Ni	Amónico	[2.73]
Mn	Acetona	[2.74]

Uno de los criterios para la elección de los catalizadores es su función de trabajo, siendo los adecuados aquellos que presentan un valor alto, ya que lo que se busca es un vaciamiento de electrones, creando una zona de deserción entre el ZnO y el catalizador. En la Tabla 2.3 se enlistan algunos de los elementos utilizados como catalizadores, que se eligen de acuerdo a su función de trabajo.

Tabla 2.3 Lista de materiales utilizados comúnmente como catalizadores en sensores de gases

ELEMENTO CATALIZADOR	FUNCIÓN DE TRABAJO (eV)	REFERENCIA
Cobre (Cu)	4.98	[2.75]
Plata (Ag)	4.73	[2.75]
Oro (Au)	5.1	[2.76]
Paladio (Pd)	5.3	[2.77]
Platino (Pt)	5.43	[2.76]
Rutenio (Ru)	5.0	[2.78]
Níquel (Ni)	5.35	[2.75]
Aluminio (Al)	4.54	[2.79]
Carbono (C)	5.05	[2.80]
Zinc (Zn)	4.33	[2.81]

En sí, el rol de los catalizadores es incrementar la velocidad de las reacciones promovidas por las impurezas, los cuales actúan como sitios de adsorción para las especies a detectar [2.82], es decir, promueve la oxidación de los gases de la atmósfera, esto se puede analizar mediante el modelo “spillover” [2.83].

El efecto spillover se refiere a la interacción química, en la cual el catalizador metálico disocia la molécula del gas a detectar, cuyos átomos se pueden adsorber sobre la superficie del semiconductor y eventualmente reaccionan con el oxígeno, provocando una aceleración en la reacción [2.83]. Yamazoe *et al.* propuso el modelo químico mencionado, el cual se representa en la Fig. 2.5 [2.84], en el cual las moléculas del gas a detectar (H_2) es disociado por el elemento catalizador y las moléculas disociadas (H) se desbordan sobre la superficie y reaccionan con el oxígeno adsorbido, por lo que el catalizador facilita la reacción entre el gas a detectar (H_2) y el oxígeno adsorbido en la superficie del semiconductor [2.85]. Este tipo de

disociaciones son representativas y por lo tanto se pueden considerar similares para otros gases, como el oxígeno [2.86], el propano (C_3H_8) [2.86], entre otros.

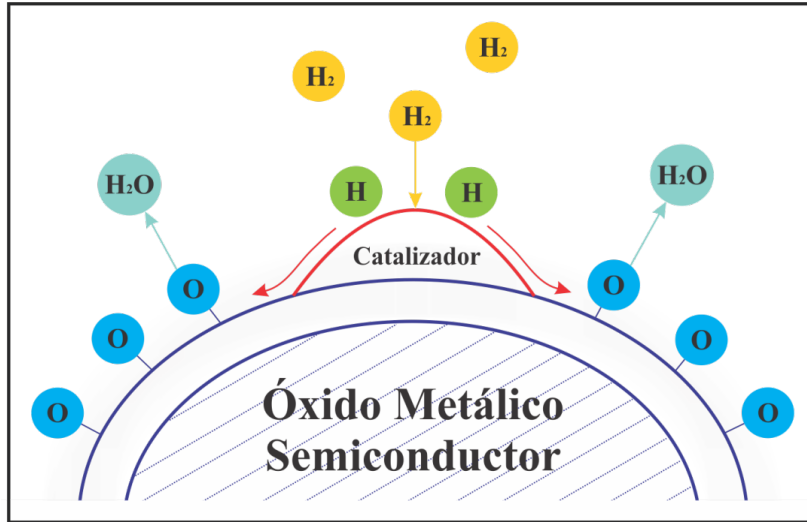


Figura 2.5 Esquema del modelo spillover del catalizador sobre la superficie del material semiconductor.

Adicional al modelo de spillover, el modelo del control de la energía de Fermi determina el contacto electrónico entre el óxido semiconductor y el catalizador, lo que resulta en un alineamiento de los niveles de Fermi formando una barrera Schottky; debido a las diferentes funciones de trabajo, como se ilustra en la Fig. 2.6, produciéndose una deserción de electrones en la región de carga espacial. En el modelo de bandas, las impurezas en la superficie del semiconductor actúan como receptores mientras que el semiconductor actúa como un transductor de los cambios que tienen lugar en la superficie al adsorberse un gas [2.88-2.89].

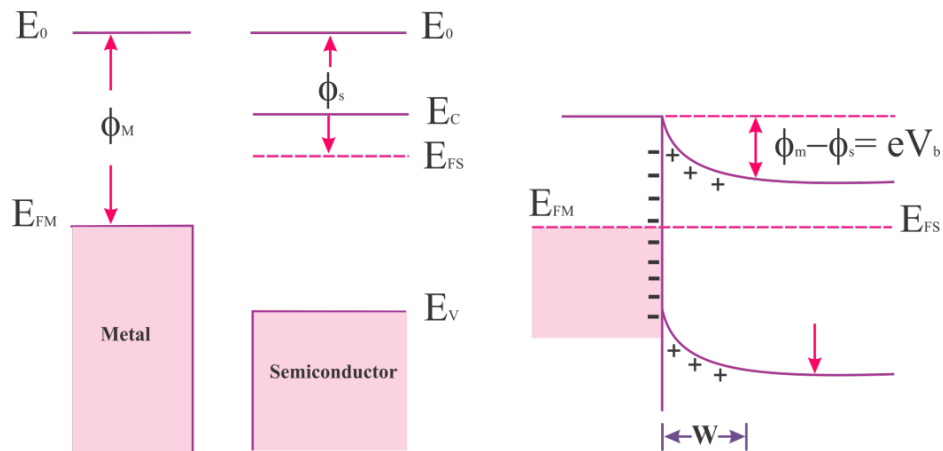


Figura 2.6 Esquema del modelo control de la energía de Fermi.

En la Fig. 2.6 se presenta el esquema del doblamiento de las bandas debido al efecto del control de la energía de Fermi del catalizador sobre la superficie del semiconductor, donde E_0 es el nivel de vacío, E_C y E_V son los bordes de la banda de conducción y valencia, E_{FS} la posición del nivel de Fermi del semiconductor, Φ_m y Φ_s la función de trabajo del metal y semiconductor y eV_b es la altura de la barrera de potencial [2.89].

REFERENCIAS:

- [2.1] Lluís Prat Viñas, Josep Calderer Cardona. Dispositivos electrónicos y fotónicos: fundamentos. Edición UPC. Barcelona 2003. pp 11-17
- [2.2] Alan M. Portis, Hugh D. Young. Electrónica de semiconductores, Vol. 12. Editorial Reverté, S. A. Barcelona, 1974. pp 1-8
- [2.3] Yuri G. Gurevich y Felipe Pérez Rodríguez. Fenómenos de transporte en semiconductores. Fondo de Cultura Económica, México 2007. pp 299
- [2.4] Joseph R. Stetter. A surface Chemical view of gas detection. Journal of colloid and Interdace Science, Vol. 65, No. 3, 1978, pp 432-443
- [2.5] J. N. Panchal, S. G. Patel and V. S. Vaishnav. Fabrication of carbon tetrachloride gas sensors using indium tin oxide thin films. Sensors and Actuators B: Chemical. Vol. 23, 1995, pp 49-53
- [2.6] M. Hjiri, L. El Mir, S.G. Leonardi, A. Pistone, L. Mavilia, G. Neri. Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors. Sensors and Actuators B, Vol. 196, 2014, pp. 413-420
- [2.7] Keita Kakiuchi, Eiji Hosono, Toshio Kimura, Hiroaki Imai and Shinobu Fujihara. Fabrication of mesoporous nanosheets from precursor templates grown in aqueous solution. Jouranl Sol-Gel Sceince Tenchonology. Vol. 39, 2006, pp 63-72
- [2.8] Chennupati Jagadish and Stephen Pearton. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures. Processing, Properties, and Applications. Elsevier, 1st Edition. Hong Kong. 2006
- [2.9] Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Hadis Morkoç and Ümit Özgür. 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [2.10] O. Oprea , E. Andronescu, B. S. Vasile, G. Voicu, C. Covaliu. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 6, 2011, pp 1393-1401
- [2.11] G.S. Trivikrama Rao , D. Tarakrama Rao. Sensors and Actuators B. Vol. 55, 1999, pp 166–169
- [2.12] Chennupati Jagadish, Stephen J. Pearton. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Nanostructures, Editorial Elseiver 2006

- [2.13] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. IOPscience, Materials California. Vol. 17, 2009
- [2.14] Haibo Zeng, Weiping Cai, Yue Li, Jinlian Hu, and Peisheng Liu Composition/Structural Evolution and Optical Properties of ZnO/Zn Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid Media. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, 2005, pp 18260–18266
- [2.15] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes Jr. Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by RF magnetron sputtering. *Appl. Phys. Lett.* Vol. 82, 2003, pp 1117.
- [2.16] X. W. Sun, and H. S. Kwok. Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.* Vol. 86, 1999, pp 408
- [2.17] T Schuler, and M.A Aegerter. Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings. *Thin Solid Films*, Vol. 351, 1999, pp 125–131
- [2.18] Surabhi Siva Kumar, Putcha Venkateswarlu, Vanka Ranga Rao, and Gollapalli Nageswara Rao. Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles. *International Nano Letters*, 3:30, 2013, pp. 1-6
- [2.19] S.S. Alias, A.B. Ismail, and A.A. Mohamad. Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol–gel centrifugation. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 499, 2010, pp 231-237
- [2.20] B.P. Lima, J. Wang, S.C. Ng, C.H. Chew, and L.M. Gan. A Bicontinuous Microemulsion Route to Zinc Oxide Powder. *Ceramics International*. Vol. 24, 1998, pp 205–209
- [2.21] Raivo Jaaniso and Ooi Kiang Tan. *Semiconductor Gas Sensors*. Woodhead Publishing Limited, Philadelphia, PA, USA, 2013, pp 4-5
- [2.22] Prof. Toivo T. Kodas. *Generation of complex Metal Oxides by Aerosol Processes: Superconducting ceramic particles and films*. First published: 1989
- [2.23] Anukorn Phuruangrat, Oranuch Yayapao, Somchai Thongtem, Titipun Thongtem. Photocatalytic activity of ZNO with different morphologies synthesized by a sonochemical method. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 90, 2016, pp. 949–954. © Pleiades Publishing, Ltd., 2016

- [2.24] L. Shen, N. Bao, K. Yanagisawa, K. Domen, A. Gupta, C.A. Grimes. Direct synthesis of ZnO nanoparticles by a solution-free mechanochemical reaction. *Nanotechnology*, Vol. 17, 2006, pp 5117-5123
- [2.25] Ka Kan Wong, Annie Ng, Xin Yi Chen, Yip Hang Ng, Yu Hang Leung, Kam Hong Ho, Aleksandra B. Djurišić, Alan Man Ching Ng, Wai Kin Chan, Lihong Yu, and David Lee Phillips. Effect of ZnO Nanoparticle Properties on Dye-Sensitized Solar Cell Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 4, 2012, pp 1254–1261
- [2.26] Sana Akir, Alexandre Barras, Yannick Coffinier, Mohamed Bououdina, Rabah Boukherroub, and Amel Dakhlaoui Omrani. Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and the invisible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B. *Ceramics International* Vol. 42, 2016, pp 10259–10265
- [2.27] A.I. Ivon, A.B. Glot, R.I. Lavrov, T.A. Bubel. Temperature dependence of zinc oxide grain resistivity in ZnO varistor ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 656, 2016, pp 740-744
- [2.28] P Suchorska-Woźniak, W Nawrot, O Rac, M Fiedot, H Teterycz. Improving the sensitivity of the ZnO gas sensor to dimethyl sulfide. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* Vol. 104, 2015
- [2.29] Chennupati Jagadish, Stephen J. Pearton. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Nanostructures*. ELSEVIER. 1st. edition , 2006
- [2.30] J.E. Rodríguez-Páez. Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, Vol. 40, 2001, pp 173-184
- [2.31] Adachi, Sadao. "Handbook on Physical Properties of Semiconductors". Vol. 3 Editor Kluwer Academic. 2004
- [2.32] Ruren Xu, Wenqin Pang, Qisheng Huo Amsterdam. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. Elsevier B.V. Netherland, 2011, pp 429-435
- [2.33] Néstor Riaño Cabrera. *Fundamentos de química analítica básica. Análisis cuantitativo*. Editorial Universidad de Caldas. Ciencias Exactas y Naturales. Segunda Edición, Colombia 2007. pp 128-130

- [2.34] R K Sharma, Sandeep Patel and K C Pargaien. Synthesis, characterization and properties of Mn-doped ZnO nanocrystals. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* Vol. 3 2012, (5pp)
- [2.35] Davood Raoufi. Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. *Renewable Energy.* Vol. 50, 2013, pp 932-937
- [2.36] Jiaqiang Xu, Qingyi Pan, Yu'an Shun, Zhizhuang Tian. Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor. *Sensors and Actuators B.* Vol. 66, 2000, pp 277–279
- [2.37] Hailin Tian, Huiqing Fan, Hui Guo, Na Song. Solution-based synthesis of ZnO/carbon nanostructures by chemicalcoupling for high performance gas sensors. *Sensors and Actuators B,* Vol. 195, 2014, pp 132–139
- [2.38] Zhigang Jia, Daping Ren, Lixin Xu, Rongsun Zhu. Preparation, characterization and photocatalytic activity of porous zinc oxide superstructure. *Materials Science in Semiconductor Processing.* Vol. 15, 2012, pp 270–276
- [2.39] X.H. Huang, R.Q. Guo, J.B. Wu, P. Zhang. Mesoporous ZnO nanosheets for lithium ion batteries. *Materials Letters.* Vol. 122, 2014, pp 82–85
- [2.40] Martin Gago, José Ángel. “Nanociencia y Nanotecnología. Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro”. Ed. Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología. pp 189-199
- [2.41] A. Khorand Zaka, M. Ebrahimizadeh Abrishami, W.H. Abd. Majid, Ramin Yousefi, S.M. Hosseini. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol–gel combustion method. *Ceramics International.* Vol. 37, 2011, pp 393-398
- [2.42] Ana M.Pineda-Reyes, M. de la L.Olvera. Synthesis of ZnO nanoparticles from water-in-oil (w/o) microemulsions. *Materials Chemistry and Physics.* Vol. 203, 2018, pp 141-147
- [2.43] Mauricio Pacio Castillo, Cesia Guarneros Aguilar. “Sensores de gases”. *Saberes y Ciencia.* 14 de Septiembre del 2013

- [2.44] Dr. Antonio E. Jiménez González. Depósito químico sol-gel. Centro de Investigación en Energía UNAM. 2011
- [2.45] María Teresa Ramírez Palma, Rafael Huirache Acuña, Guillermo Espinosa Acosta y Genoveva Hernández Padrón. Estado del arte del proceso sol-gel en México
- [2.46] CIENCIA ergo sum, Vol. 17-2, julio - octubre 2010. Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México. pp 183-188
- [2.47] G. Eranna. Metal oxide Nanostructures as gas sensing device. Ed. CRC Press Taylor & Francis Group. 2012, pp 153-178
- [2.48] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K.Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, and T. Steiner. Materials Today, June 2014
- [2.49] B.L. Zhu, D. W. Zeng, J Wu, W. L. Song, C. S. Xie. Synthesis and gas sensitivity of In-doped ZnO nanoparticles. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. Vol. 14, 2003, pp 521-526
- [2.50] Yefan Chen, Darren Badnall, Takafumi Yao. Materials Science and Engineering B Vol. 75, 2000, pp 190-198
- [2.51] Faying Fan, Yongjun Feng, Shouli Bai, Junting Feng, Aifan Chen, Dianqing Li. Synthesis and gas sensing properties to NO₂ of ZnO nanoparticles. Sensors and Actuators B. Vol. 185, 2013, pp 337-382
- [2.52] Shahid Hussain, Tianmo Liu, M. Kashif, Liyang Lin, Shufang Wu, Weiwei Guo, Wen Zeng, U. Hashim. Effects of reaction time on the morphological, structural, and gas sensing properties of ZnO nanostructures. Materials Science in Semiconductor Processing. Vol. 18, 2014, pp 52-58
- [2.53] X.B. Li, Q.Q. Zhang, S.Y. Ma, G.X. Wan, F.M. Li, X.L. Xu. Microstructure optimization and gas sensing improvement of ZnO spherical structure through yttrium doping. Sensors and Actuators B. Vol. 195, 2014 pp 526-533
- [2.54] B.L. Zhu, D. W. Zeng, J Wu, W. L. Song, C. S. Xie. Synthesis and gas sensitivity of In-doped ZnO nanoparticles. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. Vol. 14, 2003, pp 521.

- [2.55] Hailin Tian, Huiqing Fan, Hui Guo, Na Song. Solution-based synthesis of ZnO/carbon nanostructures by chemical coupling for high performance gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol. 195, 2014, pp 132-139
- [2.56] Shoou-Jinn Chang, Ting-Jen Hsueh, I-Cherng Chen and Bohr-Ran Huang. Highly sensitive ZnO nanowire CO sensors with the adsorption of Au nanoparticles. *IOP Science Nanotechnology*. Vol. 19, 2008
- [2.57] Shaohong Wei, Shaomei Wang, Yan Zhang, Meihua Zhou. Different morphologies of ZnO and their ethanol sensing property. *Sensors and Actuators B: chemical*. Vol. 192, 2014. pp 480-487
- [2.58] Ransong Wu, Weijia Zhang, Hui Zhang, Dengyuan Song, Qiang Ma, Jia Liu, Xiaobo Ma, Leng Zhang, Lei Zhang, Haiyang Song. Investigation of aluminum and gallium co-doped ZnO powders and their effects on the properties of targets. *Materials Science in Semiconductor Processing*. Vol. 19, 2014, pp 24-31
- [2.59] Jiaqiang Xu, Qingyi Pan, Yu'an Shun, Zhizhuang Tian. Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol. 66, 2000, pp 277-279
- [2.60] Asieh Sadat Kazemi, Reza Afzalzadeh, Mohamadreza Abadyan. ZnO Nanoparticles as Ethanol Gas Sensors and the Effective Parameters on Their Performance. *Journal of Materials Science & Technolog*. Vol. 29, 2013, pp 393-400
- [2.61] Corona Ramírez Leonel Germán, Abarca Jiménez Griselda Stephany, Mares Carreño Jesús. *Sensores y Actuadores. Aplicaciones con Arduino*. Grupo Editorial Patria. 2014, pp 262
- [2.62] Raivo Jaaniso and Ooi Kiang Tan. *Semiconductor gas sensor*. Editorial Woodhead Publishing Limited. UK, 2013, pp 3-12
- [2.63] Neri G., Donato N., d'Amico A., Di Natale C. *Better Sensors Through Chemistry: Some Selected Examples*. *Sensors and Microsystems. Lecture Notes in Electrical Engineering*. Vol 91. Springer, Dordrecht 2011, pp 19-30

- [2.64] Jing Kong¹, Nathan R. Franklin¹, Chongwu Zhou, Michael G. Chapline, Shu Peng, Kyeongjae Cho, Hongjie Dai. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. *Science*. Vol. 287, 2000, pp 622-625
- [2.65] Chengxiang Wang, Longwei Yin, Luyuan Zhang, Dong Xiang and Rui Gao. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. *Sensors*. Vol. 10, 2010, pp 2088-2106
- [2.66] Heberto Gómez-Pozos, T.V. Karthik, M de la Luz Olvera, Abel García Barrientos, Obed Pérez Cortés, J. Vega-Pérez, A. Maldonado, R. Pérez-Hernández, V. Rodríguez-Lugo. ZnO thin films as propane sensors: Band structure models to explicate the dependence between the structural and morphological properties on gas sensitivity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 106, 2017, pp 16-28
- [2.67] Filipetti, V. Fiorentini, G. Cepellini, Al Bosin. Anomalous relaxations and chemical trends at III-V semiconductor nitride nonpolar surface. *Phys. Rev. B*. Vol. 59, 1999, pp 8026
- [2.68] S.T. Shishiyanu, .T.S. Shishiyanu, O.I. Lupan. Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO₂ gas sensor. *Sensors and Actuators B*. 2005, pp 379-386
- [2.69] H. Gong, J. Q. Hu, J. H. Wang, C. H. Ong, F. R. Zhub. Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 115, 2006, pp 247-251
- [2.70] M Miki-Yoshida, J Morales, J Solis. Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour. *Thin Solid Films*. 2000 pp 137-140
- [2.71] Jie Liu, Shan Li, Bo Zhang, Yan Xiao, Yuan Gao, Qiuyue Yang, Yinglin Wang, Geyu Lu. Ultrasensitive and low detection limit of nitrogen dioxide gas sensor based on flower-like ZnO hierarchical nanostructure modified by reduced graphene oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol. 249, 2017, pp 715-724
- [2.72] R.Dhahri, S.G.Leonardi, M.Hjiria, L. El Mir, A.Bonavitab, N.Donato, D.Iannazzo, G.Neri. Enhanced performance of novel calcium/aluminum co-

- doped zinc oxide for CO₂ sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol. 239, 2017, pp 36-44
- [2.73] Gongwei Xiao, Weigen Chen, Shangyi Peng, Chutian Yu, Zikai Jiang. Competitive adsorption of gases dissolved in transformer oil on Co-doped ZnO (0001) surface. *Computational Materials Science*. Vol. 142, 2018, pp 72-81
- [2.74] Yas Al-Hadeethi, Ahmad Umar, Ahmed A.Ibrahim, Saleh H.Al-Heniti, Rajesh Kumar, S.Baskoutas, Bahaudin M.Raffah. Synthesis, characterization and acetone gas sensing applications of Ag-doped ZnO nanoneedles. *Ceramics International*. Vol. 43, 2017, pp 6765-6770
- [2.75] R. Sankar Ganesh, E. Durgadevi, M. Navaneethan, V. L. Patil, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, S. Kawasaki, P. S. Patil, Y. Hayakawa. Controlled synthesis of Ni-doped ZnO hexagonal microdiscs and their gas sensing properties at low temperature. *Chemical Physics Letters*. Vol. 689, 2017, pp 92-99
- [2.76] R. Sankar Ganesh, E. Durgadevi, M. Navaneethan, V. L. Patil, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, S. Kawasaki, P. S. Patil, Y. Hayakawa. Low temperature ammonia gas sensor based on Mn-doped ZnO nanoparticle decorated microspheres. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 721, 2017, pp 182-190
- [2.77] Charles Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*, 3^o Edición. Editorial Reverté, S. A. de C.V. España 1997
- [2.78] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/>
- [2.79] Robert B. Northrop. *Introduction to Instrumentation and Measurements*, Third Edition. CRC Press. Taylor & Francis Group, LLC. 2014
- [2.80] H.N.Alshareef, H.C.Wen, H.F.Luan, K.Choi, H.R.Harris, Y.Senzaki, P.Majhi, B.H.Lee, B.Foran, G.Lian. Temperature dependence of the work function of ruthenium-based gate electrodes. *Thin Solid Films*. Vol. 515, 2006, pp 1294-1298
- [2.81] H. L. Skriver and N. M. Rosengaard. Surface energy and work function of elemental metals. *Physical Review B*. Vol. 46, 1992 pp 7157-7168

- [2.82] Masashi Shiraishi, Masafumi Ata. Work function of carbon nanotubes. Carbon. Vol. 39, 2001, pp 1913-1917
- [2.83] Herbert B. Michaelson. The work function of the elements and its periodicity. Journal of Applied Physics. Vol. 48, 1977, pp 4729-4733
- [2.84] José A. Rodríguez and Marcos Fernández-García. Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials, JohnWiley & Sons, Inc. 2007, pp 411-418
- [2.85] S. Yamauchi, Chemical Sensor Technology, Vol. 4, Copublished by Kodansha LTD and Elsevier Science Publishers, 1992
- [2.86] Prabakaran Shankar, John Bosco Balaguru Rayappan. Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases - A review. Science JET. Vol. 4, 2015
- [2.87] John Vetelino, Aravind Reghu. Introduction to Sensors. CRC Press Taylor & Francis Group, U.S. 2011
- [2.88] D. Kohl. The Role of Noble Metals in the Chemistry of Solid-state Gas Sensors. Sensors and Actuators. 1990, pp 158-165
- [2.89] Jacob Morales. Tesis de Maestría. Síntesis y caracterización de polvos nanoestructurados de TiO₂ y su aplicación en sensores de gas. Cinvestav, México 2014

Capítulo 3

Generalidades del Desarrollo Experimental

En esta sección se describe el procedimiento empleado para la síntesis de polvos nanométricos de óxido de zinc empleando la técnica de precipitación homogénea y el método estadístico de Taguchi, para optimizar el proceso de síntesis. Así mismo, se describe la preparación de las muestras para el análisis estructural y morfológico, utilizando las técnicas de difracción de rayos X y microscopías de barrido y transmisión, respectivamente. Además se presenta la caracterización BET, para determinar el volumen total de poro y el área superficial.

3.1 Síntesis de polvos de óxido de zinc

Los polvos de ZnO fueron sintetizados mediante la técnica de *Precipitación Homogénea*. En la preparación de los polvos de ZnO se realizaron dos etapas; la primera etapa consistió en 18 experimentos, y la segunda etapa en 8 experimentos, los cuales fueron propuestos de acuerdo al tamaño de partícula de los polvos de ZnO de la primera etapa aplicando el método estadístico para diseños robustos Taguchi.

En la primera propuesta se eligieron 8 variables involucradas en la síntesis de polvos de ZnO, los cuales fueron: tipo de precursor de zinc, tipo de agente precipitante, concentración molar de Zn (M), porcentaje de saturación (%), tipo de disolvente, temperatura de síntesis (°C), velocidad de agitación (rpm) y tiempo de agitación

(min). Para cada una de estas variables se determinaron 3 niveles, a excepción del tipo de precursor en el cual solo se consideraron 2.

Tabla 3.1. Presentación de los parámetros en la síntesis de nanopulvos de ZnO

FACTOR	DESCRIPCIÓN	NIVEL		
		1	2	3
A	Tipo de precursor de Zn	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-
B	Tipo de precipitante	NaOH	(NH ₄) ₂ CO ₃	NH ₄ OH
C	Concentración molar de Zn (M)	0.05	0.2	0.5
D	Porcentaje de saturación (%)	5	25	50
E	Tipo de disolvente	DI-H ₂ O	CH ₃ -OH	CH ₃ -CH ₂ -OH
F	Temperatura de síntesis (°C)	30	50	70
G	Velocidad de agitación (rpm)	300	500	1000
H	Tiempo de agitación (min)	30	60	120

Donde, Zn(CH₃COO)₂·2H₂O es acetato de zinc (AcZn), Zn(NO₃)₂·6H₂O es nitrato de zinc, NaOH es hidróxido de sodio, (NH₄)₂CO₃ es carbonato de amonio, NH₄OH es hidróxido de amonio y los disolventes: agua desionizada (DI-H₂O), metanol (CH₃-OH) y etanol (CH₃-CH₂-OH), todo el material utilizado es de grado reactivo, en el caso de las sales son marca Sigma Aldrich y los disolventes marca J.T. Baker.

Utilizando los datos anteriores a continuación se describe el procedimiento a detalle de la síntesis de polvos de ZnO por la técnica de precipitación homogénea, para la cual se siguió el procedimiento siguiente, primeramente los precursores de Zn ((AcZn o Zn(NO₃)₂)) se disolvieron en 60 ml de agua desionizada (DI-H₂O), mientras que los agentes precipitantes (NaOH, (NH₄)₂CO₃ o NH₄OH), fueron disueltos de manera separada en 100 ml de disolvente (H₂O, CH₃-OH o CH₃-CH₂-OH). Una vez que se tienen las soluciones homogéneas (Tabla 3.2), son mezcladas por pares, una solución precursora y una solución precipitante, manteniendo la temperatura (30, 50 o 70 °C) de la reacción y la velocidad de agitación (300, 500 y 1000 rpm) por un tiempo de (30, 60 o 120 min).

Posteriormente, las soluciones obtenidas fueron centrifugadas en un equipo Eppendorf modelo 5430, a una velocidad de 4500 rpm durante 6 minutos, hasta

obtener una pasta sólida de color blanco, la cual fue lavada tres veces con metanol. A continuación las pastas resultantes fueron secadas en aire en un horno convencional a 100 °C durante 1 h (ECOSHEL Modelo HV-20); finalmente los polvos fueron calcinados en atmósfera de aire en un horno de alta temperatura a 400 °C durante 2 horas, con el fin de remover los compuestos orgánicos residuales.

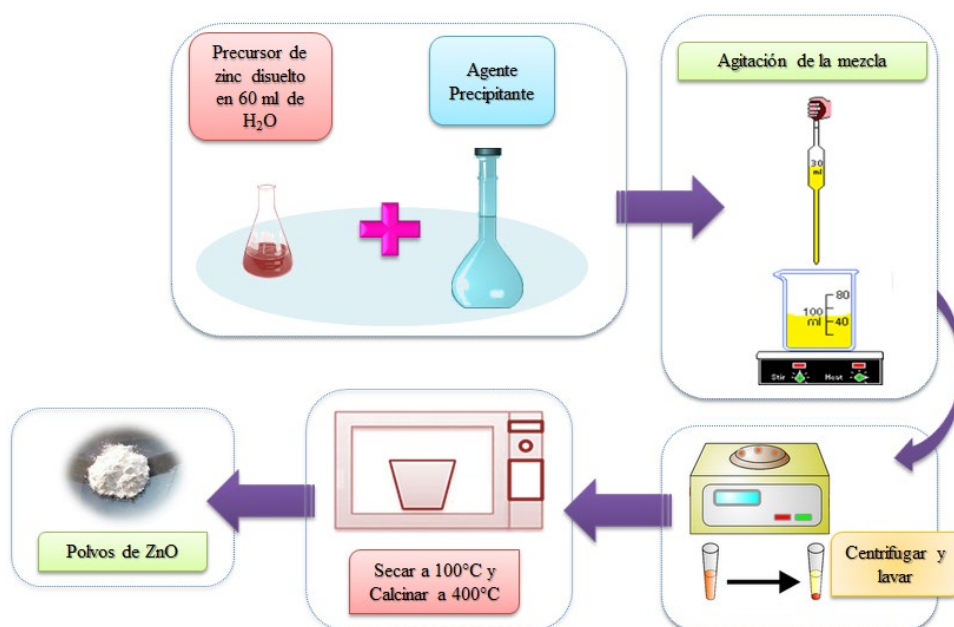


Figura 3.1. Diagrama esquemático del proceso de síntesis de los polvos de ZnO.

Tabla 3.2. Reacciones de las soluciones

SOLUTO	DISOLVENTE	PRODUCTO
$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O_{(s)}$	$H_2O_{(l)}$	$Zn^{+2}_{(ac)} + 2CH_3COO^{-}_{(ac)}$
$Zn(NO_3)_2_{(s)}$	$H_2O_{(l)}$	$Zn^{+2}_{(ac)} + 2NO_3^{-}_{(ac)}$
$NaOH_{(s)}$	$H_2O_{(l)}$	$Na^{+}_{(ac)} + OH^{-}_{(ac)}$
$(NH_4)_2CO_3_{(s)}$	$H_2O_{(l)}$	$2NH_4_{(ac)} + CO_3^{-2}_{(ac)}$
$NH_4OH_{(l)}$	$H_2O_{(l)}$	$NH_4_{(ac)} + OH^{-}_{(ac)}$
$NaOH_{(s)}$	$CH_3OH_{(l)}$	$Na^{+}_{(ac)} + OH^{-}_{(ac)}$
$(NH_4)_2CO_3_{(s)}$	$CH_3OH_{(l)}$	$2NH_4_{(ac)} + CO_3^{-2}_{(ac)}$
$NH_4OH_{(l)}$	$CH_3OH_{(l)}$	$NH_4_{(ac)} + OH^{-}_{(ac)}$
$NaOH_{(s)}$	$CH_3 - CH_2OH_{(l)}$	$Na^{+}_{(ac)} + OH^{-}_{(ac)}$
$(NH_4)_2CO_3_{(s)}$	$CH_3 - CH_2OH_{(l)}$	$2NH_4_{(ac)} + CO_3^{-2}_{(ac)}$
$NH_4OH_{(l)}$	$CH_3 - CH_2OH_{(l)}$	$NH_4_{(ac)} + OH^{-}_{(ac)}$

Para determinar la influencia de las variables en el proceso de síntesis de los polvos de ZnO se utilizó el método *Taguchi*, el cual consiste en aplicar la estadística en procesos robustos ayudando a disminuir la complejidad involucrada en el diseño experimental, comparado con las técnicas convencionales, relacionando cualquier parámetro a obtener con las variables del proceso, dando como resultados el mejor producto y de la mejor calidad [3.1].

Una vez que se han definido las variables y los niveles, se propone una matriz ortogonal, con la finalidad que esta englobe todas las posibles combinaciones [3.2], tal como lo propone la técnica Taguchi. Dado que se identificaron 7 variables a 3 niveles, se determina la matriz a partir de la siguiente ecuación:

$$L = 1 + k(n - 1) \quad (3.1)$$

Donde, L es el arreglo de la matriz ortogonal, k es la cantidad de variables y n es la cantidad de niveles de cada variable.

Una vez obtenidos los polvos de ZnO, estos se caracterizaron mediante diferentes técnicas, tales como: difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y análisis de área superficial BET, las cuales permiten obtener información de las propiedades estructurales y morfológicas de las muestras. Específicamente, el tamaño de cristal se estima de los espectros de XRD, y el tamaño de partícula de las micrografías obtenidas mediante SEM y TEM, mientras que el análisis de fisisorción por N₂ fue utilizado para determinar el volumen total de poro y el área superficial. Cada una de las técnicas mencionadas se describen en la siguiente sección.

3.2 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización utilizadas para determinar las propiedades estructurales y morfológicas de los polvos de ZnO fueron, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Adicional a estas caracterizaciones se realizó un análisis de adsorción de nitrógeno, Brunauer-Emmett-Teller (BET). El análisis BET fue

realizado únicamente a los polvos optimizados con el fin de determinar el volumen total de poro y el área superficial específica.

3.2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una de las herramientas de caracterización más importantes en ciencia de los materiales y química del estado sólido. Esta técnica se usa, principalmente, para analizar la estructura de los cristales [3.3] y determinar el tamaño de cristalito [3.4]. De los parámetros que se pueden obtener con esta técnica destaca, la identificación de la fase cristalina, tamaño de partícula, coeficiente de textura y diagrama de polos [3.5]. La *identificación de fases* se puede determinar mediante las distancias interplanares y el parámetro de red que forman las especies atómicas [3.6].

La técnica de XRD consiste en hacer incidir los rayos X, generados por la desaceleración de un haz de electrones al impactarse con un blanco, sobre el material a analizar, y como resultado de su interacción con los átomos del material, éstos serán difractados al mismo ángulo, respecto a la superficie [3.7, 3.8].

Bragg sugirió que si la estructura del material es repetitiva en las tres dimensiones se tienen planos paralelos con la misma distribución de átomos, llamado planos de Bragg. En esta situación, si los rayos X monocromáticos inciden sobre los átomos de un plano pueden ser reflejados especularmente, siempre y cuando se satisfaga la condición para la interferencia constructiva entre las reflexiones de planos atómicos sucesivos (ec. 3.2) [3.3, 3.9], dada por la siguiente ecuación,

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.2)$$

Siendo, λ la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de difracción, d es la distancia entre los planos adyacentes del sistema (hkl) y n es un número entero que representa el orden de la difracción. La reflexión de Bragg puede producirse únicamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$ [3.9].

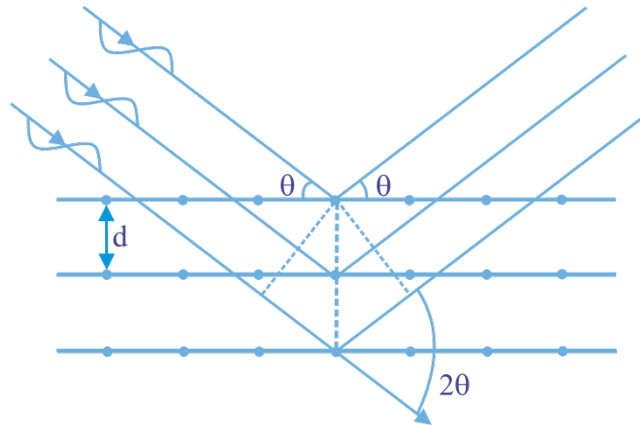


Figura 3.2. Representación de la Ley de Bragg, interacción de los rayos X con la estructura del sólido.

El tamaño promedio de cristalito (D_{hkl}) se determina a partir de la fórmula de Debye-Scherrer, dada por la siguiente fórmula:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.3)$$

Donde, D_{hkl} es el tamaño del cristal (en nm), k (factor de forma) = 0.8-1.39, (usualmente se usa un factor cercano a la unidad, por ejemplo, 0.9), λ es la longitud de onda de la radiación (en nm), β es el ancho del pico a la mitad de la altura (en radianes) o FWHM (por sus siglas en inglés full width at half maximum) y θ es la posición de la máxima difracción ($^{\circ}$). La fórmula de Debye-Scherrer está delimitada para partículas de tamaño nanométrico, no es aplicable para granos mayores a $0.1\mu\text{m}$ [3.10].

En este trabajo se obtuvieron polvos de ZnO en la fase tipo wurtzita controlando el tamaño del cristalito, ya que el objetivo es obtener nanopartículas de ZnO.

Las propiedades estructurales se analizaron en un equipo marca PANalytical modelo XPERT-PRO, con un ánodo de Cu a un voltaje de 40kV, corriente 20mA, una radiación α de 1.541874 \AA , con una velocidad de escaneo de $0.039 \text{ }^{\circ}/\text{s}$ para 2θ (2θ) en un intervalo de 30 a 80° . La preparación de las muestras es como sigue: sobre un sustrato de vidrio de $1 \times 1 \text{ mm}$ se coloca cinta de carbón, posteriormente se pesan 10 mg de polvos de ZnO son en una balanza digital (Marca A&D Modelo GR-200), y son depositados sobre el sustrato preparado previamente, finalmente se cubre la

muestra con papel *parafilm*, esto evita que el polvo de la muestra se derrame sobre el equipo y contamine para futuras mediciones.



Figura 3.3 Presentación final de la preparación de las muestras de polvo de ZnO para su análisis estructural por difracción de rayos X.

3.2.2 Propiedades morfológicas

3.2.2.1 Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite observar la superficie de los materiales, el cual es popular entre la comunidad científica debido que son capaces de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia y la fácil interpretación de las imágenes [3.11]. Además con esta técnica se puede realizar un microanálisis para determinar la presencia cualitativa y/o semi-cuantitativo de elementos a detalle. [3.12-3.13].

Esta técnica utiliza haz de electrones de alta energía que barre una superficie de la muestra y en consecuencia genera una serie de señales relacionadas con la estructura atómica del material. Las señales generadas son electrones secundarios, retrodispersados y Auger, fotones debidos a la fluorescencia de rayos X. De las señales producidas se acuerdo a su origen es la información que proporciona, como los electrones secundarios que se emplea para obtener una imagen de la superficie de la muestra. Los electrones retrodispersados se utilizan para obtener un mapa que permita distinguir dases del material de diferente composición química. Y los Rayos X permite obtener información sobre la composición del material [3.12, 3.14].

A grandes rasgos un equipo SEM está constituido por un cañón de electrones que produce electrones con energías entre 0.5–30kV; un ánodo que atrae a los electrones y en consecuencia son acelerados; lentes magnéticas que crean un campo magnético para converger el haz de electrones sobre la muestra; bobinas de barrido que permiten mover el haz de electrones sobre toda la superficie de la muestra; detectores para electrones retrodispersados y secundarios [3.14].

Las propiedades morfológicas de los polvos de ZnO se llevaron a cabo en un equipo marca AURIGA. La preparación de la muestra consistió en colocar una pequeña cantidad de la muestra sobre una cinta de carbón y esta es colocada a su vez sobre un pin de aluminio.

3.2.2.2 Microscopio electrónico de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es una de las principales técnicas de caracterización en el área de materiales [3.15], ya que mediante esta técnica se pueden visualizar una amplia variedad de materiales, por ejemplo se pueden examinar materiales metálicos, cerámicos, polímeros, semiconductores [3.16] y en el área biológica se pueden visualizar, virus, nanopartículas, secciones de tejidos, polímeros laminares, etc. [3.17].

El funcionamiento a groso modo de este equipo consiste en que un fino haz de electrones acelerados a gran velocidad como fuente de iluminación. El haz de electrones incidente atraviesa la muestra o espécimen observado y la sombra de detalles finos o ultra estructura es capturada en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz. Los electrones que atraviesan la muestra, producen la dispersión de los mismos en diferentes trayectorias características del material analizado. En TEM los electrones transmitidos con y sin dispersión se utilizan para crear imágenes de transmisión convencionales, de campo oscuro y alta resolución, revelando la estructura interna de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, interfaces y defectos puntuales de la red atómica, etc. [3.14, 3.18]

Las mediciones de TEM se llevaron a cabo en el microscopio electrónico JEM-ARM200F. Las muestras se prepararon suspendiendo en un vial una cantidad mínima

de los polvos de ZnO en 1 ml de alcohol isopropílico, enseguida se coloca en ultrasonido aproximadamente 5 minutos, posteriormente utilizando un tubo capilar se toma una muestra y se coloca sobre una rejilla. Las rejillas utilizadas son rejillas de cobre con un soporte de *Formvar/Carbono* de 300 mesh, marca Tedpella.

3.2.3 Análisis por fisiorción de N₂

El método de adsorción de gas Brunauer-Emmett-Teller (BET) es ampliamente utilizado para determinar el área superficial de polvos ultra finos y materiales porosos [3.19]. La adsorción de las moléculas de gas sobre la superficie se interpreta mediante las isothermas de adsorción-desorción y así determinar las áreas superficiales de sólidos [3.20].

El procedimiento para medir el gas adsorbido en un sólido, es el siguiente: se utiliza generalmente el gas Nitrógeno (N₂), medido a diferentes concentraciones, el volumen de este gas se ha adsorbido cuando se llega al equilibrio a una temperatura determinada generalmente a su punto de ebullición (-195.8°C). Se determina la cantidad de gas adsorbido a través del volumen (cm³). Gráficamente la obtención de V_m se da a partir de la ecuación de BET:

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{1}{V_m} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3.4)$$

Donde, V es el volumen de gas adsorbido a la presión p , V_m es el volumen adsorbido cuando la superficie del sólido está cubierta por una monocapa, C es una constante que depende de la temperatura y el sistema sólido-gas, p es la presión del gas y p_0 es la presión de saturación del adsorbato [3.20].

Así que mediante la técnica BET (realizada con un equipo Micromeritics, Gemini 3240) se estimó el área superficial de los polvos de ZnO para aquellas muestras que presentaron dos de las morfologías más destacadas (S6, barras y S7, flores) con adsorción de nitrógeno gaseoso en 12 puntos de la muestra. La medición se realiza después de desgasificar las muestras a 150 °C durante 2 h en N₂. Además que se realizó esta caracterización a las 8 muestras de los polvos de ZnO sintetizados en la segunda serie de experimentos.

Esta caracterización es importante, debido a que en la fabricación de los sensores químicos de gases, el incremento de la magnitud del área superficial, así como la presencia de un material poroso, son convenientes para dicha aplicación, ya que estos incrementan la sensibilidad de los sensores.

REFERENCIAS:

- [3.1] Shyam Kumar Karna, Dr. Ran Vijay Singh, Dr. Rajeshwar Sahai. "Application of Taguchi Method in Indian Industry". International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. Vol. 2, 2012, pp 387-391
- [3.2] Yuin Wu, y Alan Wu. Diseño robusto utilizando los métodos Taguchi. Ediciones Díaz de Santos. Madrid, 1997, pp 111
- [3.3] Mckelvey, John P. Física del estado sólido y de semiconductores. Editorial Limusa, S.A. de C.V. 4ta Edición. México, 1991, pp 31-35
- [3.4] Wormald, John. Métodos de Difracción. Editorial Reverté, S. A. España, 1979. pp 1-7
- [3.5] Curso sobre difracción de rayos X, elaborado por Instituto de Química-Física "Rocasolano", Departamento de Cristalografía, CSIC (Madrid)
- [3.6] Apuntes Difracción de Rayos X, elaborado por el Laboratorio de Difracción de Rayos X. Facultad de Física. Pontificia Universidad Católica de Chile
- [3.7] Gordon M. Barrow. Química física para las ciencias de la vida. Editorial Reverté, S. A. España, 1976, pp 57-58
- [3.8] Nicasio Collazo, Luz Adriana. "Métodos de difracción de Rayos X". Instituto de Física de la Universidad de Guanajuato
- [3.9] Charles Kittel. Introducción a la física del estado sólido, 3° Edición. Editorial Reverté, S. A. de C.V. España 1997
- [3.10] T. Pradeep. A Textbook of Nanoscience and Nanotechnology. Tata McGraw Hill Education Private Limited. New Delhi, 2012, p 127
- [3.11] Nan Yao and Zhong Lin Wang. Handbook of Microscopy for Nanotechnology. Kluwer Academic Publishers. United States of America, 2005, pp 325-327
- [3.12] Héctor Hernández Albañil, y Edgar Espejo Mora. Mecánica de fractura y análisis de falla. Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá. Colombia, 2002. pp 238-240
- [3.13] Gerardo Vázquez Nin y Olga Echeverría. Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas. Facultad de Ciencias de la

Universidad Nacional Autónoma de México. Fondo de Cultura Económica. México, 2000, pp 93-100

- [3.14] López Vázquez Alejandra. Crecimiento de nanoalambres de óxido de zinc verticalmente alineados usando el método sol-gel hidrotermal. Tesis de licenciatura. BUAP, 2015.
- [3.15] Brent Fultz and James Howe. Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of materials. Springer. 3rd Edition, New York, 2008. pp 61-63
- [3.16] David B. Williams, and C. Barry Carter. Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science. Springer Science Business Media, LLC 1996, 2009.
- [3.17] Juan D. Sabín Fernández Estabilidad coloidal de nanoestructuras liposómicas. Tesis Doctoral, Enero, 2007. Facultad de Física, Departamento de Física Aplicada, Grupo de Biofísica e Interfases
- [3.18] Alfonso José Vázquez Vaamonde, J. J. de Damborenea, Juan J. Damborenea González. Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 2002, pp 501-502
- [3.19] N. G. Stanley-Wood and R. W. Lines. Particle Size Analysis. Royal Society of Chemistry. Cambridge. 1992, pp 17-19
- [3.20] Rosa María Claramunt Vallespí y Soledad Esteban Santos. Catálisis en Química orgánica. Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Madrid, 2017

Capítulo 4.

Metodología, Resultados y Discusión

En el presente capítulo se presenta la metodología empleada para la preparación de las muestras de cada etapa del trabajo, además se describen y discuten los resultados de cada una de las caracterizaciones realizadas a las muestras de los polvos de ZnO obtenidos. Las caracterizaciones realizadas a las muestras fueron XRD, SEM, EDS, TEM y BET. Adicionalmente, se reportan las propiedades sensoras de pastillas fabricadas a base de los polvos de ZnO puros y catalizados. Esta caracterización consiste en el cálculo de la sensibilidad de las pastillas en base a ZnO, en función de la concentración de propano. Los resultados se presentan en tres etapas. En la primera etapa se presenta la metodología empleada para la síntesis de los polvos de ZnO de acuerdo a los 8 parámetros seleccionados. Seguido de la discusión de los resultados de la serie de 18 experimentos, que sirvieron para determinar las variables que tienen mayor influencia en el tamaño final de las partículas de ZnO. La segunda etapa reporta el desarrollo experimental de la síntesis de una serie de 8 muestras y los resultados que corroboran el efecto de las variables seleccionadas, logrando reducir aún más el tamaño de partícula respecto a los resultados obtenidos en la primera etapa. Finalmente, la tercera etapa se detalla el proceso de manufactura de las pastillas (*pellets*) sensoras a base de polvos de óxido de zinc (ZnO) y la caracterización de las pastillas sensoras en una atmósfera de gas propano, a diferentes temperaturas y concentraciones de gas, además se muestra los resultados de la

caracterización eléctrica en presencia de gas propano, con la finalidad de demostrar la potencial aplicación de los polvos de ZnO en el campo de los sensores químicos de gases. Culminando esta etapa con el procedimiento de la síntesis de ZnO adicionado con Ag, Ni y Cu; la fabricación de pastillas sensoras de gases y sus mediciones en una atmósfera de propano.

4.1 Metodología experimental. Primera etapa

La primera etapa consiste en la síntesis de polvos de ZnO, utilizando 8 variables a 3 niveles, las cuales son: (A) tipo de precursor de zinc, (B) tipo de agente precipitante, (C) concentración molar de Zn (M), (D) porcentaje de saturación (%), (E) tipo de disolvente, (F) temperatura de síntesis (°C), (G) velocidad de agitación (rpm) y (H) tiempo de agitación (min). En la Tabla 4.1 se muestra la matriz ortogonal L18 resultado de aplicar la técnica Taguchi, en la cual se representa el número de experimento con sus respectivas condiciones, es decir a cada variable (A-H) se le asigna un nivel (1-3).

Tabla 4.1. Representación de la matriz ortogonal (L18)

NO. EXPERIMENTO	A	B	C	D	E	F	G	H
S1	1	1	1	1	1	1	1	1
S2	1	1	2	2	2	2	2	2
S3	1	1	3	3	3	3	3	3
S4	1	2	1	1	2	2	3	3
S5	1	2	2	2	3	3	1	1
S6	1	2	3	3	1	1	2	2
S7	1	3	1	2	1	3	2	3
S8	1	3	2	3	2	1	3	1
S9	1	3	3	1	3	2	1	2
S10	2	1	1	3	3	2	2	1
S11	2	1	2	1	1	3	3	2
S12	2	1	3	2	2	1	1	3
S13	2	2	1	2	3	1	3	2
S14	2	2	2	3	1	2	1	3
S15	2	2	3	1	2	3	2	1
S16	2	3	1	3	2	3	1	2
S17	2	3	2	1	3	1	2	3
S18	2	3	3	2	1	2	3	1

En la Tabla 4.2 se aprecia la matriz ortogonal L18 con los datos correspondientes a cada nivel según la variable. Así mismo, en la Tabla 4.3 se muestra a detalle las condiciones a seguir de cada uno de los experimentos incluyendo los valores cuantitativos de cada variable.

Tabla 4.2. Matriz ortogonal L18, con los datos de la variable y nivel correspondiente de acuerdo al diseño experimental Taguchi

NO. EXPERIMENTO	A	B	C	D	E	F	G	H
S1	AcZn	NaOH	0.05	5	DI-H ₂ O	30	300	30
S2	AcZn	NaOH	0.2	25	CH ₃ -OH	50	500	60
S3	AcZn	NaOH	0.5	50	CH ₃ -CH ₂ -OH	70	1000	120
S4	AcZn	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.05	5	CH ₃ -OH	50	1000	120
S5	AcZn	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.2	25	CH ₃ -CH ₂ -OH	70	300	30
S6	AcZn	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.5	50	DI-H ₂ O	30	500	60
S7	AcZn	NH ₄ OH	0.05	25	DI-H ₂ O	70	500	120
S8	AcZn	NH ₄ OH	0.2	50	CH ₃ -OH H ₂ O	30	1000	30
S9	AcZn	NH ₄ OH	0.5	5	CH ₃ -CH ₂ -OH	50	300	60
S10	Zn(NO ₃) ₂	NaOH	0.05	50	CH ₃ -CH ₂ -OH	50	500	30
S11	Zn(NO ₃) ₂	NaOH	0.2	5	DI-H ₂ O	70	1000	60
S12	Zn(NO ₃) ₂	NaOH	0.5	25	CH ₃ -OH	30	300	120
S13	Zn(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.05	25	CH ₃ -CH ₂ -OH	30	1000	60
S14	Zn(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.2	50	DI-H ₂ O	50	300	120
S15	Zn(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.5	5	CH ₃ -OH	70	500	30
S16	Zn(NO ₃) ₂	NH ₄ OH	0.05	50	CH ₃ -OH	70	300	60
S17	Zn(NO ₃) ₂	NH ₄ OH	0.2	5	CH ₃ -CH ₂ -OH	30	500	120
S18	Zn(NO ₃) ₂	NH ₄ OH	0.5	25	DI-H ₂ O	50	1000	30

Tabla 4.3. Datos específicos de la síntesis de los polvos de ZnO para cada experimento individual según el análisis de Taguchi

SOLUCIÓN PRECURSORA (SP)			SOLUCIÓN PRECIPITANTE (SPR)			CONDICIONES DE OPERACIÓN		
No. Exp.	TIPO DE PRECURSOR (60 ml DE H ₂ O)	CANTIDAD (g)	TIPO DE PRECIPITANTE	CANTIDAD (g)	DISOLVENTE (100 ml)	AGITACIÓN		
						SP TEMP (°C)	VEL (rpm)	TIEMPO (min)
S1	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	0.6585	NaOH	0.2520	H ₂ O	30	300	30
S2	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	2.6341	NaOH	1.1999	CH ₃ OH	50	500	60
S3	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	6.5853	NaOH	3.5997	CH ₃ CH ₂ OH	70	1000	120
S4	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	0.6585	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.3027	CH ₃ OH	50	1000	120
S5	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	2.6341	(NH ₄) ₂ CO ₃	1.4414	CH ₃ CH ₂ OH	70	300	30
S6	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	6.5853	(NH ₄) ₂ CO ₃	4.3242	H ₂ O	30	500	60
S7	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	0.6585	NH ₄ OH	0.2629	H ₂ O	70	500	120
S8	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	2.6341	NH ₄ OH	1.2618	CH ₃ OH	30	1000	30
S9	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	6.5853	NH ₄ OH	2.2082	CH ₃ CH ₂ OH	50	300	60
S10	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0.8925	NaOH	0.3600	CH ₃ CH ₂ OH	50	500	30
S11	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	3.5700	NaOH	1.0079	H ₂ O	70	1000	60
S12	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	8.9250	NaOH	2.9998	CH ₃ OH	30	300	120
S13	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0.8925	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.3604	CH ₃ CH ₂ OH	30	1000	60
S14	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	3.5700	(NH ₄) ₂ CO ₃	1.7297	H ₂ O	50	300	120
S15	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	8.9250	(NH ₄) ₂ CO ₃	3.0270	CH ₃ OH	70	500	30
S16	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0.8925	NH ₄ OH	0.3155	CH ₃ OH	70	300	60
S17	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	3.5700	NH ₄ OH	0.8833	CH ₃ CH ₂ OH	30	500	120
S18	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	8.9250	NH ₄ OH	2.6288	H ₂ O	50	1000	30

Uno de los objetivos de este trabajo de investigación es analizar el efecto de cada una de las variables exploradas sobre el tamaño de partícula; y debido al gran número de variables estudiadas se propuso utilizar el diseño experimental de Taguchi. Este método nos va a permitir analizar la influencia de las variables analizadas sobre el

tamaño de partícula, utilizando un análisis gráfico de la respuesta de interés en función de la magnitud de los niveles propuestos para cada variable (ver Fig. 4.2). Así, si el comportamiento es lineal y se presenta una pendiente pequeña, cercana a cero, se dice que dicha variable no presenta efecto en el tamaño de la partícula, por otro lado si la pendiente es apreciable, ya sea positiva o negativa, esa variable presenta una influencia considerable en el tamaño de partícula. No obstante, las gráficas pueden presentar picos, indicando cambios de comportamiento de la respuesta.

4.2 Resultados y discusión. Primera etapa

4.2.1 Caracterización estructural

La fase estructural y el tamaño de cristalito de los polvos de ZnO fueron analizados usando la técnica de difracción de rayos X (XRD). Para identificar la estructura cristalina presentada en nuestros polvos nos basamos en la indexación de los picos de difracción empleando las tarjetas cristalográficas de la base de datos del ICDD. La Tabla 4.4 presenta los datos de la tarjeta cristalográfica JCPDS 00-036-1451 de la fase ZnO tipo wurtzita, de acuerdo a la referencia [4.1].

Tabla 4.4 Parámetros estándar de la estructura del ZnO tipo wurtzita, para los picos presentados en el intervalo 30 - 80°

NO.	H	K	L	d (Å)	2THETA (°)	I (%)
1	1	0	0	2.81430	31.770	57.0
2	0	0	2	2.60330	34.422	44.0
3	1	0	1	2.47590	36.253	100.0
4	1	0	2	1.91110	47.540	23.0
5	1	1	0	1.62470	56.604	32.0
6	1	0	3	1.44710	62.865	29.0
7	2	0	0	1.40720	66.378	4.0
8	1	1	2	1.37820	67.962	23.0
9	2	0	1	1.35820	69.103	11.0
10	0	0	4	1.30710	72.565	2.0
11	2	0	2	1.23800	76.956	4.0
12	1	0	4	1.18160	81.372	1.0

En la Fig. 4.1 se muestran los patrones de difracción de todas las muestras de ZnO sintetizadas en la primera etapa de este trabajo. El total de los difractogramas están arreglados en dos series, la primera corresponde a las muestras secas y sin el proceso de calcinado (Fig. 4.1(a)); la segunda corresponde a las muestras calcinadas (Fig. 4.1(b)). Como se puede observar en ambos arreglos de los difractogramas, todos los picos de difracción presentados se ajustan bien a la fase hexagonal del ZnO, de acuerdo a la Tabla 4.4. Los picos de difracción asociados a los diferentes planos cristalográficos de la fase se ubican en los siguientes ángulos, 2θ , 31.69 (1 0 0), 34.33 (0 0 2), 36.21 (1 0 1), 47.53 (1 0 2), 56.50 (1 1 0), 62.80 (1 0 3), 66.35 (200), 67.92 (1 1 2) y 69.03° (2 0 1).

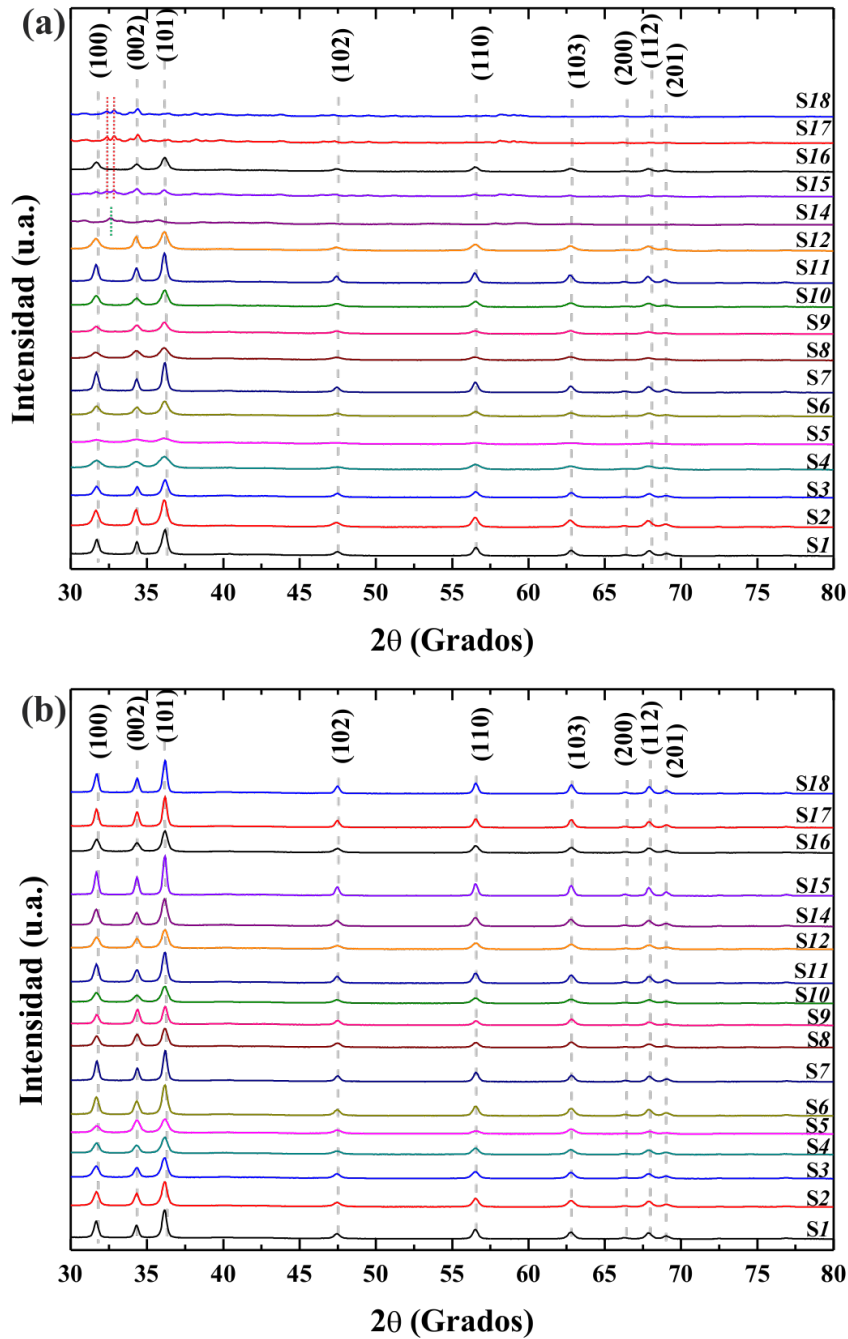


Figura 4.1. Patrones de difracción de rayos X de los polvos de ZnO: (a) sin calcinar y (b) calcinados a 400 °C por 4 h.

En los patrones de difracción de rayos X se puede observar la ausencia del difractograma correspondiente a la muestra S13, al respecto se debe aclarar que en el proceso de síntesis las condiciones correspondientes a la muestra S13 no se obtuvieron polvos de ZnO, resultado que es atribuido a que las condiciones

propuestas inhiben la reacción química que conduce a la precipitación del ZnO, razón por la que no se presentan los resultados de la caracterización de esta muestra.

En los difractogramas de las muestras de ZnO sin calcinado (Fig. 4.1(a)) se observan picos en los ángulos: 32.58, 32.93, 32.84, y 33.91° de las muestras S14, S15, S17 y S18, los cuales corresponden al carbonato de amonio y al nitrato de zinc, de acuerdo a las cartas cristalográficas referencia 00-001-915 y 00-024-1459 de la base de datos del software X'Pert High Score Plus. En contraste, en los difractogramas mostrados en la Fig. 4.1 (b) que corresponden a las muestras calcinadas, se observa que los picos presentan una mejor cristalinidad y definición, ya que en aquellas corridas que mostraron evidencia de carbonato de amonio y sales de zinc, estos se eliminan en su totalidad al incrementar la temperatura, ya que dichos compuestos se evapora a temperaturas superiores de 105 y 110 °C, respectivamente, dando lugar a la cristalización de ZnO en su fase tipo wurtzita, mejorando su cristalinidad.

Cabe mencionar que no podemos obtener alguna conclusión sobre las diferentes intensidades relativas registradas, ya que la cantidad de polvo analizado no fue controlada. Empero, se puede observar el predominio de la intensidad del pico asociado a los planos (101), seguido de la intensidad del pico asociado los planos (100), lo cual concuerda con la tarjeta. La intensidad del resto de las señales cae en un valor constante.

A partir de los patrones de difracción presentados en la Fig. 4.1(b), se estimó el tamaño de cristalito utilizando la ecuación de Debye-Scherrer (ecuación 4.1),

$$D_{hkl} = \frac{c\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

donde, c es una constante (~ 0.89), λ es la longitud de onda de la radiación utilizada ($\lambda=0.154$ nm), θ es el ángulo de difracción en grados (18.12) y β es el ancho a la altura media del pico de difracción, dada en radianes [4.2]. En la Tabla 4.5 se presentan los resultados de la estimación del tamaño de cristalito en las partículas de ZnO, los cuales oscilan entre 34.2 y 57.6 nm, que es un intervalo amplio de variación, considerando que los espectros presentan características muy similares y que la fase

se mantiene invariante. Este resultado hace evidente la influencia de las magnitudes de los parámetros empleados para cada uno de los experimentos realizados.

Tabla 4.5. Tamaño del cristalito de los polvos de ZnO calcinados a 400 °C

<i>MUESTRA</i>	<i>D_{hkl} (nm)</i>
S1	48.4
S2	41.6
S3	37.1
S4	36.2
S5	34.2
S6	42.5
S7	52.4
S8	40.0
S9	49.1
S10	36.0
S11	44.0
S12	36.0
S14	39.0
S15	57.6
S16	40.3
S17	52.9
S18	53.0

De la tabla anterior, se observa que las muestras que presentan un tamaño menor de cristalito entre 34.2 a 39.0 nm fueron sintetizadas utilizando hidróxido de sodio y carbonato de amonio como agente precipitante (S3, S4, S5, S10, S12 y S14). Mientras que aquellas que presentaron un tamaño de cristalito mayor, en el intervalo de 52.9 a 57.6 nm, fueron sintetizadas utilizando nitrato de zinc como precursor, independientemente del resto de las variables (S15, S17 y S18).

Una posible explicación a este resultado se puede basar en el hecho de que la energía de las reacciones para la síntesis de ZnO son función del precursor de Zn empleado, así, la reacción procede con mayor facilidad en el siguiente orden:



Lo cual explicaría el mayor tamaño de partícula encontrado, al emplear como precursor nitrato de zinc [4.3].

4.2.2 Análisis de resultados en base a la técnica de Taguchi

En la Tabla 4.5 se analiza el efecto de las variables de la síntesis sobre el tamaño de partícula de los polvos de ZnO, utilizando las gráficas de respuesta, lo cual se aprecia en la Fig. 4.2 que presenta el tamaño de partícula en función del nivel del parámetro. De todas las variables involucradas se observa que el porcentaje de saturación presenta una mayor influencia en el tamaño de la partícula, ya que presenta una diferencia entre sus extremos de 9 unidades, y además presenta una tendencia a disminuir el tamaño de partícula, de acuerdo al incremento del porcentaje de saturación. Por otro lado, la temperatura de síntesis y el tiempo de agitación fueron las variables que presentan la menor influencia en el tamaño de partícula, ya que la tasa de variación o pendiente tiende a cero. De acuerdo con esto, para una nueva propuesta se conservan dichas variables dándoles un valor fijo, es decir son necesarias para la síntesis del material por el método de precipitación homogénea, pero no presenta efecto alguno sobre el tamaño de partícula.

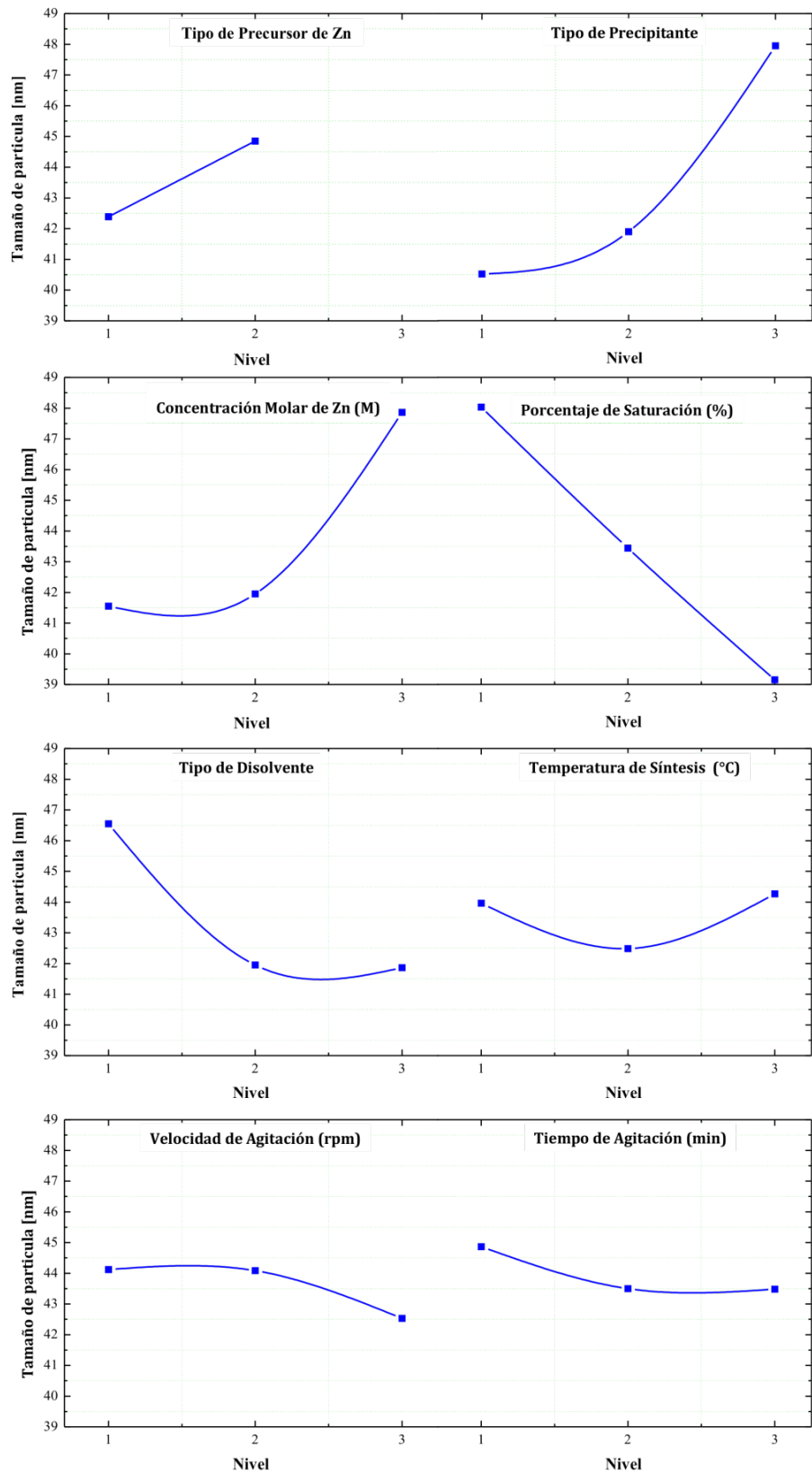


Figura 4.2. Gráficas de respuesta. Tamaño de partícula en función del nivel de la variable a analizar en la síntesis de polvos de óxido de zinc por la técnica de precipitación homogénea.

4.2.3 Caracterización morfológica

4.2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las propiedades morfológicas de los polvos de ZnO sintetizados mediante la técnica de precipitación homogénea se analizaron utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido y transmisión.

Las imágenes SEM de los polvos de ZnO, que corresponden a las 18 muestras de la primera etapa, con diferentes magnificaciones, para realizar una comparación de la distribución de las partículas, se presentan en las Figs. 4.3-4.7. A partir de las imágenes, se puede observar que los polvos tienen diferentes morfologías, dependiendo de las condiciones de síntesis, tales como, alambres, flores, barras y tetraedros. El tamaño de partícula se estimó utilizando el software ImageJ®. El diámetro promedio en las muestras con partículas redondas oscilan entre 35 y 165 nm; mientras que las partículas en forma de flor (S7) fueron de 675×382 nm, largo y ancho, respectivamente.

El arreglo de las micrografías SEM se expone de acuerdo a la morfología que revelan, ya que se presentó la formación de nanoestructuras así como superficies porosas. Las morfologías más notables son presentadas en las muestras S5 (nanoalambres), S6 (nanobarras) y S7 (nanoflores), Fig. 4.3. Estas muestras fueron sintetizadas bajo las siguientes condiciones síntesis, se utilizó acetato de zinc como precursor de zinc para las tres muestras. En el caso de los polvos de ZnO S5 y S6, se utilizó carbonato de amonio como agente precipitante a una concentración molar de 0.2 y 0.5, respectivamente. Para los polvos de ZnO S7, se utilizó como agente precipitante hidróxido de amonio a una concentración molar de 0.05.

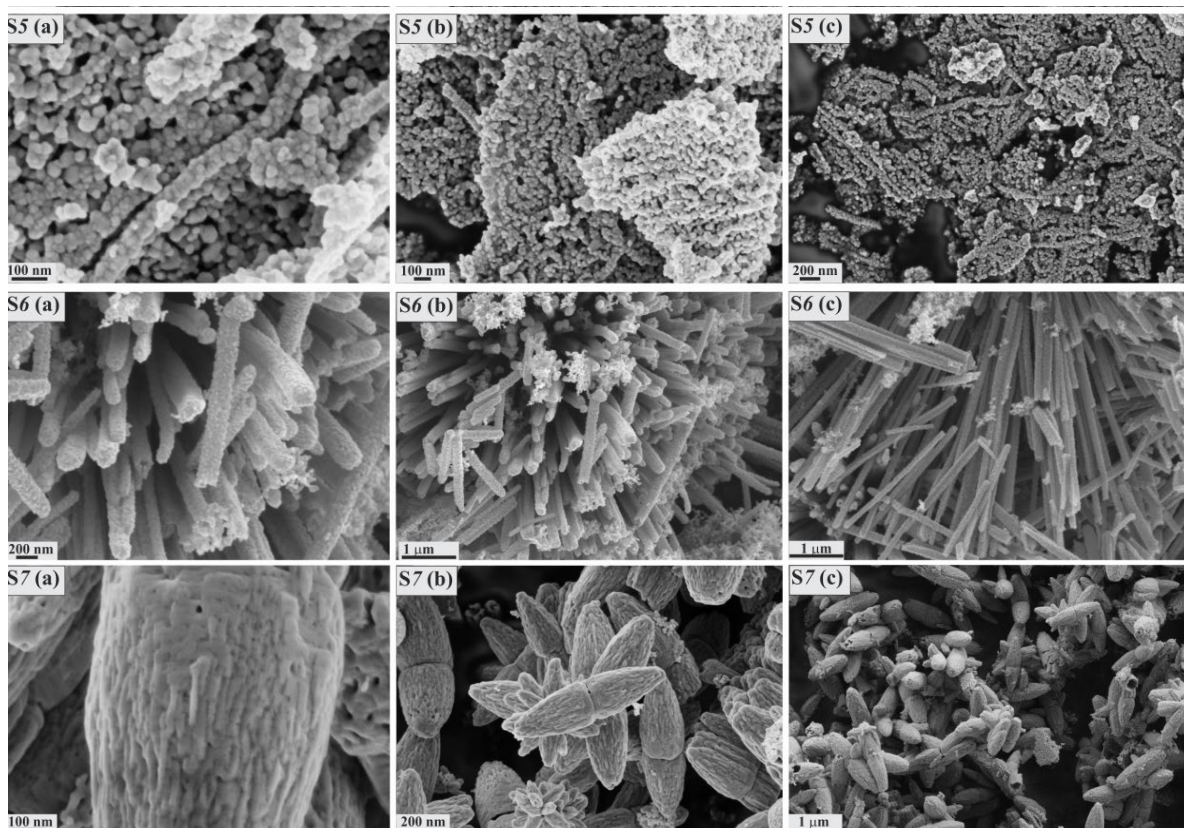


Figura 4.3 Micrografías SEM de las muestras S5, S6 y S7 de los polvos de ZnO, los cuales comparten el acetato de zinc como precursor, para las muestras S5 y S6 se empleó carbonato de amonio y en S7 hidróxido de amonio, como agente precipitante.

En la Fig. 4.4 se observan las muestras S8, S9, S15, S17 y S18, las cuales revelan partículas aglomeradas con una apariencia de placa. Las variables en común empleadas en la síntesis de estos polvos de ZnO, son: acetato de zinc como precursor de zinc para las muestras S8 y S9, e hidróxido de amonio como agente precipitante a una concentración molar de 0.05 y 0.2, respectivamente. Mientras que para las muestras restantes se empleó como precursor de ZnO nitrato de zinc, y como agente precipitante carbonato de amonio para la muestra S15 a una concentración molar de 0.5 e hidróxido de amonio para S17 y S18, con una concentración de 0.2 y 0.5, respectivamente.

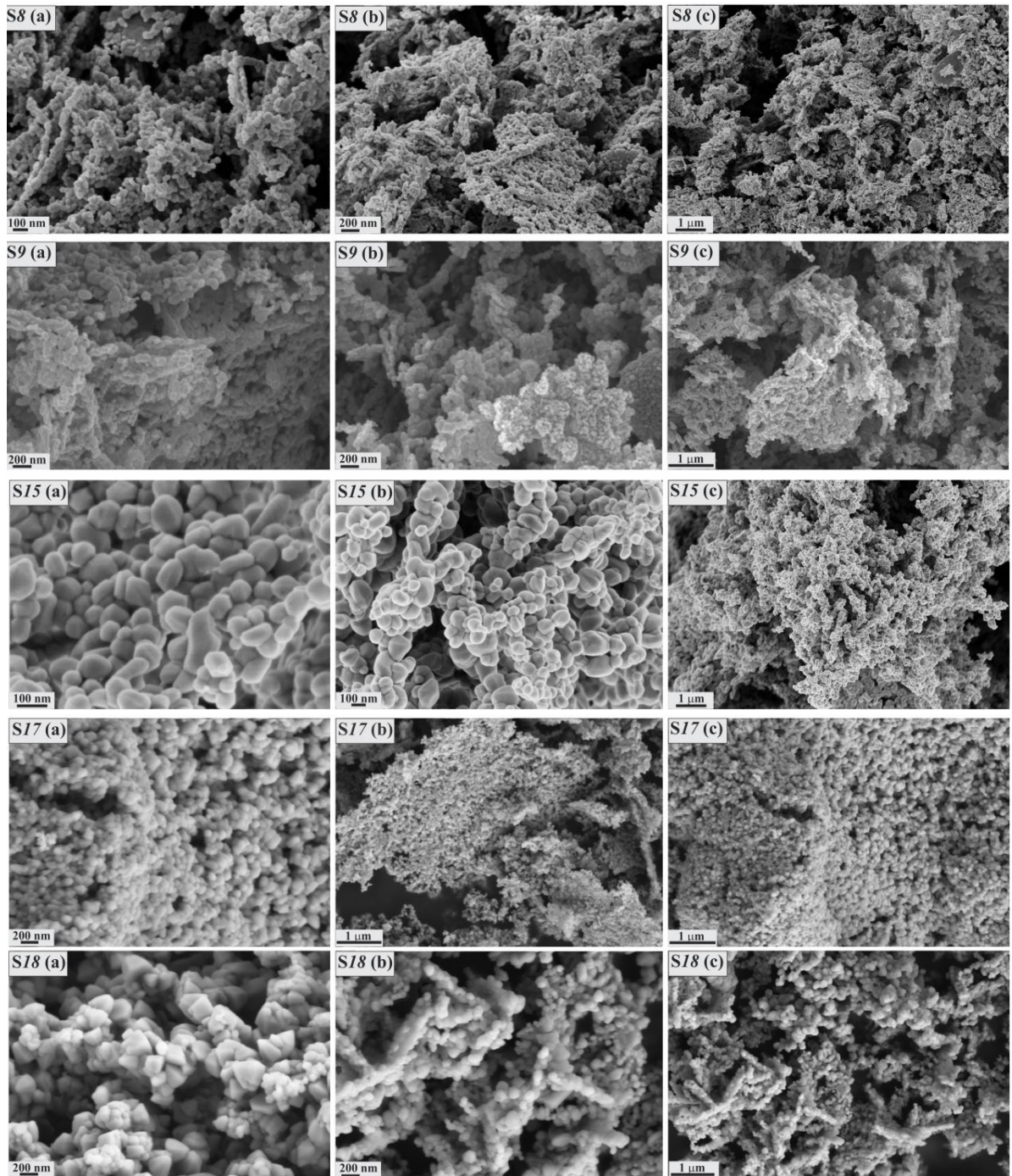


Figura 4.4 Micrografías SEM de las muestras S8, S9, S15, S17 y S18. Para las muestras S8 y S9 se utilizó acetato de zinc como precursor e hidróxido de amonio como agente precipitante. Para las muestras S15, S17 y S18 se empleó nitrato de zinc, y como agente precipitante, carbonato de amonio para S15 e hidróxido de amonio para S17 y S18.

Las micrografías SEM de las muestras S3 y S14 tienen una estructura muy porosa, tipo “esponja”, Fig. 4.5. Estas muestras se sintetizaron bajo las siguientes

condiciones, como precursor se zinc se utilizó acetato de zinc para S3, e hidróxido de sodio a una concentración molar de 0.5. Para la muestra S14 se empleó como precursor de zinc nitrato de zinc y carbonato de amonio como agente precipitante a una concentración molar de 0.2.

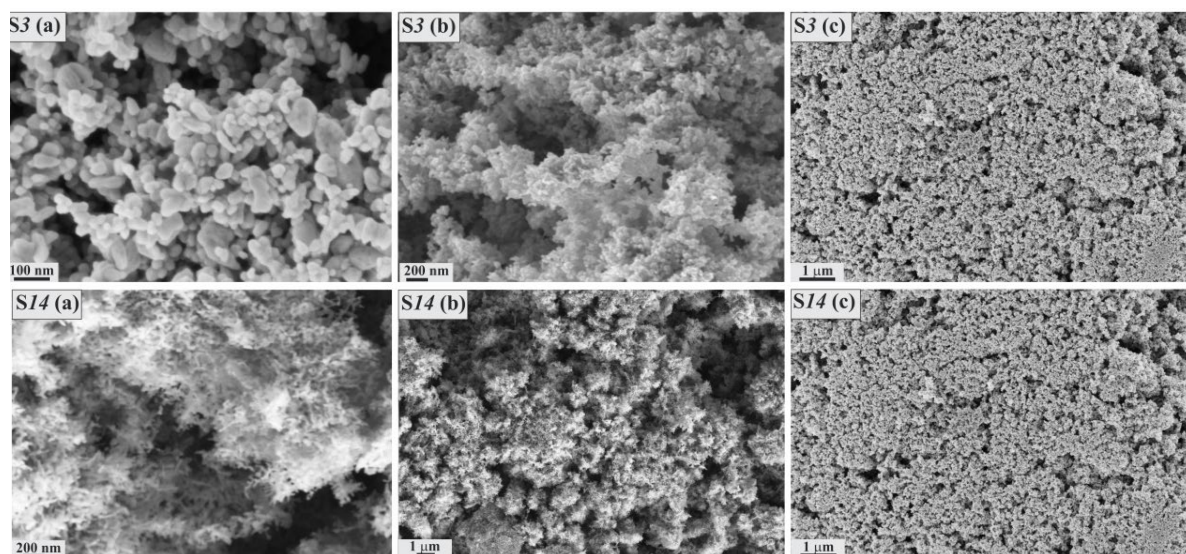


Figura 4.5 Micrografías SEM de las muestras S3 y S14, de los polvos de ZnO. Para estas muestras se utilizó acetato de zinc como precursor de zinc y nitrato de zinc, respectivamente. El agente precipitante empleado fue hidróxido de sodio para S3 y carbonato de amonio para S14.

Mientras que las micrografías SEM de las muestras S1, S2, S4, S10, S11, S12 y S16, presentadas en las Figs. 4.6 y 4.7 tienen una distribución uniforme con una morfología casi esférica. En el caso de las muestras S1, S2 y S4 se utilizó acetato de zinc como precursor, en las muestras S1 y S2 se utilizó hidróxido de sodio como agente precipitante a una concentración molar de 0.05 y 0.2, respectivamente. Para la muestra S4 se empleó como agente precipitante carbonato de amonio y una concentración molar de 0.05.

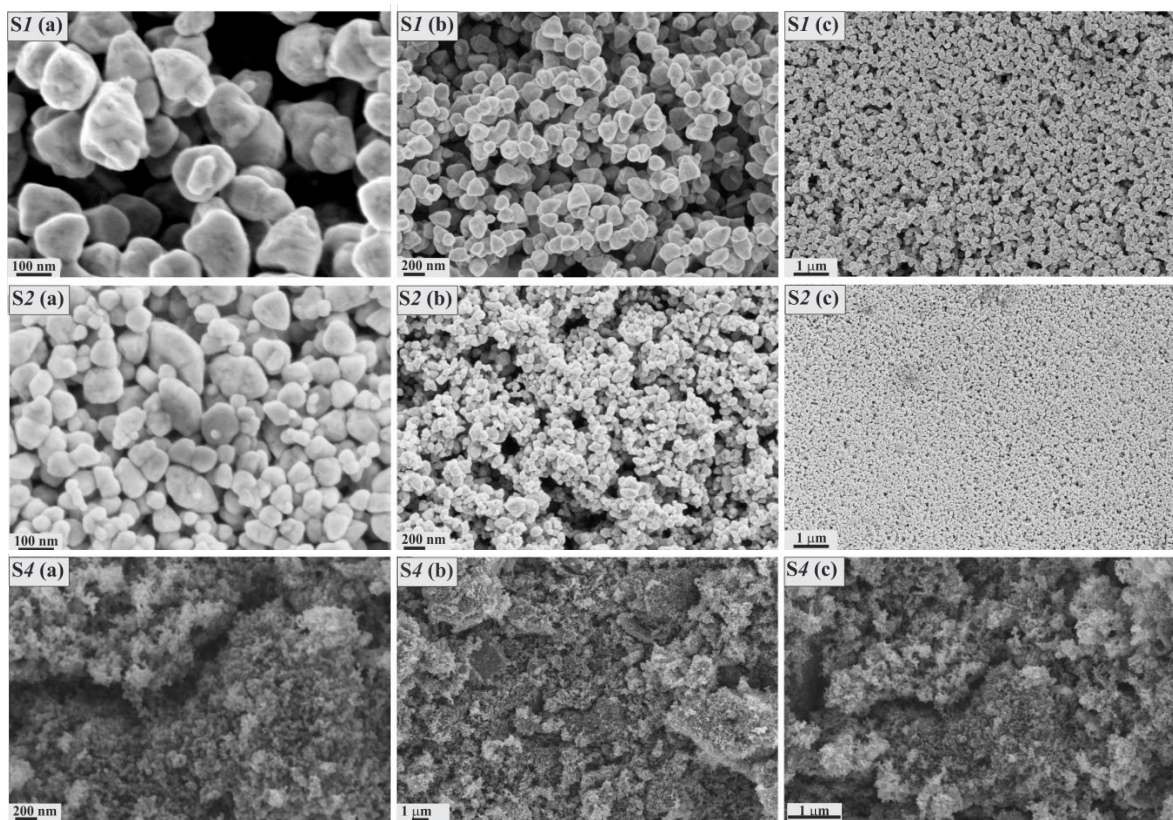


Figura 4.6 Micrografías SEM de las muestras S1, S2 y S4. Polvos de ZnO sintetizados a partir de acetato de zinc, e hidróxido de sodio para S1 y S2, y carbonato de amonio para S4.

Las condiciones de síntesis para las muestras S10, S11, S12 y S16, exhibidas en la Fig. 4.7 fueron: se empleó carbonato de zinc como precursor de zinc e hidróxido de sodio para las muestras S10, S11 y S12, a una concentración molar de 0.05, 0.2 y 0.5, respectivamente. En el caso de la muestra S16 se empleó el mismo precursor de zinc y como agente precipitante hidróxido de amonio a una concentración molar de 0.05.

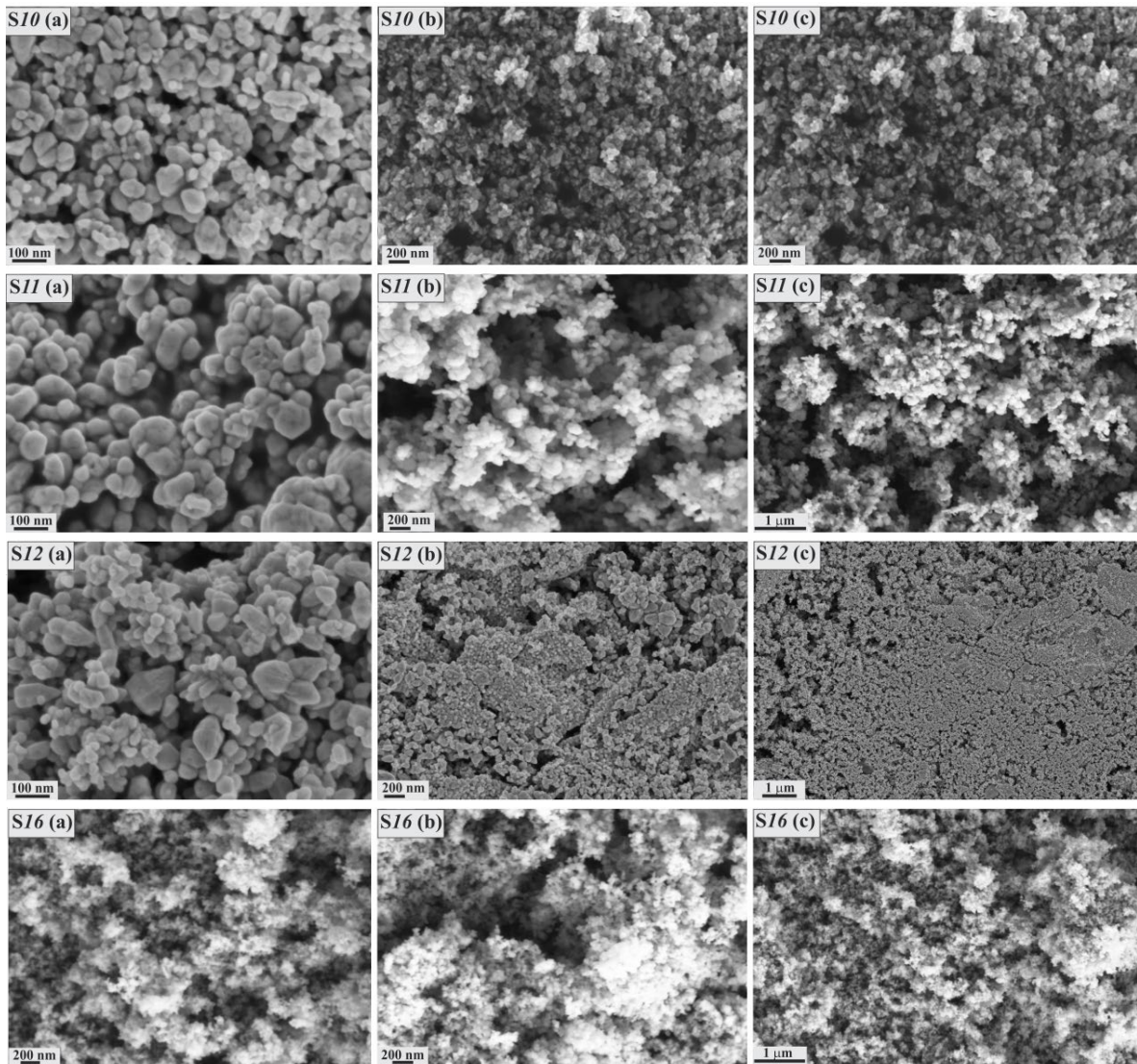


Figura 4.7 Micrografías SEM de las muestras S10, S11, S12 y S16. Polvos sintetizados a partir de nitrato de zinc, y como agente precipitante, hidróxido de sodio para S10, S11 y S12, e hidróxido de amonio para S16.

La muestra S5 presentó el menor tamaño de partícula, 34.2 nm, mientras que la muestra S1 tiene el mayor tamaño del orden de 164.9 nm. La Tabla 4.6 reporta las geometrías mostradas en cada una de las muestras.

Varios autores, J. Wang *et al.* [4.5], S. Hussain *et al.* [4.6] y A. Smith *et al.* [4.7], atribuyen este el de autoensamble del ZnO en la fase tipo wurtzita al momento dipolar y a la polarización espontánea existente a lo largo del eje c, debido a las cargas opuestas producidas por las cargas positivas del Zn (001) y las cargas

negativas del O ($00\bar{1}$). Esto produce una interacción dipolo-dipolo entre las partículas induciendo al autoensamble.

Ahora bien, un posible esquema del autoensamble de las nanopartículas se presenta en la Fig. 4.8, el cual sugiere que, durante el proceso de precipitación, la nucleación del ZnO se produce en ausencia de cualquier agente estabilizador, regulando la forma de las estructuras por el proceso de autoensamble. Este autoensamble puede producirse ya sea por un proceso aleatorio o altamente orientado, considerando que la alta temperatura de la nucleación favorece a la alta orientación [4.7-4.9].

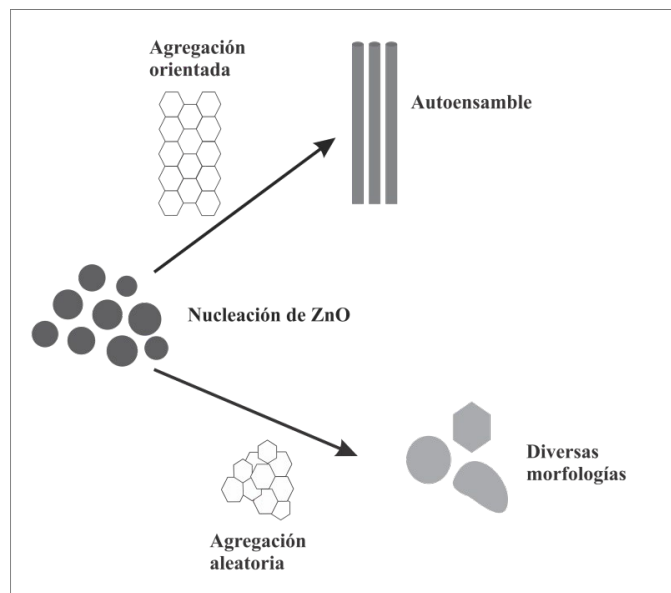


Figura 4.8. Representación esquemática de la formación de arreglos de partículas en la síntesis de ZnO por el método de precipitación.

Aquellas muestras que presentaron autoensamble serán analizadas a detalle. En la Fig. 4.9 (a), se observa una imagen panorámica de los polvos de ZnO autoensamblados como nanobarras con un diámetro y una longitud de alrededor de 127 nm y 2.5 μm , respectivamente. La Fig. 4.9 (b), muestra partículas con geometría esférica de un diámetro aproximado de 42.5 nm.

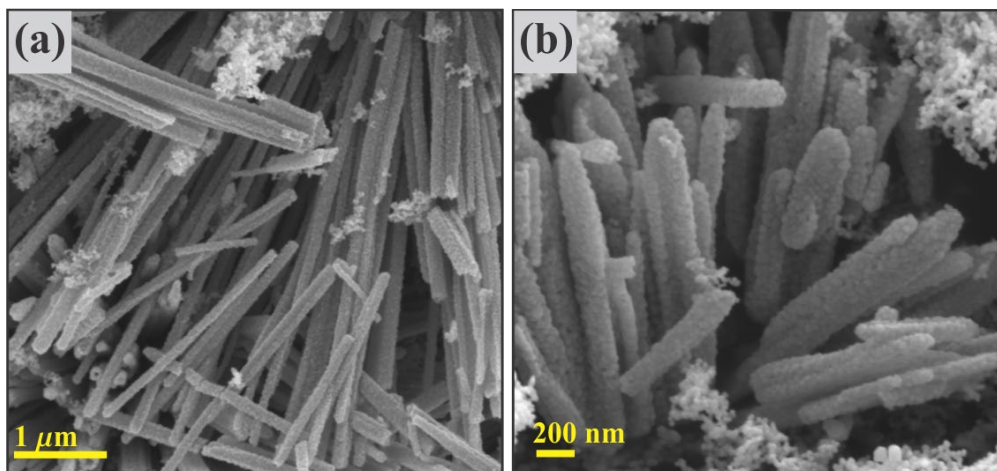


Figura 4.9. Imágenes SEM de la muestra S6, (a) imagen panorámica y (b) acercamiento de las nanobarras de ZnO. Sintetizadas con AcZn , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, con una concentración molar de 0.5, porcentaje de saturación de 50, $\text{DI-H}_2\text{O}$, 50°C a 500 rpm por 60 min.

Autores tales como Di Li, *et al.* [4.10] reportan la síntesis de polvos de ZnO por rutas acuosas, utilizando nitrato de zinc como precursor y una presión reducida ($<10^{-4}$ Pa), obteniendo morfologías de barras, con dimensiones de $0.8 \times 0.24 \mu\text{m}$. Por otro lado, en crecimiento de películas de ZnO para obtener morfologías de 1D, es decir nanobarras, se requiere un procedimiento largo en cuestión de la preparación de los sustratos, como por ejemplo el trabajo realizado por Muhammad *et al.* [4.11] que reportan barras de 80 nm de diámetro y $1 \mu\text{m}$ de longitud, utilizando el método dip-coating, el cual consiste en sumergir el sustrato de vidrio en una solución acuosa a 90°C por 3 horas.

Otra de las morfologías que sobresalen de las primeras 18 muestras son las nanoflores, este tipo de morfología se obtuvieron con la ruta de síntesis S7, y las imágenes SEM se presentan en la Fig. 4.10. De la cual, se aprecian dos imágenes, en la Fig. 4.10 (a) se presentan un área selecta amplia de los nanopolvos de ZnO con la intención de observar la distribución de las partículas, además en dicha imagen se pueden observar nanopartículas elongadas con una longitud de 675 nm y un diámetro de 370 nm, las cuales se aprecian mejor en la Fig. 4.10 (b), cuya imagen es un acercamiento a la estructura representativa de las nanoflores. Este tipo de morfologías resultado de la síntesis de ZnO mediante la rutas acuosas, se han reportado con frecuencia, tal es el caso del grupo de S. Sepúlveda *et al.* [4.8], quienes utilizaron

como materiales de partida nitrato de zinc e hidróxido de sodio, y agua desionizada como disolvente. Se prepararon soluciones por separado y posteriormente se mezclaron manteniendo una agitación constante por 3 horas, con una temperatura de síntesis de 60, 70 y 80 °C. De este estudio se obtienen partículas de ZnO con morfología de flor cuyas dimensiones disminuyen con el incremento de la temperatura, de 1 μm a 500 nm.

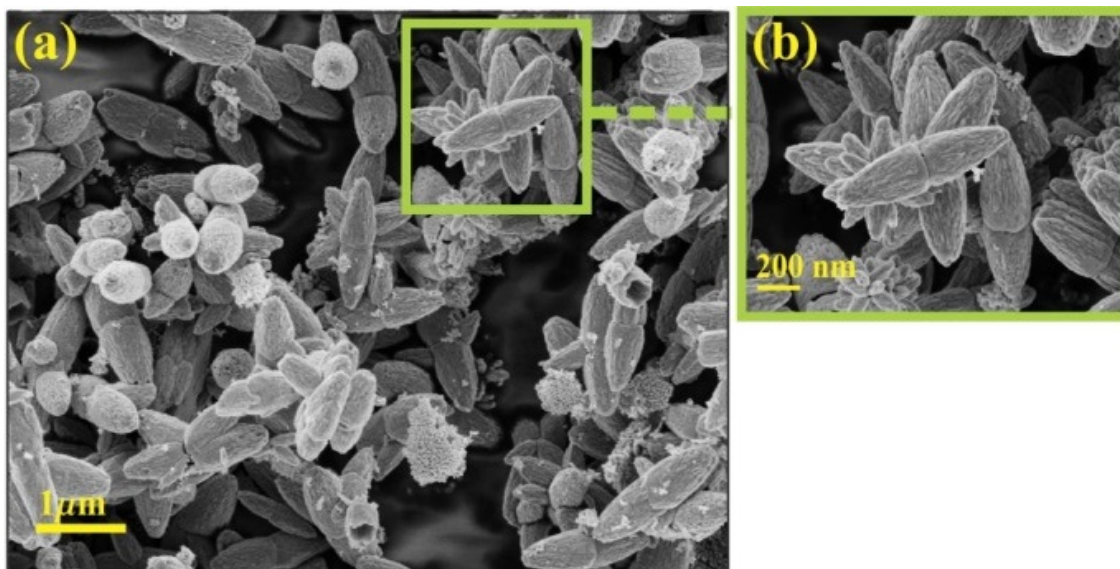


Figura 4.10. Imágenes SEM de la muestra S7, (a) imagen panorámica y (b) acercamiento de las nanoflores de ZnO. Sintetizadas a partir de AcZn , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, concentración molar de 0.05, porcentaje de saturación de 25, $\text{DI-H}_2\text{O}$, 70 °C a 500 rpm por 120 min.

De nuestros resultados y de la comparación con los obtenidos por otros autores, se corrobora que el método de precipitación homogénea es una técnica idónea para la preparación de polvos de ZnO ya que la síntesis se lleva a cabo en presión atmosférica normal, la temperatura empleada es relativamente baja (30-70 °C) y el tiempo de preparación varía entre 30-120 min, para obtener autoensambles de partículas con diferentes morfologías como nanobarras y nanoflores, con dimensiones menores o iguales a las reportadas.

Para mostrar un panorama de las propiedades morfológicas como lo son el tamaño y forma de la partícula, éstas se resumen en la Tabla 4.6. Del análisis de esta tabla, se puede concluir que la muestra S5 presenta el menor tamaño de partícula (alrededor de 34.2 nm) cuya morfología es esférica. Por otro lado el experimento S1 cuya

morfología es esférica presentó un tamaño de partícula de aproximadamente 164.9 nm. Además, se obtuvieron morfologías tales como barras y flores, con precursor de acetato de zinc y como agente precipitante se utilizó carbonato de amonio e hidróxido de sodio disueltos en agua. La temperatura de síntesis de las muestras S6 y S7 se realizó a 30 y 70 °C, respectivamente, (Tabla 4.7)

Tabla 4.6. Resumen de las propiedades morfológicas de los polvos de ZnO

MUESTRA	TAMAÑO DE PARTÍCULA (nm)	FORMA DE LA PARTÍCULA
S1	164.9	Esférica
S2	66.1	Esférica
S3	45.2	Esférica
S4	37.7	Esférica
S5	34.7	Tetraedral con tendencia a hilos
S6	42.5	Barra
S7	675.0 largo y 370.0 base	Flor
S8	35.1	Esférica
S9	68.7	Esférica
S10	44.9	Esférica
S11	60.2	Esférica
S12	54.0	Esférica
S14	48.2	Esférica
S15	85.4	Esférica
S16	45.4	Esférica
S17	79.1	Esférica
S18	111.7	Tetraedral

Tabla 4.7. Características morfológicas de las muestras de los polvos de ZnO y las variables seleccionadas en la síntesis

MUESTRA	FORMA DE LA PARTÍCULA	PRECURSOR DE Zn	AGENTE PRECIPITANTE	CONCENTRACIÓN MOLAR	PORCENTAJE DE SATURACIÓN	TIPO DE DISOLVENTE	TEMPERATURA DE SÍNTESIS	VELOCIDAD DE AGITACIÓN	TEMPERATURA DE SÍNTESIS
S1	Esférica	AcZn	NaOH	0.05	5	DI-H ₂ O	30	300	30
S2	Esférica	AcZn	NaOH	0.2	25	CH ₃ -OH	50	500	60
S3	Esférica	AcZn	NaOH	0.5	50	CH ₃ -CH ₂ -OH	70	1000	120
S4	Esférica	AcZn	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.05	5	CH ₃ -OH	50	1000	120
S5	Tetraedral con tendencia a hilos	AcZn	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.2	25	CH ₃ -CH ₂ -OH	70	300	30
S6	Barra	AcZn	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.5	50	DI-H ₂ O	30	500	60
S7	Flor	AcZn	NH ₄ OH	0.05	25	DI-H ₂ O	70	500	120
S8	Esférica	AcZn	NH ₄ OH	0.2	50	CH ₃ -OH H ₂ O	30	1000	30
S9	Esférica	AcZn	NH ₄ OH	0.5	5	CH ₃ -CH ₂ -OH	50	300	60
S10	Esférica	Zn(NO ₃) ₂	NaOH	0.05	50	CH ₃ -CH ₂ -OH	50	500	30
S11	Esférica	Zn(NO ₃) ₂	NaOH	0.2	5	DI-H ₂ O	70	1000	60
S12	Esférica	Zn(NO ₃) ₂	NaOH	0.5	25	CH ₃ -OH	30	300	120
S14	Esférica	Zn(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.2	50	DI-H ₂ O	50	300	120
S15	Esférica	Zn(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.5	5	CH ₃ -OH	70	500	30
S16	Esférica	Zn(NO ₃) ₂	NH ₄ OH	0.05	50	CH ₃ -OH	70	300	60
S17	Esférica	Zn(NO ₃) ₂	NH ₄ OH	0.2	5	CH ₃ -CH ₂ -OH	30	500	120
S18	Tetraedral	Zn(NO ₃) ₂	NH ₄ OH	0.5	25	DI-H ₂ O	50	1000	30

Finalmente, se realizó el análisis de composición química mediante EDS, la cual permite confirmar los elementos presentes en el material y su contribución relativa. En la Fig. 4.11 se aprecian los mapeos químicos representativas de las muestras de

nanopartículas de ZnO con su respectivo microanálisis elemental, con las cuales se confirma la obtención de ZnO puro, ya que no presenta la presencia de elementos adicionales. Para realizar este análisis se seleccionaron dos muestras en cuyo proceso de síntesis se utilizó como precursor acetato de zinc (S1 y S6) y en las dos restantes se empleó nitrato de zinc (S9 y S18), conservando aquellas que presentaron el menor y mayor tamaño de partícula. Además de incluir alguna de las muestras con autoensamble.

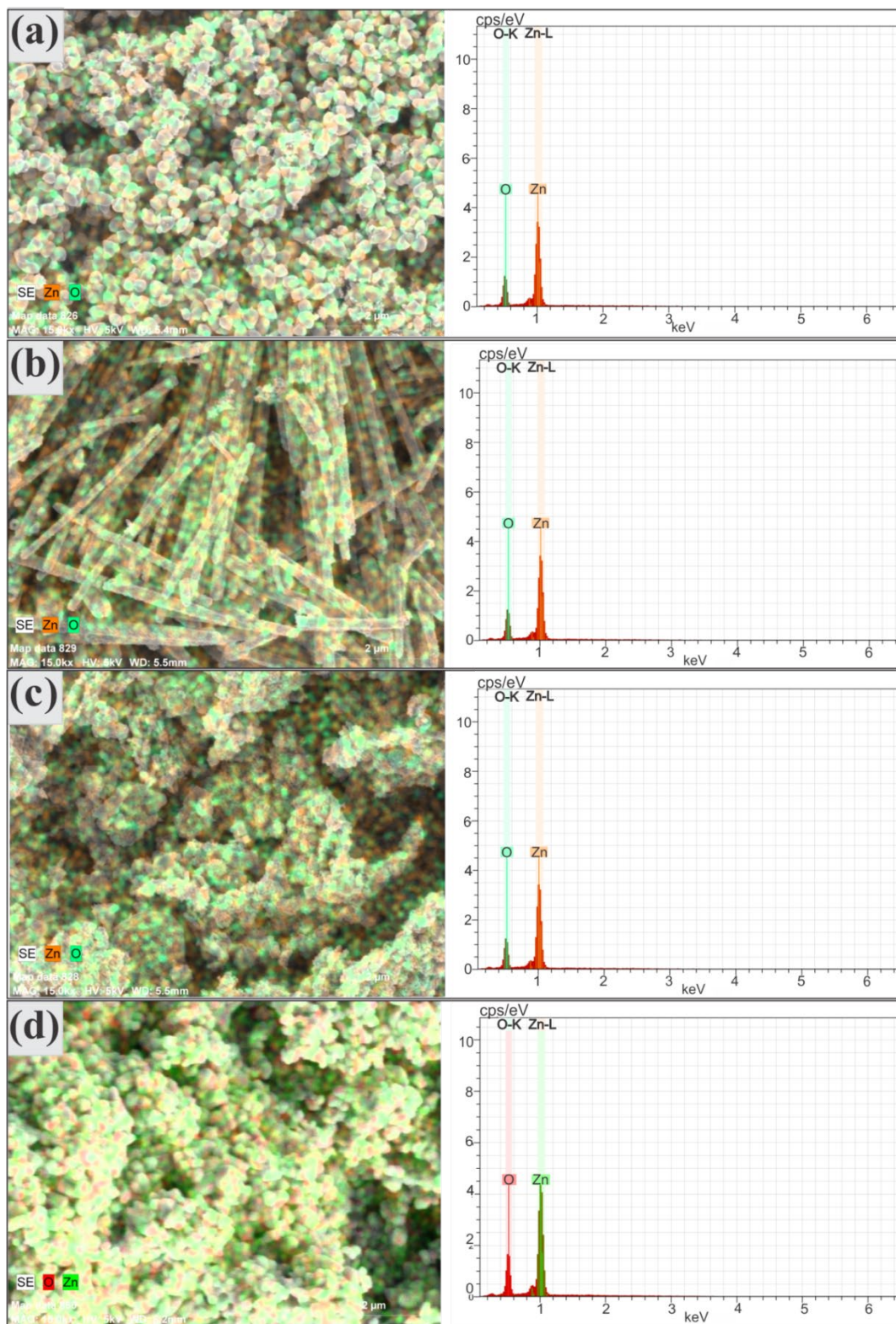


Figura 4.11. Microanálisis EDS de las nanopartículas de ZnO. (a) S1, (b) S6, (c) S9 y (d) S18. Las muestras S1 y S6 se empleó AcZn como sal de Zn y en las muestras S9 y S18 se utilizó $Zn(NO_3)_2$.

4.2.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que proporciona información a mayor detalle de las partículas, con una mejor definición de la morfología y el tamaño de partícula, de aquellas muestras cuyas imágenes no están bien definidas las morfologías y tamaños mediante SEM.

Es por ello, que se realizó la caracterización TEM a las 18 muestras de la primera parte, las cuales se presentan en las Figs. 4.12 y 4.13, las micrografías se presentan a diferentes magnificaciones, ya que, debido a la alta reactividad del ZnO ante el haz de electrones, algunas muestras no permiten su análisis en largos períodos de exposición.

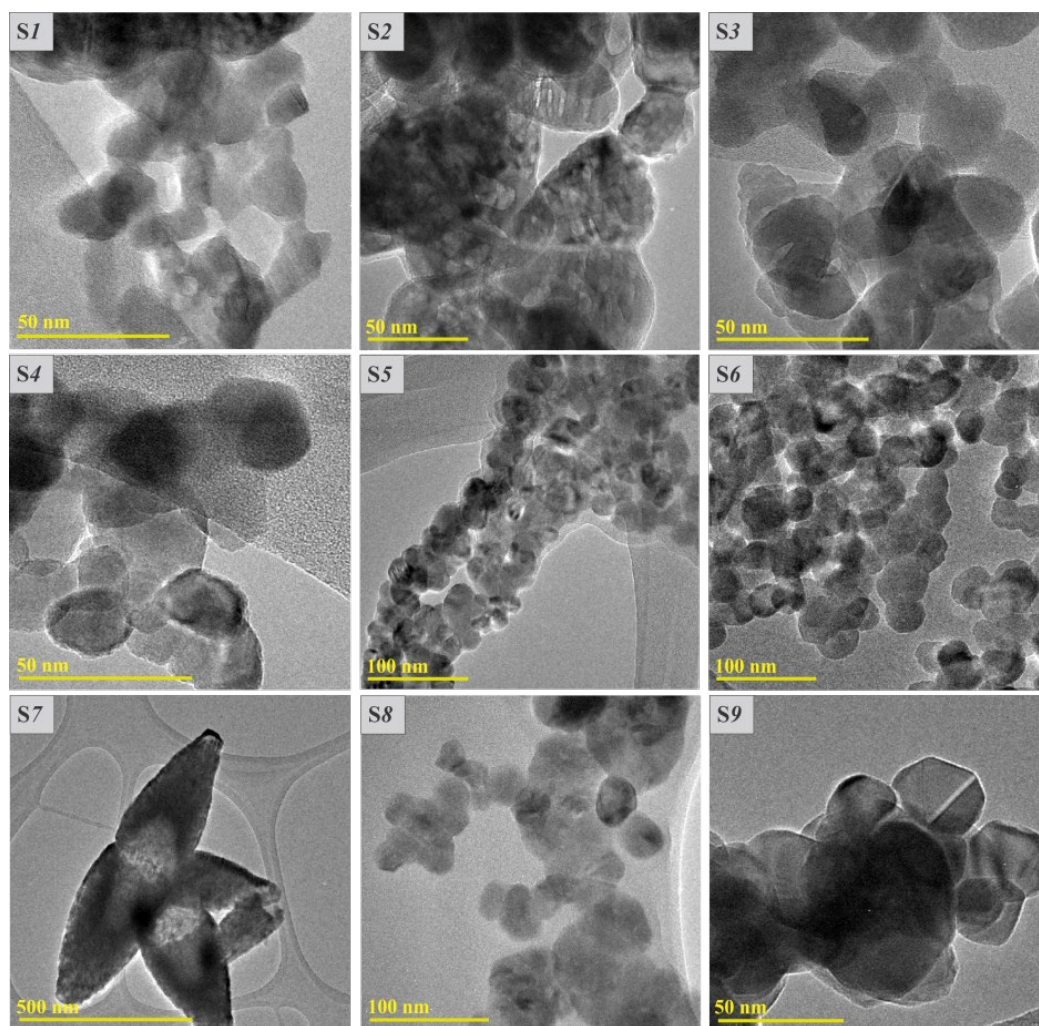


Figura 4.12. Micrografías TEM a diferente magnificación, correspondientes a las muestras S1-S9. Muestras sintetizadas con AcZn como precursor de Zn.

En la Fig. 4.12 se presentan las micrografías TEM, correspondientes a aquellas muestras de polvos de ZnO sintetizadas con acetato de zinc como sal precursora. En las micrografías podemos observar que algunas muestras presentan partículas que exhiben una geometría casi redonda, por ejemplo las muestras identificadas como (S5 y S6). En particular, la muestra S5 presenta una morfología esférica y hexagonal, con una tendencia a la formación de alambres; mientras que en la muestra S6 se pueden observar partículas circulares, formando líneas poco definidas y presentando zonas de aglomeramiento.

En el caso de la muestra S7, se aprecian granos alargados unidos de la parte de mayor diámetro, formando una flor.

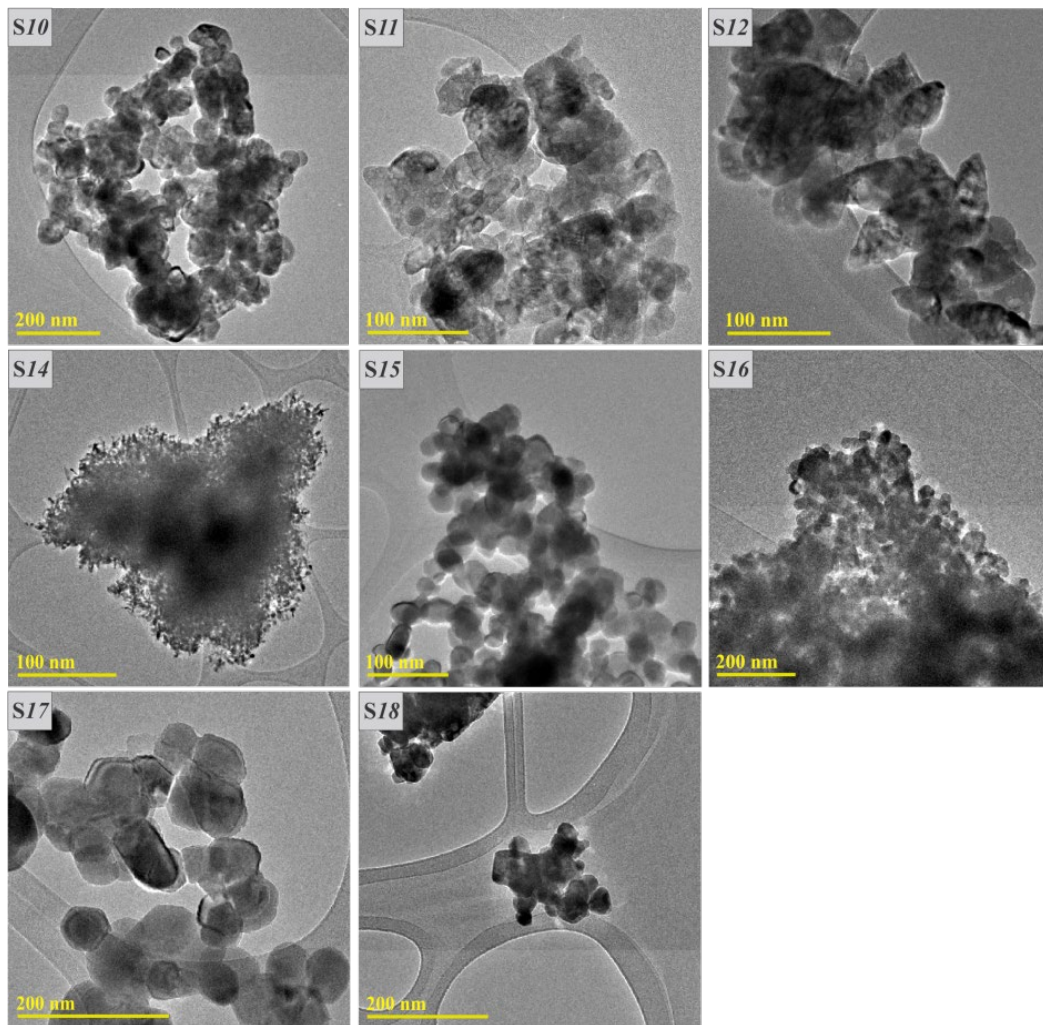


Figura 4.13. Micrografías TEM de las muestras S10-S18 a diferente magnificación. Muestras sintetizadas a partir de $Zn(NO_3)_2$ como precursor.

En las micrografías TEM correspondientes a las muestras S10-S18, se observan formas circulares y homogéneas se observan en la muestra S15, la cual presenta una peculiaridad, pues en los extremos se observan partículas alineadas (Fig. 4.13).

Como lo presenta el grupo de investigación de Sepúlveda *et al.* [4.8] las partículas que presentan una agregación orientada tienden a formar autoensambles, lo cual se puede comprobar con imágenes TEM de alta resolución (HRTEM). Así que la Fig. 4.14 muestra cuatro imágenes HRTEM correspondientes a las muestras S1, S6, S7 y S12, de las cuales como se ha mencionado, las muestras S6 y S7 presentaron algún autoensamble (Fig. 4.14 (b) y (c)). En la Fig. 4.14 (b) se muestran claramente planos (101) bien orientados con una distancia interplanar de 2.47 Å, mientras que para la Fig. 4.14 (c) se observa una orientación bien definida con una distancia interplanar de 5.28 Å.

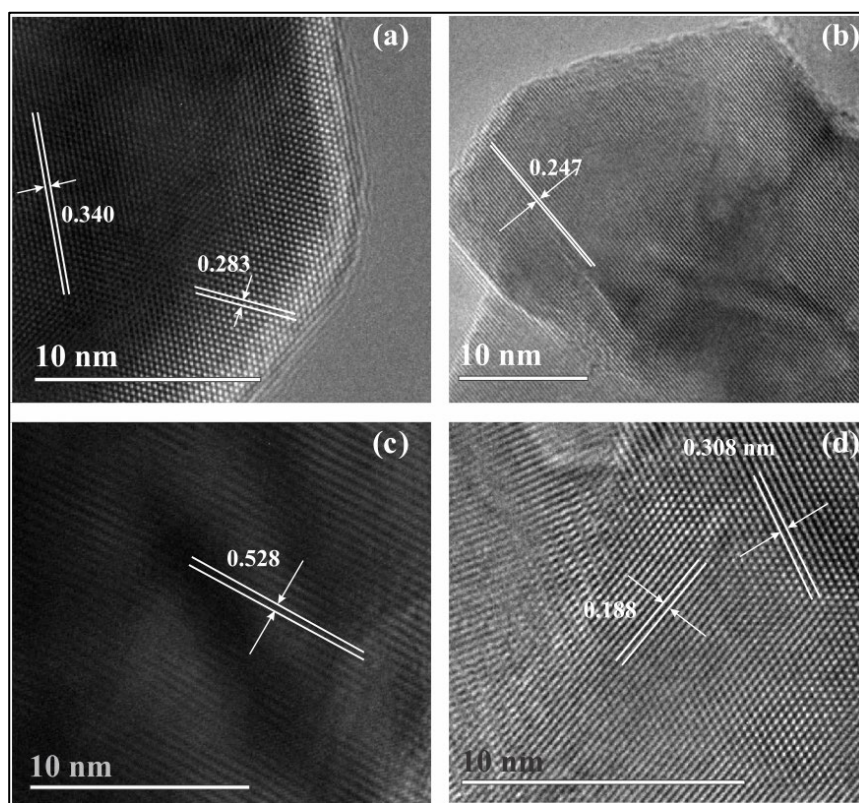


Figura 4.14. Micrografías HRTEM de las muestras (a) S1, (b) S6, (c) S7 y (d) S12. (S1, S6 y S7 sintetizadas con AcZn y S12 con $Zn(NO_3)_2$ como precursor de Zn)

Las Figs. 4.14 (a) y (d) corresponden a las muestras *S1* y *S12*, las cuales presentaron morfologías esféricas sin presencia de autoensambles, observándose más de una orientación.

El tratamiento de las imágenes, tanto de TEM como HRTEM, se realizó utilizando el software especializado DigitalMicrograph, a partir del cual se estimó el tamaño promedio de las partículas de manera estadística. El resumen de las características obtenidas por esta técnica se presenta en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Tamaño de partícula de los polvos de ZnO, obtenidos de las micrografías TEM y tratadas con el software DigitalMicrograph®

MUESTRA	TAMAÑO DE PARTÍCULA (nm)
<i>S1</i>	150.9
<i>S2</i>	76.1
<i>S3</i>	51.1
<i>S4</i>	35.1
<i>S5</i>	35.0
<i>S6</i>	43.5
<i>S7</i>	594.8 de largo
<i>S8</i>	42.4
<i>S9</i>	66.8
<i>S10</i>	45.6
<i>S11</i>	56.2
<i>S12</i>	41.8
<i>S14</i>	25.3
<i>S15</i>	77.8
<i>S16</i>	33.1
<i>S17</i>	83.0
<i>S18</i>	102.5

De la Tabla 4.8 concluimos que la muestra *S14* cuya apariencia observada en las imágenes SEM es de una esponja porosa, se estimó el tamaño de partícula alrededor de 25.3 nm, mientras que los polvos identificados como *S1* el tamaño de partícula es aproximadamente de 150.9 nm.

4.3 Metodología experimental. Segunda etapa

La segunda etapa de la síntesis de los polvos de ZnO se determinó con base en las gráficas de tendencia (Fig. 4.2), en esta nueva propuesta se modificaron los niveles de cada variable y se descartaron aquellas que presentaron una menor influencia en la síntesis como la temperatura de síntesis y tiempo de agitación. Esta nueva propuesta de la síntesis de los polvos de ZnO se presenta en la Tabla 4.9. En la Tabla 4.10 se muestra el arreglo experimental, con seis variables a dos niveles de acuerdo a la técnica Taguchi, obteniendo una matriz ortogonal L8. En la Tabla 4.11, se muestra la matriz ortogonal L8, con los datos de los niveles de acuerdo a la variable propuesta.

Tabla 4.9. Propuesta de nuevos niveles de variables para la síntesis de nanopolvos de ZnO de acuerdo a las gráficas de respuesta

FACTOR	DESCRIPCIÓN	NIVEL	
		1	2
A	Tipo de precursor de Zn	AcZn	Zn(NO ₃) ₂
B	Tipo de precipitante	NaOH	(NH ₄) ₂ CO ₃
C	Concentración de molar de Zn	0.1	0.35
D	Porcentaje de Saturación (%)	60	70
E	Tipo de disolvente	CH ₃ -OH	C ₂ H ₅ -OH
F	Velocidad de agitación (rpm)	100	1200

Tabla 4.10. Matriz ortogonal L8, según la técnica Taguchi, para la optimización de la síntesis

NO. EXPERIMENTO	A	B	C	D	E	F
S1-OP	1	1	1	1	1	1
S2-OP	1	1	1	2	2	2
S3-OP	1	2	2	1	1	2
S4-OP	1	2	2	2	2	1
S5-OP	2	1	2	1	2	2
S6-OP	2	1	2	2	1	1
S7-OP	2	2	1	1	2	1
S8-OP	2	2	1	2	1	2

Tabla 4.11. Matriz de arreglo experimental, L_8 , correspondiente a la optimización del proceso de la síntesis

NO. EXPERIMENTO	A	B	C	D	E	F
S1-OP	AcZn	NaOH	0.1	60	CH ₃ -OH H ₂ O	100
S2-OP	AcZn	NaOH	0.1	70	CH ₃ -CH ₂ -OH H ₂ O	1200
S3-OP	AcZn	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.35	60	CH ₃ -OH H ₂ O	1200
S4-OP	AcZn	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.35	70	CH ₃ -CH ₂ -OH H ₂ O	100
S5-OP	Zn(NO ₃) ₂	NaOH	0.35	60	CH ₃ -CH ₂ -OH H ₂ O	1200
S6-OP	Zn(NO ₃) ₂	NaOH	0.35	70	CH ₃ -OH H ₂ O	100
S7-OP	Zn(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.1	60	CH ₃ -CH ₂ -OH H ₂ O	100
S8-OP	Zn(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.1	70	CH ₃ -OH H ₂ O	1200

En la Tabla 4.12, se presentan las condiciones empleadas en el arreglo experimental para la nueva propuesta de la síntesis de los polvos de ZnO, obteniendo 8 arreglos experimentales.

Tabla 4.12. Datos particulares en la síntesis de nanopulvos de ZnO

NO. EXP.	SOLUCIÓN PRECURSORA (SP)		SOLUCIÓN PRECIPITANTE (SPR)			CONDICIONES DE OPERACIÓN		
	PRECURSOR (60 ml DE H ₂ O)	CANTIDAD (g)	PRECIPITANTE	CANTIDAD (g)	DISOLVENTE (100 ml)	AGITACIÓN		
						SP TEMP (°C)	VEL (rpm)	TIEMPO (min)
S1-OP	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	1.3171	NaOH	0.7679	CH ₃ -OH H ₂ O	70	100	120
S2-OP	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	1.3171	NaOH	0.8159	CH ₃ -CH ₂ -OH H ₂ O	70	1200	120
S3-OP	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	4.6097	(NH ₄) ₂ CO ₃	6.4575	CH ₃ -OH H ₂ O	70	1200	120
S4-OP	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	4.6097	(NH ₄) ₂ CO ₃	3.4306	CH ₃ -CH ₂ -OH H ₂ O	70	100	120
S5-OP	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	6.2475	NaOH	2.6878	CH ₃ -CH ₂ -OH H ₂ O	70	1200	120
S6-OP	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	6.2475	NaOH	2.8558	CH ₃ -OH H ₂ O	70	100	120
S7-OP	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1.7850	(NH ₄) ₂ CO ₃	1.8450	CH ₃ -CH ₂ -OH H ₂ O	70	100	120
S8-OP	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1.7850	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.9802	CH ₃ -OH H ₂ O	70	1200	120

Una vez sintetizados los polvos optimizados de ZnO, se analizaron sus propiedades estructurales y morfológicas. Así mismo se realizó un análisis de gráficas de acuerdo al diseño Taguchi, a partir del cual se propone un único y nuevo experimento que identificaremos como S9-OP, con el que se busca reducir aún más el tamaño de la partícula, obteniendo así las condiciones de síntesis óptimas. El arreglo quedó constituido con las siguientes condiciones:

- ❖ **Tipo de precursor de zinc:** $Zn(NO_3)_2$
- ❖ **Tipo de precipitante:** $(NH_4)_2CO_3$
- ❖ **Concentración de molar de Zn (M):** 0.1
- ❖ **Porcentaje de saturación (%):** 70
- ❖ **Tipo de solvente:** CH_3-OH
- ❖ **Velocidad de agitación (rpm):** 1200

4.4 Resultados y discusión. Segunda etapa

En este apartado se presentan, describen y discuten los resultados obtenidos de los polvos de ZnO medidos en una segunda etapa. Cabe mencionar que en la primera etapa se consideró estudiar el efecto de las variables de síntesis sobre el tamaño de partícula, y su optimización. En esta segunda etapa se propone una nueva serie de 8 experimentos, en base al efecto de las variables de síntesis analizadas en una etapa previa, y a esta nueva serie de experimentos la identificaremos como *polvos de ZnO optimizados* y la nomenclatura usada para diferenciar de los anteriores es *Si-OP*, donde *i* representa el número de muestra, y varía de (1 a 8). Las caracterizaciones realizadas a las muestras de la ruta optimizada fueron XRD, SEM y BET. Adicionalmente, se analizan las propiedades sensoras de las 8 muestras en una atmósfera de propano a diferentes concentraciones de propano y temperaturas de medición.

4.4.1 Caracterización estructural de los polvos de ZnO optimizados

Las propiedades estructurales de todas las muestras producto de la segunda etapa se analizaron mediante XRD, bajo condiciones similares a los polvos sintetizados en la propuesta inicial, sección 4.2.1.

En la Fig. 4.15 se presentan los espectros de difracción de las muestras de polvos de ZnO optimizados, en los cuales se observa que todos los picos indexan a la estructura hexagonal. Además, cabe mencionar que los polvos obtenidos bajo éstas condiciones cristalizan en la fase tipo wurtzita desde el secado a 100 °C y mejorando su cristalinidad calcinando a 400 °C, es por ello que sólo se presentan los difractogramas de las muestras calcinadas.

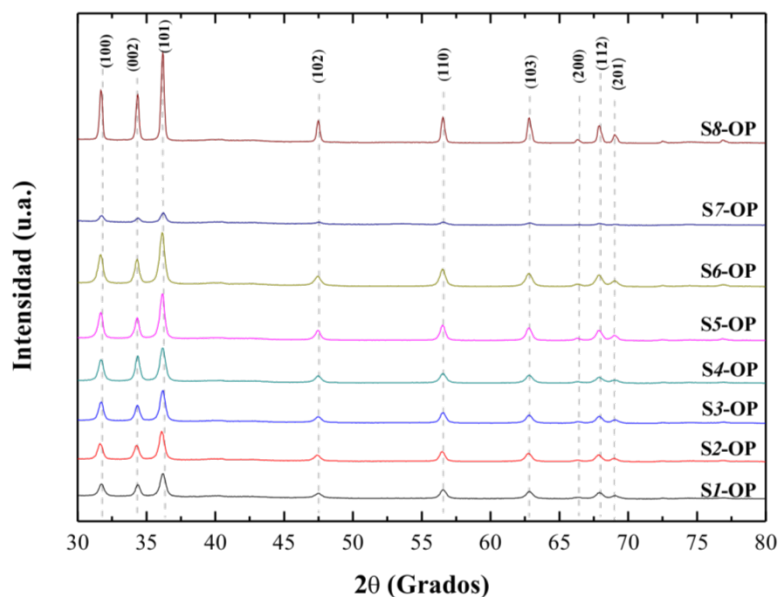


Figura 4.15. Difractogramas de los polvos de ZnO sintetizados en la segunda etapa, calcinados a 400 °C.

De los difractogramas presentados en la Fig. 4.15 se estimó el tamaño de cristalito de los polvos de ZnO usando la fórmula de Debye-Scherrer utilizando el plano de mayor intensidad (101). El tamaño de cristalito de todas las muestras se resumen en la Tabla 4.13, de la cual se observa que el tamaño promedio del cristalito oscila entre 32.0 y 55.5 nm. Comparando los resultados de los polvos de ZnO de la primer etapa (18 experimentos) con los polvos de ZnO optimizados (8 experimentos) el tamaño de cristal se redujo en 2.2 ± 0.1 nm.

Tabla 4.13. Tamaño del cristalito de los polvos de ZnO calcinados a 400 °C

MUESTRA	D_{hkl} (nm)
S1-OP	37.2
S2-OP	33.7
S3-OP	34.1
S4-OP	32.5
S5-OP	36.3
S6-OP	35.0
S7-OP	32.0
S8-OP	55.5

4.4.2 Análisis Taguchi

El objetivo de realizar un análisis Taguchi de los polvos de ZnO optimizados, es corroborar con los niveles propuestos para cada variable involucrada en la síntesis de ZnO por el método de precipitación homogénea, que se obtiene una muestra que presenta el menor tamaño de partícula y una segunda muestra, que en caso contrario el mayor tamaño de partícula, dentro del arreglo ortogonal. Entonces, de acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 4.12, se determina el tamaño promedio para cada nivel de la variable, la tendencia de cada variable se determina con la pendiente de la recta.

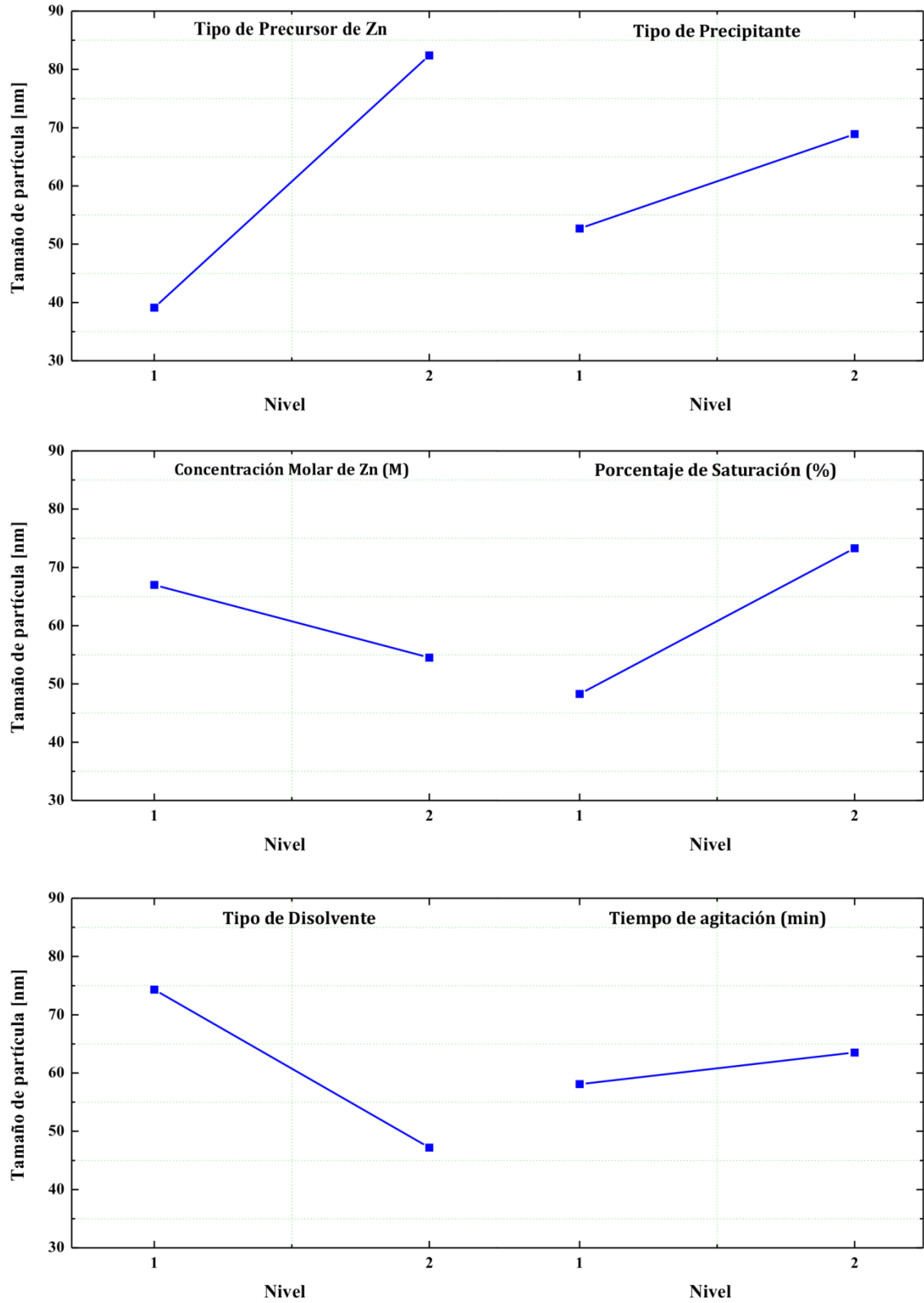


Figura 4.16. Tendencia del tamaño de partícula de las condiciones optimizadas en la síntesis de polvos de ZnO.

Analizando las pendientes resultantes mostradas en la Fig. 4.16, se observa que para cada una de las variables la pendiente es similar, lo cual significa que los valores dados a cada nivel de las variables son los ideales para optimizar el tamaño de partícula. Para corroborar dicha aseveración, se predice el menor y mayor valor, con el extremo mínimo de cada variable es posible predecir el menor tamaño de partícula bajo estas condiciones, por lo cual con la combinación: Tipo de precursor de Zn (A) 1, Tipo de precipitante (B) 1, Concentración molar de Zn (C), Porcentaje de saturación (D) 1, Tipo de disolvente (E) 2, y Tiempo de agitación (F) 1, se obtiene el menor tamaño de partícula. Mientras que la combinación: (A) 2, (B) 2, (C) 1, (D) 2, (E) 1, y (F) 2, presenta el mayor tamaño de partícula. Esta última combinación se puede comprobar ya que corresponde a la muestra S8-OP, sin embargo la combinación correspondiente al menor tamaño de partícula no está presente en la matriz ortogonal, es por ello que se lleva a cabo la síntesis de ésta nueva ruta para corroborar.

Bajo esta premisa, se sintetizó una novena muestra identificada como S9-OP, la cual fue caracterizada utilizando XRD y SEM, para analizar sus propiedades estructurales y morfológicas. En la Fig. 4.17 se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a los polvos de ZnO. La Fig. 4.17 (a) presenta el patrón de difracción de los polvos calcinados a 400 °C, ya que dicha muestra presenta una indexación ideal de los planos característicos del ZnO en la fase hexagonal desde el secado del material. De este patrón de difracción se observa un que el plano (101) presenta la mayor intensidad, y con este plano se estimó el tamaño de cristalito, obteniendo un valor de aproximadamente 20.2 nm, lo cual corrobora la predicción realizada a partir de las gráficas de respuesta. En la Fig. 4.17 (b) se presenta una micrografía obtenida por SEM de la muestra S9-OP en la cual se observan una geometría y distribución irregular, con un tamaño de partícula aproximado de 31.0 nm.

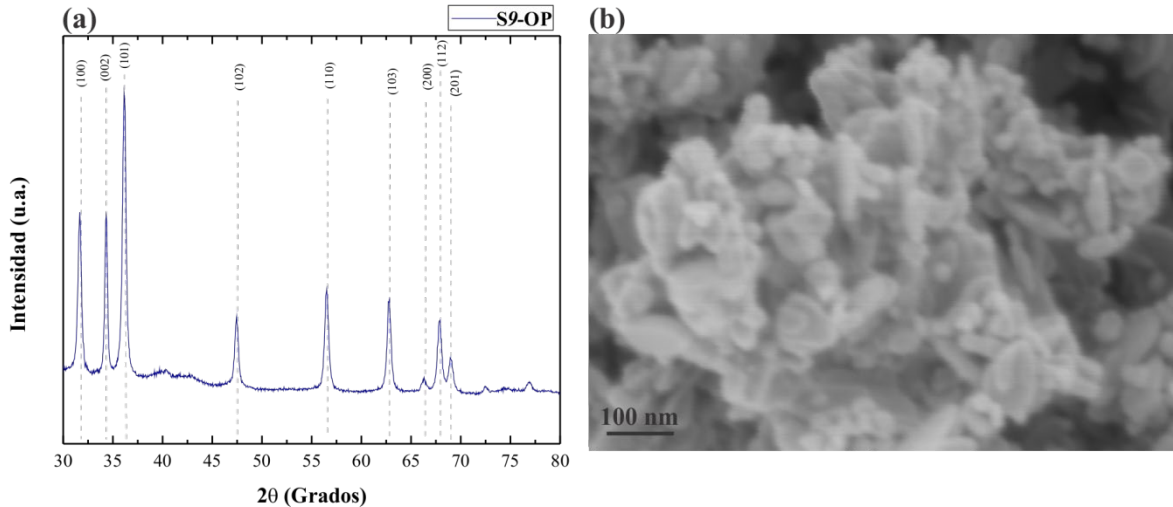


Figura 4.17. (a) Difractograma de rayos X de la muestra S9-OP, (b) micrografía SEM.

Con los datos obtenidos hasta el momento, se concluye que fue posible disminuir el tamaño de partícula obtenido en la primera etapa (~ 34.2 nm), con las rutas obtenidas de la segunda etapa (~ 32.0 nm). Además, de ésta última se predice que la partícula se puede disminuir aún más utilizando las gráficas de respuesta del análisis Taguchi, lo cual se comprobó mediante la caracterización de difracción de rayos X realizada a la muestra S9-OP (~ 20.2 nm).

4.4.3 Caracterización morfológica de los polvos de ZnO optimizados

Las propiedades morfológicas para los polvos de ZnO obtenidos en la segunda etapa se analizaron con la técnica SEM. En las Figs. 4.18 y 4.19 se observan las micrografías SEM con diferentes magnificaciones de los 8 experimentos obtenidas en la segunda etapa, la razón por la cual se presentan diferentes magnificaciones para mostrar un área mayor y realizar una comparación de la distribución de las partículas.

De las imágenes SEM presentadas en las Figs. 4.18 y 4.19 se observa que los polvos presentan geometrías esféricas y hexagonales. Además, en esta nueva propuesta de síntesis se aprecia la formación de autoensambles, como lo es la esfera y placa porosa (S2-OP y S4-OP).

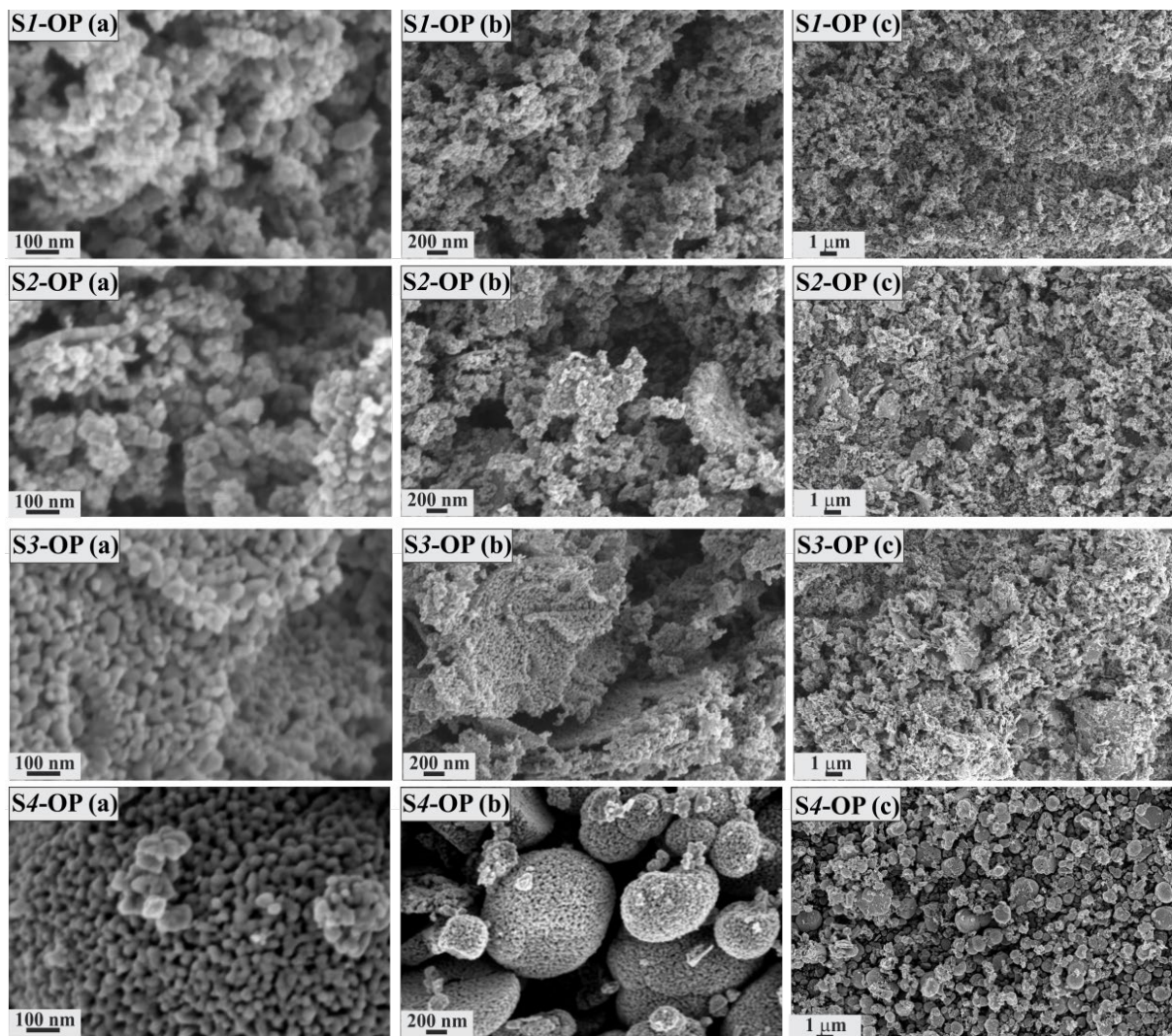


Figura 4.18. Micrografías SEM correspondientes a los polvos de ZnO de la segunda etapa de síntesis, cuya variable en común es el AcZn.

Sin embargo, de la Fig. 4.18 se observa que en la muestra S1-OP se observan partículas irregulares formando un aglomeramiento. En la micrografía correspondiente a la muestra S2-OP se observan esferas con tendencia a aglomerarse hasta formar una placa porosa, aunque cabe señalar que sólo se presenta esta característica en zonas aleatorias. En cuanto a la muestra S3-OP presenta un efecto similar que la muestra anterior, con la diferencia que la formación de placas se aprecia en un área mayor. Mientras que la micrografía correspondiente a la reacción S4-OP se exhibe un ensamble de esferas porosas a partir de partículas esféricas y este tipo de morfología se presenta en toda el área de la micrografía SEM.

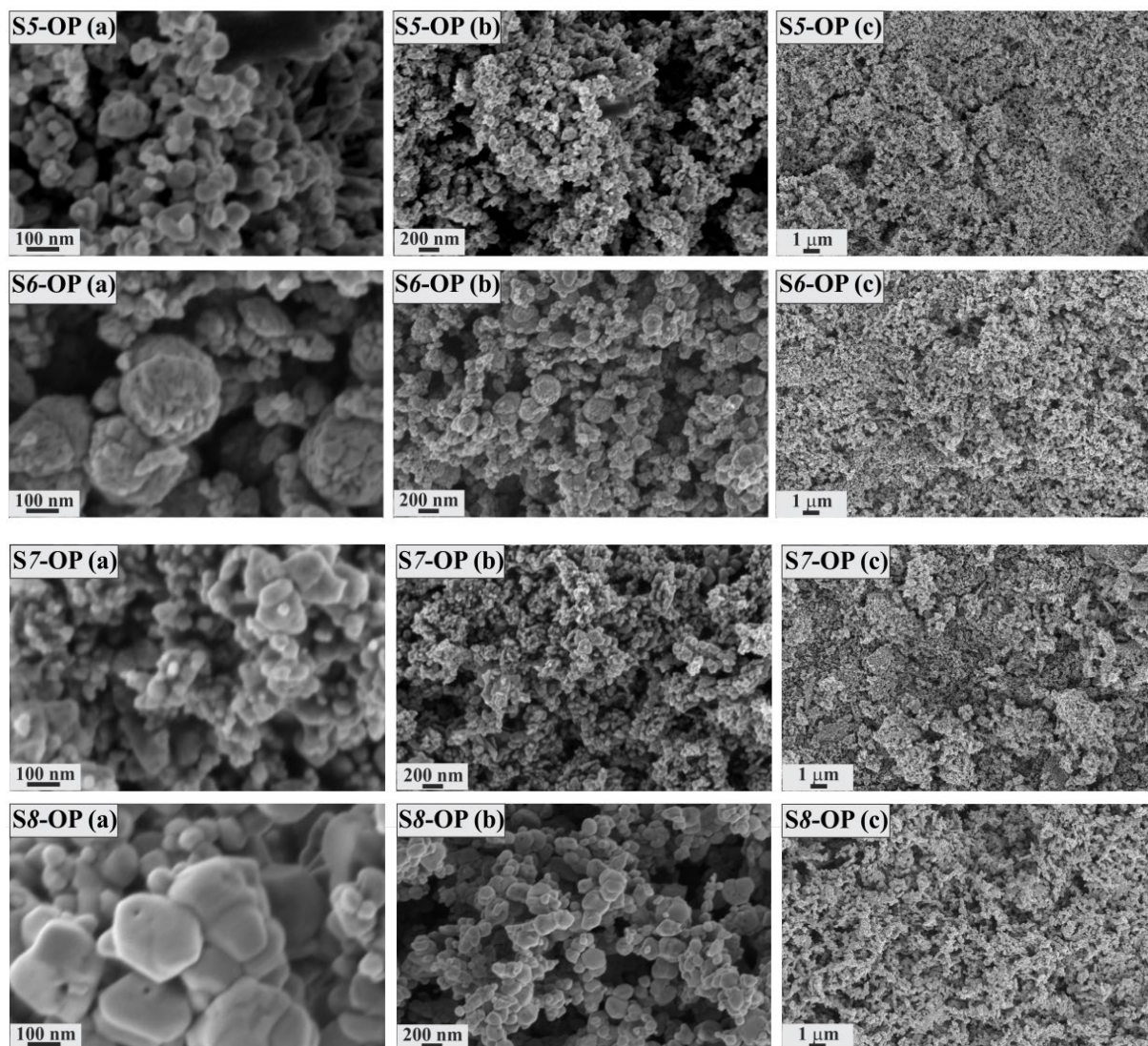


Figura 4.19. Micrografías SEM correspondientes a los polvos de ZnO de la segunda etapa de síntesis, cuya variable en común es el $Zn(NO_3)_2$.

En el caso de la Fig. 4.19 en la muestra S5-OP se aprecian partículas esféricas con tamaño poco homogéneo. Ahora bien, en la imagen S6-OP se aprecian partículas esféricas sólidas, y en la micrografía de una magnificación de 100KX se observa que dichas esferas presentan porosidad. Continuando con la muestra S7-OP la micrografía revela geometrías y tamaños irregulares. Finalmente, en la micrografía correspondiente a la muestra S8-OP exhiben partículas planas con tamaño no homogéneo.

Utilizando el software ImageJ®, se estimó estadísticamente el tamaño de partícula a partir de las micrografía SEM, lo cual se resume en la Tabla 4.14, en la cual se aprecia que el tamaño de partícula oscila entre 33.9 y 128.6 nm.

Tabla 4.14. Tamaño de partícula de las muestras de ZnO optimizados, obtenidos de las micrografía SEM y tratadas con el software ImageJ®

MUESTRA	TAMAÑO DE PARTÍCULA (nm)
S1-OP	38.7
S2-OP	33.9
S3-OP	41.6
S4-OP	40.3
S5-OP	47.8
S6-OP	88.3
S7-OP	65.0
S8-OP	128.6

La muestra S4-OP, fue seleccionada ya que presentó un autoensamble de una esfera porosa de acuerdo a la imagen SEM presentada en la Fig. 4.20, para analizarla mediante TEM, con el propósito de observar a detalle la consistencia de la esfera. En la Fig. 4.20 se presenta la micrografía obtenida de la muestra S4-OP, en la cual se aprecia una esfera porosa sólida, en cuyo centro se encuentra un aglomerado a partir del cual se expande hacia el exterior con la adición de partículas esféricas de menor diámetro, esto probablemente producto de la interacción cinética de las partículas durante el proceso de síntesis. La magnitud del diámetro es de alrededor de 460 nm, mientras que en las micrografía SEM las magnitudes del diámetro oscilan entre 439 y 1337 nm. Adicionalmente, como la esfera es el producto de un autoensamble de partículas esféricas con tamaño promedio de partícula de ~23.1 nm.

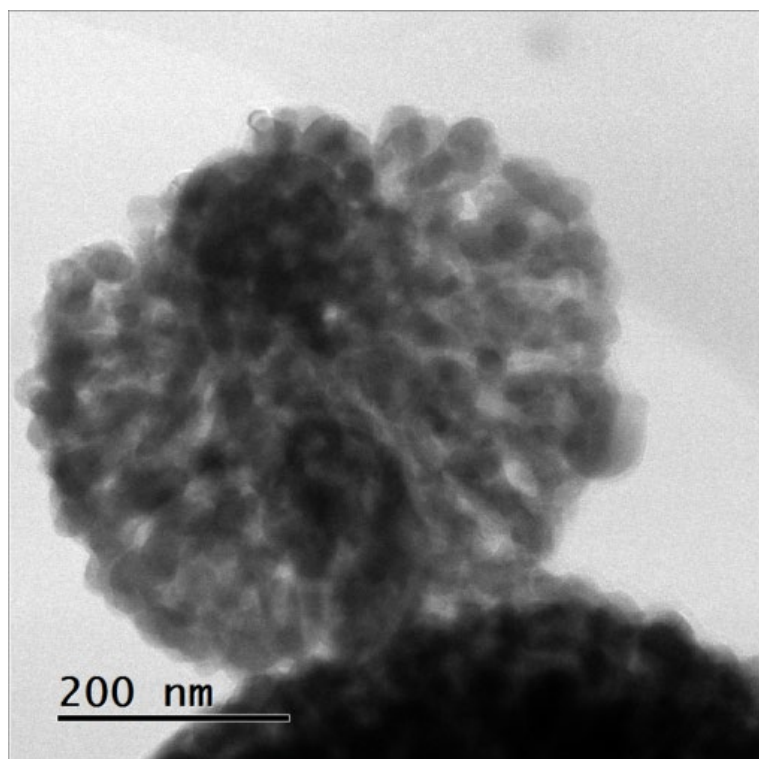


Figura 4.20. Micrografía TEM de los polvos de ZnO de la muestra S4-OP.

Se logró reducir el tamaño de partícula de los polvos de ZnO, bajo las condiciones propuestas utilizando el método estadístico Taguchi, la cual disminuyó de 34.7 a 31.0 nm, siendo las menores magnitudes de la primera y la segunda etapa. Además, mediante la caracterización SEM se observó la presencia de morfologías novedosas, como: flores, barras, alambres, placas y esferas porosas, las cuales se espera sea un parámetro más a favor para la aplicación como sensores de gases.

4.4.4 Análisis por fisorción de N₂

Una vez analizadas las propiedades morfológicas de los nanopolvos de ZnO optimizados, y de acuerdo a las micrografías SEM en las cuales se aprecian muestras porosas, se realizó un análisis superficial utilizando la técnica de fisorción de N₂, ya que esta característica favorece en la aplicación de los polvos en el área de sensores de gas. Adicional a éstas muestras, se incluye el análisis superficial para las muestras porosas de la primera etapa, S6 y S7.

En la Tabla 4.15 se presentan las mediciones de área superficial (m²g⁻¹) y el volumen total de poro (cm³g⁻¹) obtenidas mediante la técnica BET. El intervalo de variación

del área superficial fue de 11.5 a 21.8 m^2g^{-1} , siendo las muestras S1-OP y S2-OP las que presentaron la mayor magnitud de área superficial. Por otro lado el volumen total de los poros osciló entre 0.015 y 0.044 cm^3g^{-1} .

Tabla 4.15. Área superficial BET y volumen total de poros

MUESTRA	ÁREA SUPERFICIAL BET (m^2g^{-1})	VOLUMEN TOTAL DE PORO (cm^3g^{-1})
S1-OP	21.8	0.041
S2-OP	21.6	0.044
S3-OP	12.9	0.016
S4-OP	16.2	0.023
S5-OP	17.7	0.023
S6-OP	15.3	0.019
S7-OP	13.9	0.023
S8-OP	11.5	0.015
S9-OP	20.4	0.027

El análisis de fisicorción de N_2 , también se realizó a las muestras S6 y S7 de la primera etapa, ya que éstas presentaron las estructuras más porosas, tal como se puede observar en las imágenes SEM y TEM respectivas (ver sección 4.2.3), obteniéndose un área superficial de 19.9 y 18.3 m^2g^{-1} y volumen total de poro de 0.022 y 0.025 cm^3g^{-1} , respectivamente.

4.5 Metodología. Tercera etapa

4.5.1 Propiedades sensoras

Se analizaron las propiedades sensoras de los polvos de ZnO obtenidos en la segunda propuesta, ya que presentaron el menor tamaño de partícula, uniformidad en la superficie y homogeneidad en su tamaño.

Lo primero a realizar en esta etapa es la fabricación de pastillas de 10 mm de diámetro utilizando un dado de acero inoxidable D4 templado, y una prensa hidráulica (ITAL Mexicana), Fig. 4.21. Las condiciones óptimas para la fabricación de una pastilla estable fueron: 300 mg de polvo, presión mecánica de 10 Ton por 5 minutos.

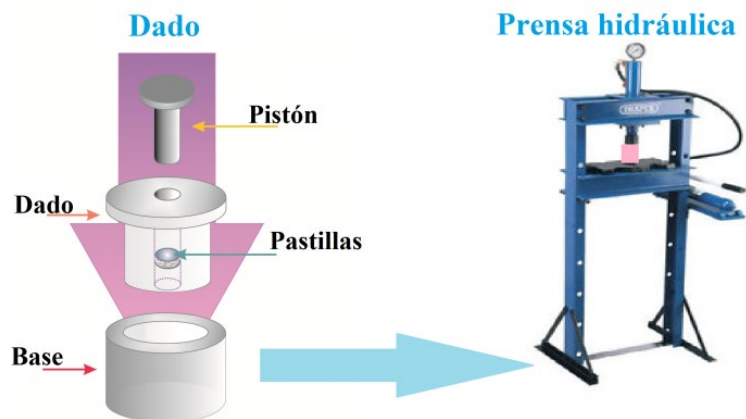


Figura 4.21 Diagrama de la preparación de las pastillas de ZnO, el dado sobre el cual se comprimen los polvos y la prensa hidráulica.

Una vez fabricadas las pastillas, sobre una de las superficies de las pastillas se colocaron dos contactos óhmicos con pintura de plata de alta pureza (SPI). Las mediciones de sensado se llevaron a cabo en una campana de cuarzo, la cual contiene gas propano (C_3H_8) a diferentes concentraciones (1, 5, 50, 100, 200, 300, 400 y 500 ppm), y temperaturas de operación: 100, 200 y 300 °C, el sistema utilizado se muestra en la Fig. 4.22. La variación de la resistencia eléctrica del sensor, se monitoreó mediante un multímetro Keithely 2001. Las concentraciones del gas dentro de la campana de cuarzo fueron controladas por la medición de la presión parcial, usando un detector TM20 Leybold.

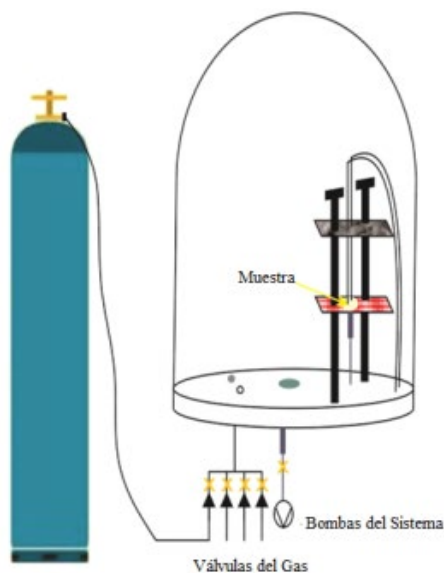


Figura 4.22 Diagrama del sistema de sensado de gases.

La sensibilidad, S , fue calculada como la razón relativa de la medición de la resistencia eléctrica en una atmósfera normal, R_a , y en una atmósfera en propano, R_g . (ec. 4.1):

$$S = [R_a - R_g] / R_g \quad (4.1)$$

4.5.2 Respuesta eléctrica de las pastillas de ZnO en una atmósfera de propano, C₃H₈

Una vez concluida la etapa de la optimización del tamaño de partícula de los polvos de ZnO y sus respectivas caracterizaciones estructurales y morfológicas, se aborda la tercera etapa propuesta en este trabajo, la cual consistió en analizar las propiedades sensoras de pastillas fabricadas con los polvos optimizados en la etapa anterior. Cabe mencionar que los detalles de la fabricación de las pastillas fueron reportados en la sección 4.5 de este trabajo. En adelante, las pastillas fabricadas reciben el nombre de *sensores*.

En primer término, fueron evaluadas las propiedades sensores de pastillas elaboradas con polvos de ZnO puro. Posteriormente, los polvos de ZnO que dieron lugar a los sensores con respuesta más alta, fueron seleccionados para ser adicionados con tres elementos (Ag, Ni y Cu), separadamente. Para analizar el efecto catalítico de estos elementos se utilizaron dos concentraciones atómicas, 1 y 5 %.

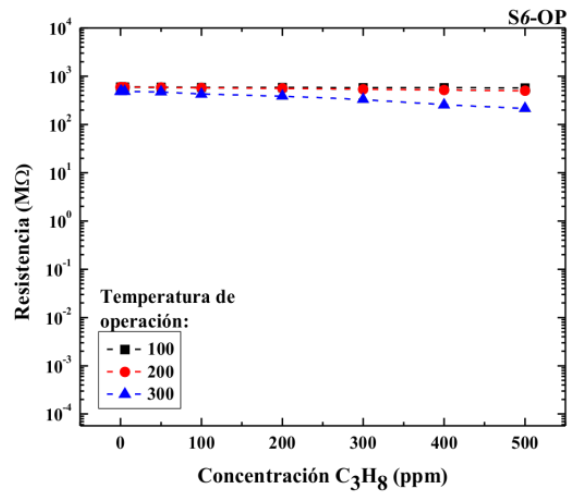
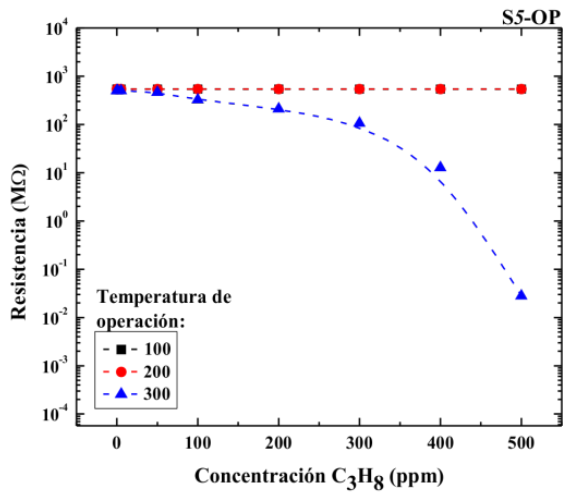
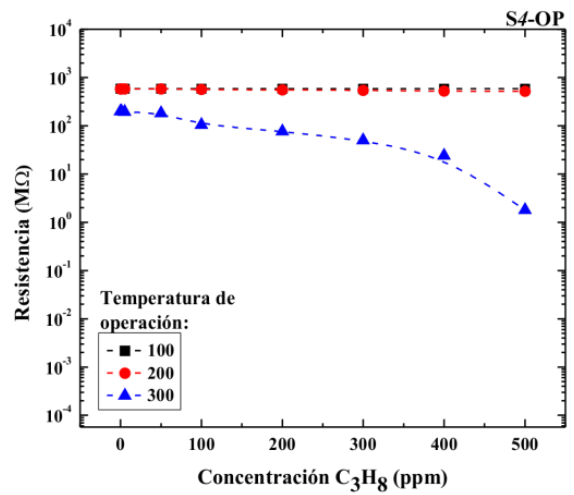
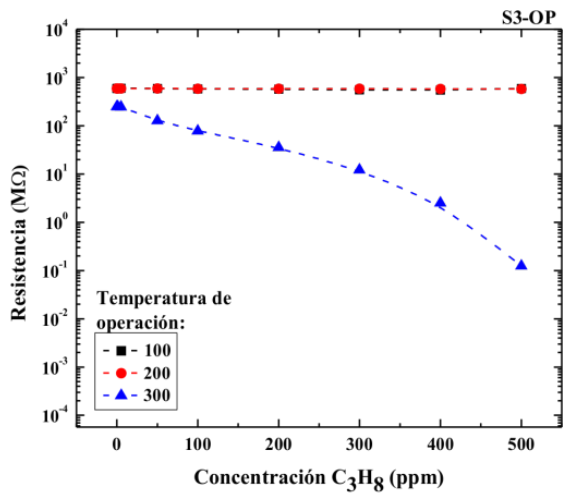
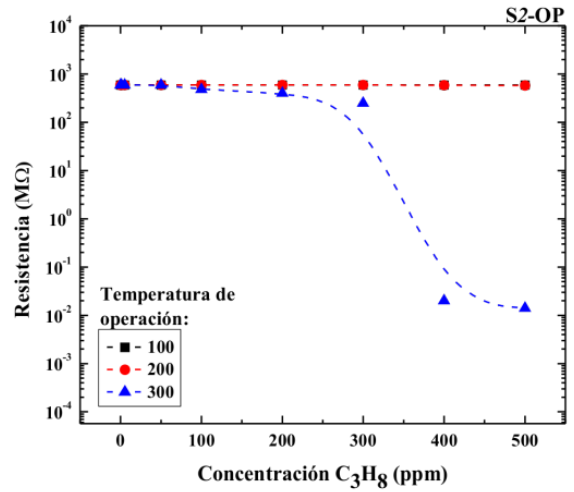
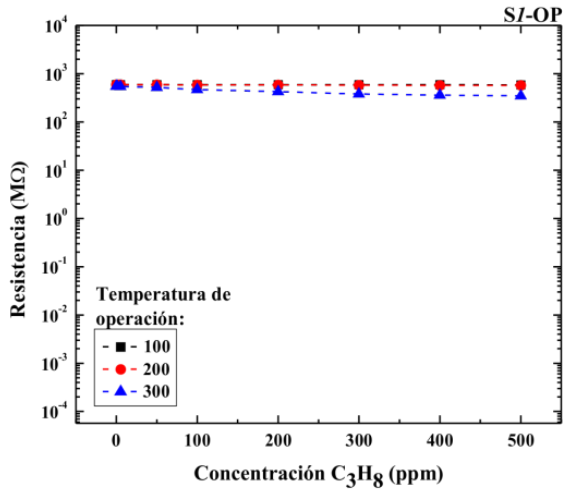
4.5.2.1 Respuesta de los sensores a base de polvo de ZnO

Como se ha mencionado la finalidad de sintetizar polvos de ZnO, bajo una amplia variedad de condiciones, es para su aplicación como sensores de gases. Es por ello, que los sensores fueron caracterizados en una atmósfera de propano a diferentes concentraciones en partes por millón, 0, 1, 5, 50, 100, 200, 300, 400 y 500 y a temperaturas de operación del sensor, de 100, 200 y 300 °C.

En la Fig. 4.23 se muestran las gráficas de cambio de resistencia eléctrica del sensor de ZnO, en función de la concentración del gas, para los 8 sensores. En las graficas se aprecia a simple vista que, a temperaturas de operación de 100 y 200 °C, la mayoría de los sensores muestran una variación muy pequeña de la resistencia eléctrica, que

se mantiene casi constante, con la variación de la concentración de gas propano; este resultado se debe a que bajo estas condiciones no hay suficiente energía para activar la desorción de oxígeno, localizado en la superficie del sensor. Mientras que a 300 °C los sensores muestran un cambio significativo en sus resistencia eléctrica, lo cual se debe a que el incremento de la temperatura favorece a la desorción de las diferentes especies de oxígeno (O^{2-} , O^-) en la superficie de los sensores.

Esta desorción mejora a temperaturas más altas y, en consecuencia, la sensibilidad aumenta con la temperatura de operación, como lo evidencian las gráficas. En el caso de los sensores procesados a partir de los polvos S1-OP, S6-OP, S7-OP y S8-OP, presentaron las menores magnitudes de sensibilidad, independientemente de la temperatura de operación, en comparación con los sensores fabricados a partir de los polvos S2-OP, S3-OP, S4-OP y S5-OP, en cuyo caso el cambio de resistencia varió desde 2 hasta 5 ordenes de magnitud. Además, esta variación se presenta a partir de una concentración de propano de 250 ppm.



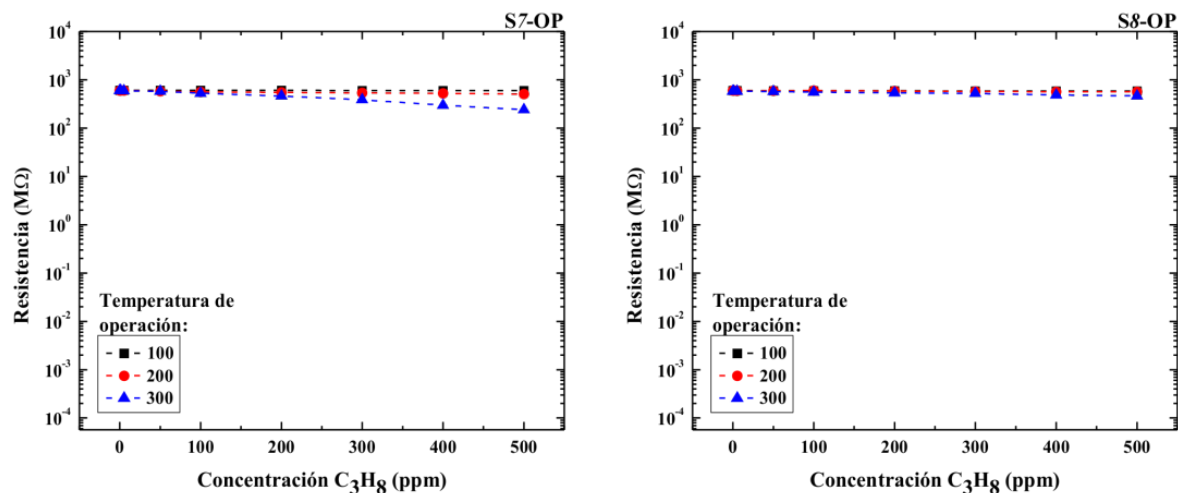


Figura 4.23 Respuesta eléctrica del sensor (S1 a S8-OP) en función de la concentración de gas propano.

Los datos del cambio de resistencia de cada uno de los sensores de las gráficas anteriores, se presentan en las Tablas 4.16 a 4.223

Tabla 4.16 Mediciones de la resistencia eléctrica del sensor S1-OP

RESISTENCIA ELÉCTRICA (MΩ)									
TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)	CONCENTRACIÓN DE GAS PROPANO (ppm)								
	0	1	5	50	100	200	300	400	500
100	600	600	600	590	580	565	547	531	520
200	540	540	535	502	457	346	231	120	39.35
300	510	505	450	320	265	184.8	106.89	25.65	1.31

Tabla 4.17 Mediciones de la resistencia eléctrica del sensor S2-OP

RESISTENCIA ELÉCTRICA (MΩ)									
TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)	CONCENTRACIÓN DE GAS PROPANO (ppm)								
	0	1	5	50	100	200	300	400	500
100	595	595	595	595	595	593	593	593	593
200	594	594	594	594	593	593	593	586	582
300	594	594	594	590	480	400	250	0.02	0.014

Tabla 4.18 Mediciones de la resistencia eléctrica del sensor S3-OP

RESISTENCIA ELÉCTRICA (MΩ)									
TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)	CONCENTRACIÓN DE GAS PROPANO (ppm)								
	0	1	5	50	100	200	300	400	500
100	600	600	600	595	581	573	556	548	590
200	593	593	590	590	588	585	583	581	580
300	250	250	246	127	78.3	35.6	12.14	2.5	0.124

Tabla 4.19 Mediciones de la resistencia eléctrica del sensor S4-OP

RESISTENCIA ELÉCTRICA (MΩ)									
TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)	CONCENTRACIÓN DE GAS PROPANO (ppm)								
	0	1	5	50	100	200	300	400	500
100	589	589	589	589	588	588	588	588	588
200	580	580	580	578	565	553	540	524	517
300	200	200	195	182	104	76.23	50.01	24.15	1.8

Tabla 4.20 Mediciones de la resistencia eléctrica del sensor S5-OP

RESISTENCIA ELÉCTRICA (MΩ)									
TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)	CONCENTRACIÓN DE GAS PROPANO (ppm)								
	0	1	5	50	100	200	300	400	500
100	544	544	544	544	543	543	543	542	542
200	541	541	541	541	541	541	540	540	540
300	503	503	500	465	324	211	107	12.7	0.028

Tabla 4.21 Mediciones de la resistencia eléctrica del sensor S6-OP

RESISTENCIA ELÉCTRICA (MΩ)									
TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)	CONCENTRACIÓN DE GAS PROPANO (ppm)								
	0	1	5	50	100	200	300	400	500
100	598	598	597	592	587	584	580	578	576
200	595	595	593	589	573	558	537	520	504
300	485	485	483	473	424	387	331	255	216

Tabla 4.22 Mediciones de la resistencia eléctrica del sensor S7-OP

RESISTENCIA ELÉCTRICA (MΩ)									
TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)	CONCENTRACIÓN DE GAS PROPANO (ppm)								
	0	1	5	50	100	200	300	400	500
100	604	604	604	604	603	603	602	601	600
200	600	600	597	582	563	550	536	524	509
300	598	598	590	581	524	463	387	298	241

Tabla 4.23 Mediciones de la resistencia eléctrica del sensor S8-OP

RESISTENCIA ELÉCTRICA (MΩ)									
TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)	CONCENTRACIÓN DE GAS PROPANO (ppm)								
	0	1	5	50	100	200	300	400	500
100	597	597	596	594	593	591	588	586	585
200	596	596	595	593	596	584	575	569	567
300	580	580	578	572	552	536	524	485	462

Adicional a las ocho muestras de la segunda propuesta de experimentación, se reporta la muestra S9-OP como sensor de gas, en la Fig. 4.24 se presenta la gráfica correspondiente a la variación de la resistencia eléctrica del sensor de ZnO respecto a la concentración de gas propano, en la cual se aprecia que a temperaturas bajas (100 y 200 °C) la respuesta superficial es baja, permaneciendo casi constante ya que para la temperatura de operación de 100 °C se tiene un cambio de resistencia de 595 a 567 MΩ, y para una temperatura de operación de 200 °C la variación se presenta de 595 a 525 MΩ, mientras que a temperaturas mayores es decir, 300 °C el cambio de resistencia es de 584 a 161 MΩ, y se aprecia que a partir de una concentración de gas propano de 250 ppm se tiene respuesta significativa. Las mediciones de la sensibilidad para este sensor se presentan en la Tabla 4.24.

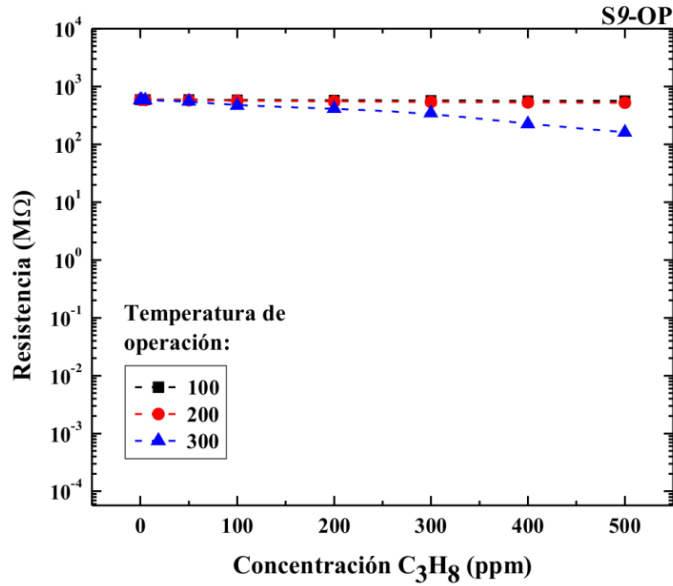


Figura 4.24 Respuesta eléctrica del sensor S9-OP en función de la concentración de gas propano.

Tabla 4.24 Mediciones de la resistencia eléctrica del sensor S9-OP

RESISTENCIA ELÉCTRICA (MΩ)									
TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)	CONCENTRACIÓN DE GAS PROPANO (ppm)								
	0	1	5	50	100	200	300	400	500
100	595	595	594	591	586	582	573	569	567
200	595	595	587	580	568	552	543	531	523
300	584	584	580	557	468	413	349	225	161

La sensibilidad se determina a partir de la razón de cambio de la diferencia de la resistencia en aire y la resistencia en una atmósfera de gas propano respecto a la resistencia del gas a sensar. En la Fig. 4.25 se presenta la gráfica de sensibilidad de cada sensor a una temperatura de operación de 300 °C y a una concentración de gas propano de 500 ppm; ya que bajo estos parámetros se apreció el máximo cambio significativo de variación de la resistencia eléctrica del sensor.

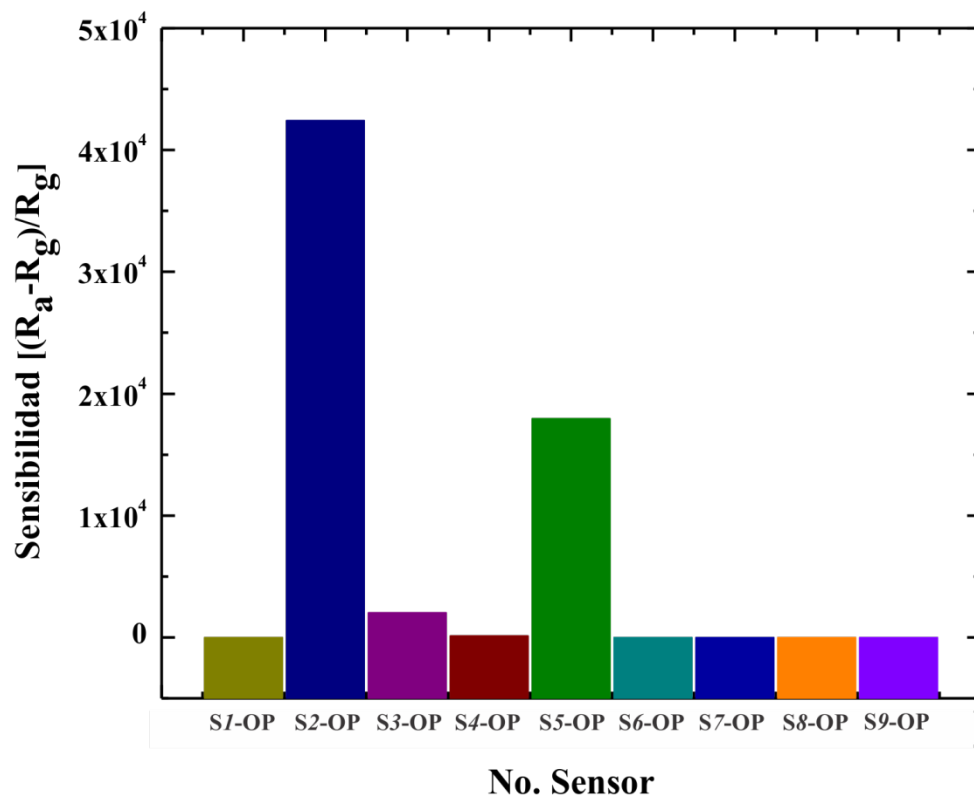


Figura 4.25 Gráfica de sensibilidad presente en cada sensor.

Comparando cada magnitud de sensibilidad reportada, es evidente que el sensor S2-OP muestra la mejor respuesta con un valor de 4.2×10^4 , seguida del sensor S5-OP con una respuesta de 1.8×10^4 . Por otro lado, los sensores que presentaron la menor sensibilidad fueron los sensores S1-OP y S8-OP con un valor de 5.7×10^{-1} y 2.5×10^{-1} respectivamente. Cabe mencionar que los sensores fabricados a base de los polvos S2-OP muestra el segundo menor tamaño de partícula y el sensor S8-OP muestran el mayor tamaño de partícula, de 33.9 y 128.6 nm, respectivamente. Las magnitudes de la sensibilidad obtenida para cada sensor, se aprecia en la Tabla 4.25.

Tabla 4.25 Mediciones de la sensibilidad de los sensores de gas fabricados a base de los polvos de ZnO optimizados

NO. SENSOR	SENSIBILIDAD
S1-OP	5.7×10^{-1}
S2-OP	4.2×10^4
S3-OP	2.0×10^3
S4-OP	1.1×10^2
S5-OP	1.8×10^4
S6-OP	5.2×10^0
S7-OP	1.4×10^0
S8-OP	2.5×10^{-1}
S9-OP	2.6×10^0

4.5.3 Impurificación de los polvos de ZnO

Dado que la sensibilidad del sensor se incrementa adicionando un dopante, o catalizador, al material base, las pastillas sensoras fabricadas a base de los polvos de ZnO puro optimizados que presentaron la sensibilidad más alta fueron adicionados con Ag, Ni y Cu al 1 y 5 % at. Las sales empleadas como precursores de Ag, Ni y Cu, fueron nitrato de plata (AgNO_3), nitrato de níquel ($\text{Ni(NO}_3)_2$) y cloruro de cobre (CuCl_2), respectivamente.

La pastilla sensora a base de ZnO que presentó la mejor sensibilidad fue la manufacturada con los polvos optimizados, S2-OP, los cuales fueron sintetizados bajo las siguientes condiciones:

- ❖ **Precursor de Zinc:** $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.3171g),
- ❖ **Agente precipitante:** NaOH (0.8159g),
- ❖ **Disolvente:** $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ H_2O ,
- ❖ **Temperatura de síntesis:** 70 °C,
- ❖ **Velocidad de agitación:** 1200 rpm,
- ❖ **Tiempo de síntesis:** 120 min

El procedimiento que se siguió para preparar las soluciones de partida adicionadas con los catalizadores seleccionados, Ag, Ni o Cu, es el siguiente, en primer lugar, se disolvieron en 30 ml agua desionizada ($\text{DI-H}_2\text{O}$) las cantidades adecuadas para

obtener el 1 y 5 % at. de sales portadoras del elemento catalizador, AgNO₃, Ni(NO₃) y CuCl, respectivamente. Y de manera separada una solución de 30 ml de la sal precursora de Zn, acetato de zinc. Una vez disueltas todas ellas, se vierte la solución que contiene los iones del catalizador en aquella que contiene el acetato de zinc. Posteriormente, a esta mezcla le es adicionado el agente precipitante, hidróxido de sodio, tal como se describió en la sección 3.1 *síntesis de polvos de óxido de zinc*.

En la Tabla 4.26 se muestran las cantidades, en peso, de los catalizadores empleados (Ag, Ni y Cu), para obtener el 1 y 5 % at. en solución, en la muestra S2-OP.

Tabla 4.26 Cantidad de sales empleadas para la preparación de 60 msoluciones adicionadas con los catalizadores.

PORCENTAJE ATÓMICO DEL CATALIZADOR	Ag EN Zn		Ni EN Zn		Cu EN Zn	
	MASA DE AgNO ₃ (g)	MASA DE ACZnO (g)	MASA DE Ni(NO ₃) (g)	MASA DE ACZnO (g)	MASA DE CuCl (g)	MASA DE ACZnO (g)
1	0.0339	1.2832	0.1143	1.2028	0.0360	1.2811
5	0.1536	1.1634	0.4242	0.8929	0.1624	1.1547

Finalmente, los precipitados resultantes son secados a 100 °C y posteriormente calcinados a 400 °C en una atmósfera normal. Estos polvos fueron utilizados para manufacturar las pastillas sensoras a base de los polvos de ZnO adicionados con los catalizadores, las cuales son caracterizadas en gas propano a las condiciones descritas en la sección 4.4.1 *Propiedades sensoras*.

4.5.4 Respuesta eléctrica de las pastillas de ZnO adicionados con Ag, Ni y Cu en una atmósfera de propano, C₃H₈

Con base a los resultados previos, la muestra S2-OP fue adicionada con Ag, Ni y Cu, para analizar el efecto catalítico de estos elementos, en la misma atmósfera de trabajo y temperaturas de operación. También se presenta la caracterización estructural de todos los polvos catalizados para descartar la formación de nuevas fases, y con esto corroborar que los elementos adicionados no superan la concentración correspondiente al límite mínimo de detección del difractómetro < 2.5% at.

4.5.5 Caracterización estructural de los polvos de ZnO puros optimizados y adicionados con los catalizadores

Los polvos S2-OP fueron catalizados con Ag, Ni y Cu a 1 y 5 % at., a los cuales identificaremos a partir de este punto como S2-Ag, Ni o Cu-1 o 5.

En la Fig. 4.26 se muestran los espectros de difracción de la muestra S2-OP adicionada con los diferentes catalizadores bajo las condiciones ya mencionadas. En la Fig. 4.26 (a) se observan todos los difractogramas correspondientes a los polvos S2-OP catalizados, en los cuales se aprecia que todos los planos característicos del ZnO indizan perfectamente en la fase tipo wurtzita según la carta cristalográfica JCPDS 00-036-1451 [4.1]. Además, en dichos difractogramas exhiben un crecimiento preferencial en el plano (101). A simple vista se observa que todos los espectros son similares, sin embargo en las Fig. 4.26 (b)-(d) se presenta una amplificación del pico asociado al plano (101) para cada una de las muestras catalizadas (Ag, Ni y Cu). También es notorio un ligero corrimiento hacia ángulos más altos, lo cual es indicativo de la incorporación efectiva de la Ag, Ni y Cu en la red hexagonal de óxido de zinc. Tal corrimiento de los picos de difracción se atribuye a la diferencia entre los tamaños de los radios atómicos del Zn (1.31 Å) y el de los elementos catalizadores, Ag (1.34 Å), Ni (1.25 Å) y Cu (1.28 Å), conduciendo a una distorsión de la red debido a la tensión [4.12]

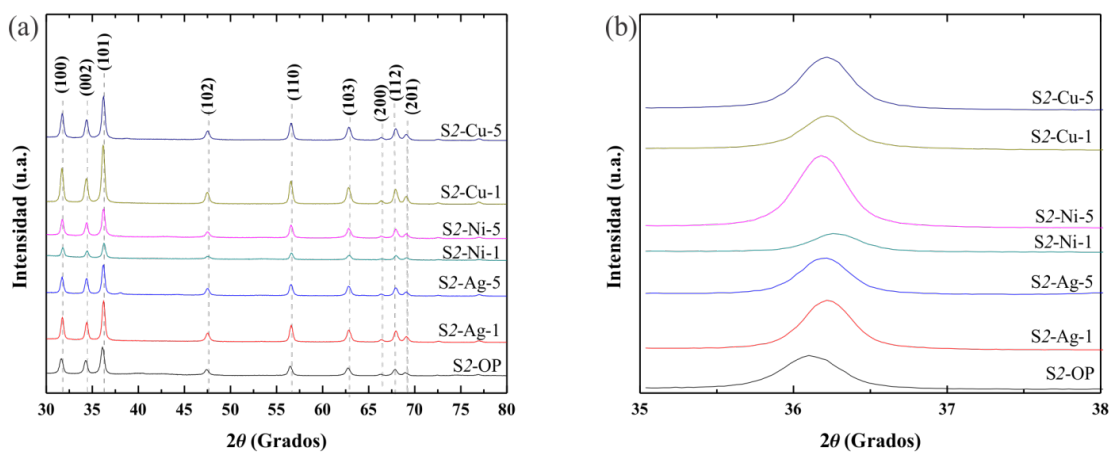


Figura 4.26 (a) Difractogramas de las muestras S2-OP puras y adicionadas con los catalizadores. (b) Acercamiento de la difracción (101) para los polvos de ZnO con Ag, Ni y Cu, a diferentes concentraciones atómicas.

Después de comprobar la fase tipo wurtzita de los polvos sintetizados y comprobar la incorporación de los iones de Ag, Ni y Cu en la red cristalina de la estructura del ZnO, presentados en los espectros de difracción de XRD, se fabricaron las pastillas sensoras a base de los polvos de ZnO puros y adicionados con catalizadores.

4.4.6 Caracterización de las propiedades sensoras de los polvos de ZnO catalizados

Como última etapa de este trabajo de investigación se presenta la caracterización de las pastillas a base de polvos de ZnO puros y agregados con Ag, Ni y Cu como sensor de gases. Se analizó el efecto de los elementos catalizadores en el cambio de la resistencia eléctrica de las pastillas, cuya caracterización se llevó a cabo en una atmósfera cerrada controlando las concentraciones de gas propano y la temperatura de operación del sensor.

En la Fig. 4.27 se presentan las gráficas de variación de la resistencia eléctrica del sensor en función de la concentración de gas propano para las muestras S2-OP, agregadas con Ag al 1, y 5 % at. En la gráfica correspondiente al sensor S2-Ag-1 se aprecia que la resistencia eléctrica del sensor se mantiene invariante a una temperatura de operación de 100 °C, y eso puede ser atribuido a las bajas temperaturas de operación ya que a 100 °C la única especie de oxígeno que se desorbe es el ion superóxido (O_2^-), además de que éste se presenta en pequeñas cantidades. A una temperatura de operación mayor, es decir 200 °C se observa un cambio en la respuesta del sensor, la cual es de un orden de magnitud, esto es debido a la existencia de otra especie de oxígeno desorbida, O^- , el cual se desorbe en un intervalo de temperatura de 100 - 225 °C, además de incremento de la presencia del ion O_2 en la superficie del sensor. Al incrementar la temperatura de operación del sensor a 300 °C es notorio el cambio de resistencia hasta cuatro órdenes de magnitud, este comportamiento se debe a que a temperaturas entre 225 a 400 °C se desorben tres especies de oxígeno (O_2 , O_2^- y O^-) de la superficie del sensor, por lo cual se puede deducir que al incrementar la temperatura de operación, el cambio de resistencia eléctrica del sensor será mayor. Además se aprecia a simple vista que el incremento de la concentración del gas favorece a la respuesta del sensor, siendo a

una concentración de gas propano de 500 ppm donde se presenta el máximo cambio de resistencia eléctrica. Un comportamiento similar se presenta en la gráfica de resistencia eléctrica del sensor S2-Ag-5. Los valores de la resistencia de los sensores S2-Ag-1, y S2-Ag-5 se presentan en las Tablas 4.27 y 4.28.

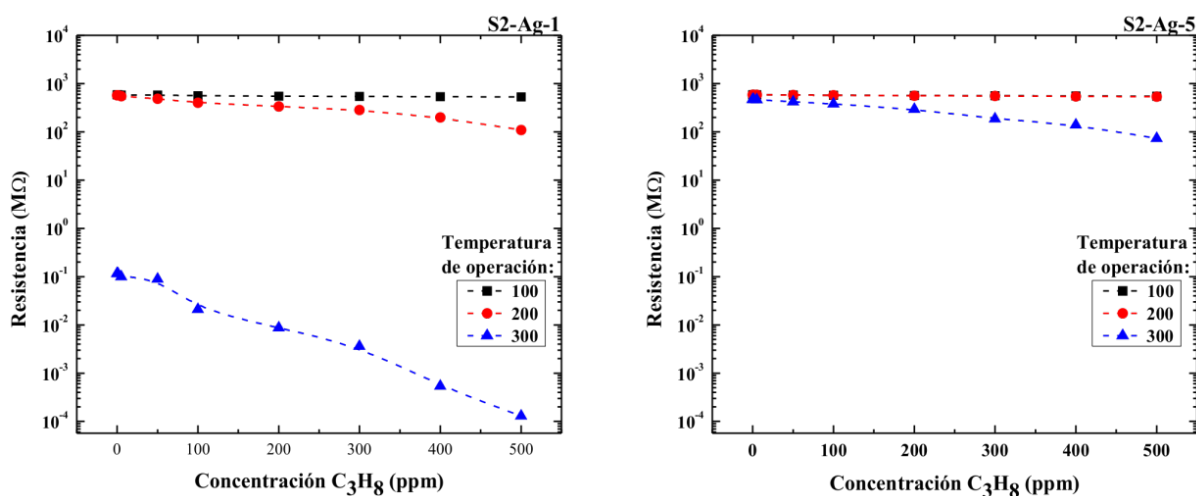


Figura 4.27 Resistencia eléctrica del sensor de ZnO en función de la concentración de gas propano a diferentes temperaturas de operación de las muestras S2-Ag-1 y S2-Ag-5.

Tabla 4.27 Mediciones obtenidas de la resistencia eléctrica del sensor fabricado a partir de la muestra S2-Ag-1

RESISTENCIA ELÉCTRICA (MΩ)									
TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)	CONCENTRACIÓN DE GAS PROPANO (ppm)								
	0	1	5	50	100	200	300	400	500
100	587	587	582	577	563	550	543	536	531
200	576	570	548	483	402	335	284	198	109
300	0.117	0.115	0.1	0.089	0.021	0.0087	0.0036	0.00054	0.00013

Tabla 4.28 Mediciones obtenidas de la resistencia eléctrica del sensor fabricado a partir de la muestra S2-Ag-5

RESISTENCIA ELÉCTRICA (MΩ)									
TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)	CONCENTRACIÓN DE GAS PROPANO (ppm)								
	0	1	5	50	100	200	300	400	500
100	586	586	583	580	574	566	561	554	550
200	586	586	585	582	570	562	554	541	534
300	470	470	462	421	378	295	186	139	73.33

En la Fig. 4.28 se presentan las gráficas del cambio de resistencia de las pastillas sensoras manufacturadas a partir de los polvos catalizados con Ni a una concentración atómica de 1 y 5 %. En las gráficas se observa que a una temperatura de operación de 100 °C la resistencia del sensor permanece constante, y al incrementar la temperatura de operación a 200 °C el sensor S2-Ni-1 muestra un cambio de 4 órdenes de magnitud, mientras que para el sensor S2-Ni-5 es de 3 órdenes para ambos sensores el máximo cambio se presenta a una concentración de gas de 500 ppm. Al elevar la temperatura de operación hasta 300 °C, la pastilla sensora identificada como S2-Ni-1 exhibe un cambio de 5 órdenes de magnitud y la pastilla S2-Ni-5 de 3 órdenes de magnitud. En las Tablas 4.29 y 4.30 se presentan las mediciones de la resistencia eléctrica para cada pastilla adicionada con Ni a 100, 200 y 300 °C.

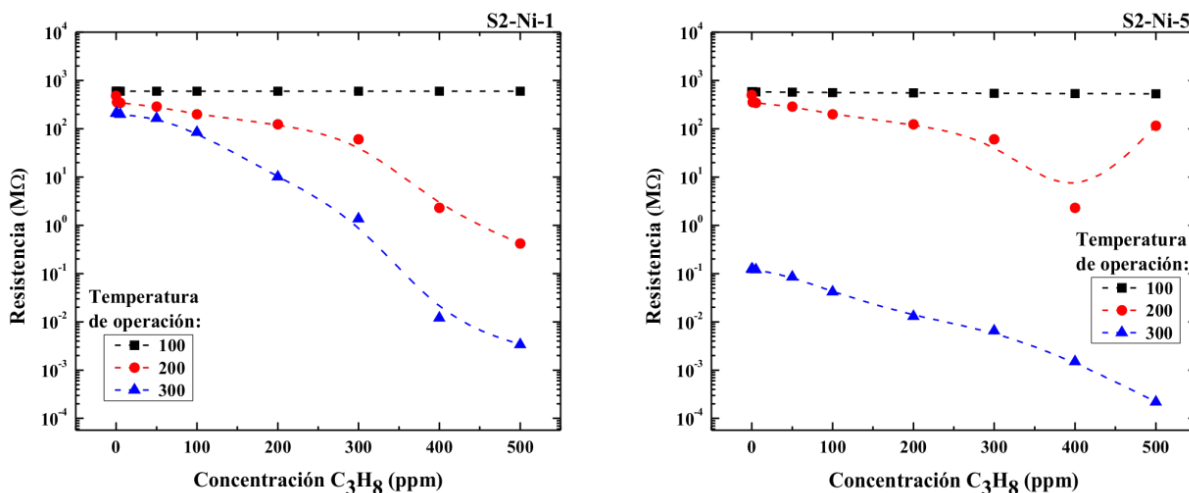


Figura 4.28 Representación gráfica del cambio de resistencia eléctrica del sensor en función de la concentración de gas propano de los sensores S2-Ni-1 y S2- Ni-5.

Tabla 4.29 Mediciones de la resistencia eléctrica del sensor S2-Ni-1

RESISTENCIA ELÉCTRICA (MΩ)									
TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)	CONCENTRACIÓN DE GAS PROPANO (ppm)								
	0	1	5	50	100	200	300	400	500
100	599	599	599	599	598	598	598	597	597
200	480	355	342	287	198	123	60.21	2.3	0.42
300	210	207	200	165	84.2	10.14	1.36	0.012	0.0034

Tabla 4.30 Mediciones de la resistencia eléctrica del sensor S2-Ni-5

TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)	RESISTENCIA ELÉCTRICA (MΩ)								
	CONCENTRACIÓN DE GAS PROPANO (ppm)								
	0	1	5	50	100	200	300	400	500
100	585	585	582	576	563	554	542	536	531
200	504	355	342	287	198	123	60.21	2.3	115
300	0.125	0.122	0.12	0.085	0.042	0.013	0.0065	0.0015	0.00022

En la Fig. 4.29 se presentan las gráficas de la variación de la resistencia del sensor en función de la concentración de gas propano, para las muestras S2-OP, adicionadas con Cu al 1 y 5 % at. Se observa que a la temperatura de operación de 100 °C no se presenta cambio alguno de la resistencia del sensor ante la presencia del gas propano. Mientras que a la temperatura de operación de 200 °C se exhibe un ligero cambio de la resistencia del sensor de aproximadamente un orden de magnitud, mientras que a 300 °C se presenta la máxima variación de resistencia y a 500 ppm de la concentración de gas propano. De las muestras adicionadas con Cu, la que mayor sensibilidad presentó fue la muestra S2-Cu-1, con un cambio de resistencia de hasta 6 órdenes de magnitud, y la muestra S2-Cu-5 con 5 órdenes de magnitud. En las Tablas 4.31 y 4.32 se presentan las mediciones del cambio de resistencia eléctrica para cada sensor adicionado con Cu a diferentes concentraciones de gas y a temperaturas de operación.

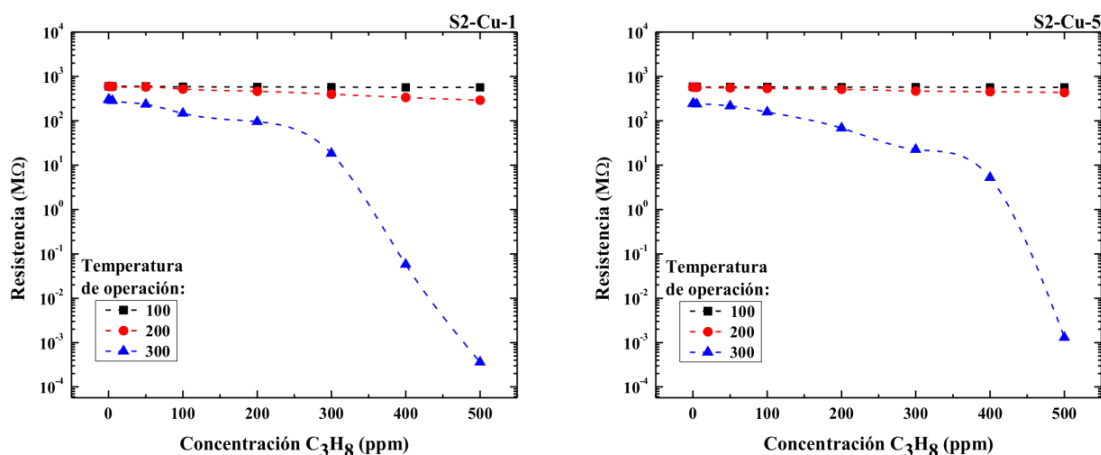


Figura 4.29 Representación gráfica del cambio de resistencia eléctrica del sensor en función de la concentración de gas propano de los sensores S2-Cu-1 y S2-Cu-5.

Tabla 4.31 Mediciones de la resistencia eléctrica del sensor S2-Cu-1

TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)	RESISTENCIA ELÉCTRICA (MΩ)								
	CONCENTRACIÓN DE GAS PROPANO (ppm)								
	0	1	5	50	100	200	300	400	500
100	602	602	601	597	586	579	570	567	565
200	600	598	592	577	520	462	395	334	290
300	300	295	284	236	148	95.6	18.32	0.058	0.00036

Tabla 4.32 Mediciones de la resistencia eléctrica del sensor S2-Cu-5

TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)	RESISTENCIA ELÉCTRICA (MΩ)								
	CONCENTRACIÓN DE GAS PROPANO (ppm)								
	0	1	5	50	100	200	300	400	500
100	589	589	587	582	578	575	572	569	567
200	575	574	567	552	536	512	468	455	433
300	244	242	239	215	157	68.64	22.48	5.23	0.0013

Una vez presentadas y analizadas las gráficas del cambio de resistencia eléctrica respecto a la concentración de gas propano, se concluye que al incrementar la temperatura de operación de las pastillas y la concentración del gas se mejora la respuesta del sensor, siendo a 300 °C la temperatura óptima de sensado y la concentración de gas propano a 500 ppm donde se presentó la máxima respuesta. A partir estos resultados se determinó la sensibilidad de las pastillas fabricadas a partir de los polvos de ZnO puro y catalizados con Ag, Ni y Cu a dos diferentes porcentajes atómicos, 1 y 5 % at., la cual se representa en la Fig. 4.30. En dicha figura se presenta la gráfica de sensibilidad en función de la concentración de gas propano. El panorama presentado es una comparación de la sensibilidad de cada uno de los sensores de gas, en la cual se aprecia que la mejor sensibilidad la presenta el sensor S2-Cu-1, seguido del S2-Cu-5 y S2-Ni-1, cuyos valores son 8.3×10^5 , 1.8×10^5 y 6.1×10^4 , respectivamente, los cuales son mayores respecto al sensor de ZnO puro (4.2×10^4). Por otro lado, aquellos sensores que presentaron una sensibilidad baja fueron las pastillas fabricadas a partir de los polvos adicionados con Ag a 5 % at, Ni a 5 % at y Ag a 1 % at.

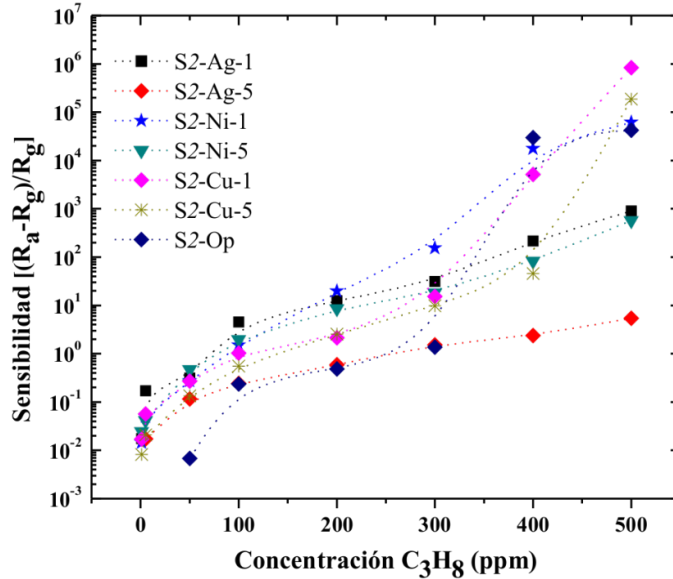


Figura 4.30 Sensibilidad en función de la concentración de propano a una temperatura de operación de 300 °C para todos los sensores S2 catalizados con Ag, Ni y Cu a diferentes porcentajes atómicos.

Por lo que se puede concluir que la sensibilidad máxima se presentó a una temperatura de operación de 300 °C y una concentración de gas propano a 500 ppm, y las pastillas manufacturadas a partir de los polvos adicionados con cobre a 1 y 5 % at. fueron aquellos sensores que presentaron la sensibilidad más alta, mientras que los sensores fabricados a partir de los polvos de ZnO adicionados con 5 % at. de Ag mostraron la más baja sensibilidad. Además se observó que al incrementar la concentración del catalizados se afecta la sensibilidad, ya que se presentó la mejor sensibilidad a una concentración baja, es decir a 1 % at., mientras que esta disminuyó a la concentración de 5 % at.

Tabla 4.33 Mediciones de la sensibilidad de las pastillas fabricadas a base de los polvos S2-OP puros y agregados con Ag, Ni y Cu

NO. SENSOR	SENSIBILIDAD
S2-Ag-1	8.9×10^2
S2-Ag-5	5.4×10^0
S2-Ni-1	6.1×10^4
S2-Ni-5	5.6×10^2
S2-Cu-1	8.3×10^5
S2-Cu-5	1.8×10^5
S2-OP	4.2×10^4

Cabe aclarar que este trabajo de investigación solo presenta la etapa del análisis de las propiedades del material y el comportamiento de las mismas en la sensibilidad como pastilla sensora. Para determinar la selectividad se requiere de una etapa adicional, por ejemplo en la literatura se han reportado la creación de sensores en forma de pastilla realizando heterouniones de SnO₂-ZnO y dopándolas con CuO, como lo reporta W. J. Moon *et al.* [4.13] en dicho trabajo se varía la temperatura para determinar la selectividad entre los gases de CO y H₂, concluyendo que es más selectivo para el CO a una temperatura entre 150 y 250 °C y para el H₂, entre 310 y 400 °C.

M. Aslam *et al.* [4.14] reporta la creación de pastillas de ZnO e impregna con rutenio (RuCl₃) en las cuales determina en primer instancia las condiciones de mayor sensibilidad, y posteriormente la pastilla es analizada en diferentes atmósferas tales como amonía, alcohol, LPG, H y NO_x. Reportando una alta selectividad para amonía.

4.5.7 Tiempo de respuesta y tiempo de recuperación

Otro de los parámetros que determinan la calidad de un sensor de gas es el tiempo que tarda en responder ante la presencia del gas a medir y el tiempo que tarda en llegar al estado inicial cuando el gas es retirado. En la Fig. 4.31 se presentan las gráficas de tiempo de respuesta y tiempo de recuperación para las pastillas S2-OP y S2-Ni-5 a una concentración de 500 ppm del propano a una temperatura de 300°C, esto ya que bajo estas condiciones se presentó la mejor respuesta de sensado, cabe aclarar que sólo se presentan los resultados para estas dos pastillas, ya que presentan la mejor estabilidad mecánica. En las gráficas se observa que la frecuencia de medición es de 5 s, observándose que la respuesta es inmediata y al evacuar el gas la pastilla inicia a estabilizarse hasta llegar a su valor inicial.

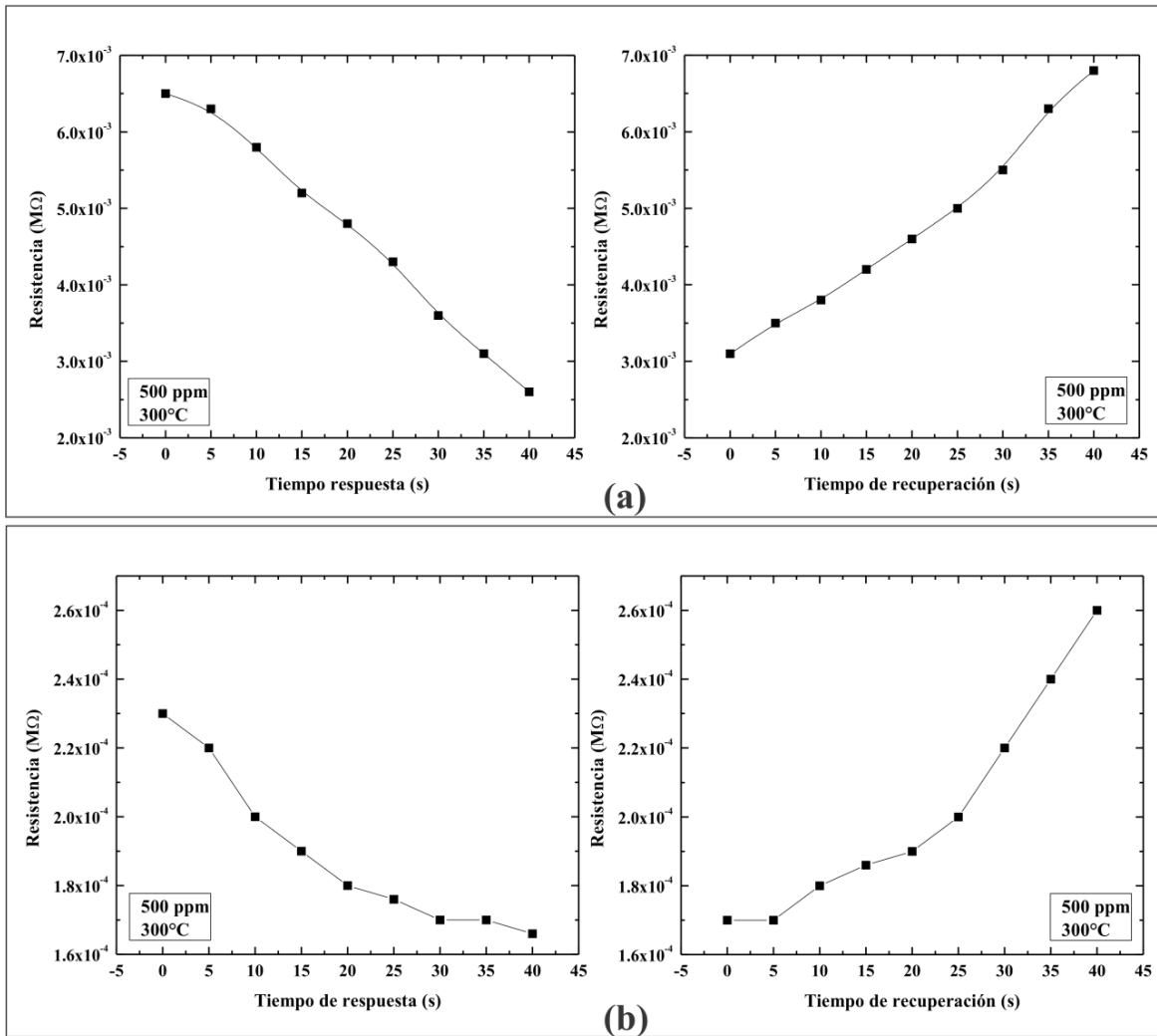


Figura 4.30 Tiempo de respuesta y tiempo de recuperación para las pastillas (a) S2-OP y (b) S2-Ni-5.

La Fig. 4.31 (b) presenta la variación de la respuesta y recuperación de la pastilla de ZnO adicionada con 5 % at. de Ni, en la cual se observa una mejora en la respuesta del tiempo en presencia del gas respecto a la de ZnO puro, esto podría ser causado por el vaciamiento de electrones al incorporar el catalizador.

REFERENCIAS:

- [4.1] Lupan, O., Postica, V., Adelung, R., Labat, F., Ciofini, I., Schürmann, U., Kienle, L., Chow, L., Viana, B. and Pauporté, T. Functionalized Pd/ZnO Nanowires for Nanosensors. *Phys. Status Solidi RRL*. 2018, 9 p
- [4.2] Shyam Kumar Karna, Dr. Ran Vijay Singh, Dr. Rajeshwar Sahai. “Application of Taguchi Method in Indian Industry”. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*. Vol. 2, 2012, pp 387-391
- [4.3] X.B. Li, Q.Q. Zhang, S.Y. Ma, G.X. Wan, F.M. Li, and X.L. Xu. Microstructure optimization and gas sensing improvement of ZnO spherical structure through yttrium doping. *Sensor and Actuators B Vol.* 195, 2014, pp 256-533
- [4.4] Properties of ZnO films deposited onto InP by spray pyrolysis, Chris Eberspacher, Alan L. Fahrenbruch, Richard H. Bube, *Thin Solid Films*, Vol. 136, 1986, pp 1-10
- [4.5] Jiaheng Wang, Yang Qi, Zhuangzhi Zhi, Jing Guo, Maolin Li and Ying Zhang “A self-assembly mechanism for sol-gel derived ZnO thin films”. *IOP Smart Mater. Struct.* Vol. 16, 2007, pp 2673-2679
- [4.6] Shahid Hussain, Tianmo Liu, M. Kashif, Liyang Lin, Shufang Wu, Weiwei Guo, Wen Zeng, and, U. Hashim. “Effects of reaction time on the morphological, structural, and gas sensing properties of ZnO nanostructures”. *Materials Science in Semiconductor Processing*. Vol. 18, 2014, pp 52-58
- [4.7] Agnès Smith, Rafael Rodriguez-Clemente. “Morphological differences in ZnO films deposited by the pyrosol technique: effect of HCl”. *Thin Solid Films*, Vol. 345, 1999, pp 192-196
- [4.8] S. Sepúlveda-Guzmán, B. Reesha-Jayan, E. de la Rosa, A. Torres Castro, V. González-González and M. Jose-Yacaman. Synthesis of assembled ZnO structures by precipitation method in aqueous media. *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 115, 2009, pp 172-178
- [4.9] Qiao Zhang, Shu-Juan Liu and Shu-Hong Yu. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism and future. *J. Mater. Chem.*, Vol. 19, pp 191-207

- [4.10] Di Li, Hajime Haneda. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. *Chemosphere* Vol. 51, 2003, pp 129–137
- [4.11] Muhammad Aftab Akram, Sofia Javed and Mohammad Mujahid. "Synthesis and Surface Modification of ZnO Nanorods Arrays". *Advanced Materials Research*. Vol. 1119, 2015, pp 49-53
- [4.12] <https://www.lenntech.es/periodica/elementos>
- [4.13] Won Jae Moon, Ji Haeng Yu, Gyeong Man Choi. "The CO and H₂ gas selectivity of CuO-doped SnO₂–ZnO composite gas sensor". *Sensors and Actuators B* Vol. 87, 2002, pp 464–470
- [4.14] M. Aslam, V.A. Chaudhary, I.S. Mulla, S.R. Sainkar, A.B. Mandale, A.A. Belhekar, K. Vijayamohanan. "A highly selective ammonia gas sensor using surface-ruthenated zinc oxide". *Sensors and Actuators* Vol. 75, 1999, pp 162–167

Capítulo 5

Conclusiones

Las conclusiones obtenidas en cada una de las etapas de este trabajo se presentan en este capítulo. El orden de la presentación de estas, es acorde a las diferentes etapas desarrolladas; así, iniciamos con la síntesis y optimización de los nanopulvos de ZnO, seguida de la segunda etapa, en la cual se presentó la caracterización de las pastillas sensoras a base de polvos de ZnO puro, y finalmente se concluye con la tercera y última etapa, que consistió en la caracterización de los sensores fabricados a base de polvos de ZnO impurificados con Ag, Ni y Cu.

5.1 Síntesis y caracterización de nanopulvos de ZnO

Se obtuvieron nanopulvos de ZnO mediante la técnica química de precipitación homogénea, de la cual se obtuvieron buenos resultados, ya que un 80 % de las muestras secas se obtuvieron en la fase tipo wurtzita, mejorando su cristalinidad en el proceso de calcinado además que el resto de las muestras cristalizaron en la fase wurtzita hexagonal. El otro 20% correspondió a muestras con presencia de nitrato y carbonato de amonio.

Se utilizó la técnica estadística de Taguchi para explorar las condiciones de síntesis más relevantes que influyen sobre las propiedades de las nanopartículas de ZnO, obtenidas por precipitación química. El número de experimentos se redujo notablemente, de un aproximado de 392 a sólo 18, lo cual permitió ahorrar tiempo y recursos de manera significativa.

En la primera y segunda etapa se obtuvieron polvos de ZnO con una estructura hexagonal. Los resultados indicaron un tamaño promedio de cristalito entre 34.2 y 57.6 nm, mientras que para la segunda etapa el tamaño promedio del cristalito osciló entre 32.0 y 55.5 nm.

Una vez obtenidas las muestras de la primera corrida, la caracterización estructural y morfológica permitió identificar las condiciones de síntesis óptimas de manera más rápida y eficaz, esto mediante la obtención de las gráficas de respuesta. Así, se encontró que el “porcentaje de saturación” fue la variable de mayor influencia, mientras que la “temperatura de agitación” y el “tiempo de agitación” fueron las variables que menos efecto tienen sobre el tamaño de partícula.

De los resultados obtenidos se muestra que la técnica de precipitación homogénea es una opción viable para la síntesis de nanopartículas de ZnO con un control de las propiedades morfológicas. Sin embargo, es claro que se requieren más estudios para ampliar el conocimiento sobre los mecanismos de formación de las nanopartículas.

Mediante las micrografías SEM se observó la obtención de polvos de ZnO con morfologías porosas e incluso la formación de autoensambles, tales como nanoagujas, nanobarras, nanoflores y esferas porosas. El tamaño promedio de partícula estimado, varió entre 34.7 y 164.9 nm para el conjunto de los 18 experimentos, mientras que para los polvos de ZnO optimizados, fue de 33.9 y 128.6 nm.

Posteriormente, mediante las micrografías TEM se comprobó la morfología, y la tendencia a formar autoensambles, además se obtuvo el tamaño promedio de partícula de los primeros dieciocho experimentos, el cual oscila entre 25.3 y 150.9 nm.

Adicionalmente, los polvos de ZnO optimizados, presentaron un área superficial de 11.50 a 21.83 m^2g^{-1} , y un volumen total de poro entre 0.015 y 0.044 cm^3g^{-1} .

5.2 Caracterización de las pastillas sensoras a base de polvos de ZnO

Una vez realizadas todas las caracterizaciones estructurales y morfológicas de las muestras de los polvos de ZnO optimizados, se manufacturaron pastillas a base de dichos polvos. Estas pastillas sensoras se caracterizaron en una atmósfera de propano

a diferentes concentraciones, encontrándose una sensibilidad máxima a una temperatura de operación de 300 °C y a una concentración de gas propano de 500 ppm.

La sensibilidad mostró una relación directamente proporcional con el tamaño de partícula (a menor tamaño de partícula mayor sensibilidad). El sensor S2-OP presentó la sensibilidad más alta, del orden de 4.2×10^4 , con un tamaño de partícula fue de 33.9 nm, con un área superficial de $21.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

5.3 Caracterización de las pastillas sensoras a base de polvos de ZnO adicionados con Ag, Ni y Cu

Los polvos de ZnO puro utilizados para fabricar las pastillas que mostraron la sensibilidad máxima fueron empleados para adicionarles los elementos catalizadores seleccionados, Ag, Ni y Cu a dos diferentes concentraciones atómicas, 1 y 5 %. Mediante difracción de rayos X se demostró que la incorporación de estos elementos al ZnO, condujo a un corrimiento hacia ángulos mayores, evidenciando así la incorporación de los elementos a la red del ZnO.

Finalmente, se fabricaron pastillas a partir de los polvos de ZnO catalizados, las cuales lograron una estabilidad mecánica con 10 Ton por 5 min, presentando su máxima respuesta en una concentración de gas propano de 500 ppm y una temperatura de operación de 300 °C.

En este caso la sensibilidad no mostró una relación directa con el tamaño de partícula, evidenciándose que el efecto del catalizador domina sobre el tamaño de partícula. Las muestras catalizadas con cobre mostraron la máxima sensibilidad, del orden de casi seis órdenes de magnitud, mientras que las catalizadas con plata fueron las menos sensibles.

El tiempo de respuesta del sensor fue casi inmediato ya que se presentó un cambio en la resistencia eléctrica en los primeros 5 s de medición, logrando su estabilidad en el segundo 35.

Perspectivas

Trabajo a futuro

Dado que este trabajo lo consideramos solo como una primera etapa en el diseño de sensores de gas, es por ello que a continuación se presenta una serie de actividades para continuar con esta línea de investigación:

- ❖ Utilizar los polvos sintetizados para fabricando películas delgadas o gruesas, y analizar su efecto como sensor de gases.

- ❖ Analizar la reproducibilidad de la sensibilidad de las pastillas sensoras.

- ❖ Realizar estudios de selectividad en diversas atmósferas de gas.

- ❖ Realizar los análisis pertinentes para determinar el tiempo de respuesta y tiempo de recuperación de las pastillas.

- ❖ Explorar la síntesis de polvos de ZnO con otros catalizadores como lo aluminio, hierro o magnesio, los cuales son los más reportados en la literatura.

- ❖ Manufacturar pastillas en vacío y analizar el efecto de las condiciones del prensado de las pastillas como sensor de gases.

Anexo

A. Presentaciones en congresos y lista de artículos publicados

A.1 Presentaciones en congresos

1. R. Herrera-Rivera, J. Morales Bautista, A. Maldonado, and M. de la L. Olvera. “*Gas sensing characterization of ZnO/TiO₂ pellets*” XXVI International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, México. Modalidad Póster, 2017.
2. R. Herrera-Rivera, A. Maldonado, and M. de la L. Olvera. “*Effect of nickel and silver doping on the gas sensing properties of ZnO in a propane atmosphere*” XXVI International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, México. Modalidad Póster, 2017.
3. R. Herrera-Rivera, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, and V. O. Hernández Lima, “*Gas sensing performance of ZnO nanopowders*” XXV International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, México. Modalidad Póster, 2016.
4. R. Herrera-Rivera, J. Morales Bautista, A. Maldonado, and M. de la L. Olvera. “*ZnO nanostructures: Properties and Applications*” XXV International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, México. Modalidad Póster, 2016.
5. R. Herrera-Rivera, A.M. Pineda-Reyes, A. Maldonado, and M. de la L. Olvera. “*Optimization of process for the synthesis of Zinc Oxide nanopowders by Taguchi Design*”. XXIV International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, México. Modalidad Póster, 2015

6. R. Herrera-Rivera, A.M. Pineda-Reyes, A. Maldonado, and M. de la L. Olvera. “***Processing of mesoporous structures of ZnO***”. XXIV International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, México. Modalidad Póster, 2015
7. R. Herrera-Rivera, A.M. Pineda-Reyes, A. Maldonado, and M. de la L. Olvera. “***Sensing properties of pellets based on mesoporous structures of ZnO***”. 2015 MRS Fall Meeting & Exhibit. Boston, Massachusetts, USA. Modalidad Póster 2015
8. R. Herrera-Rivera, A. Maldonado, and M. de la L. Olvera, “***Ag, Co and Cu doped ZnO pellets. Sensing properties***” XXIII International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, México. Modalidad Póster, 2014.
9. R. Herrera-Rivera, A.M Pineda-Reyes, A. Maldonado, and M. de la L. Olvera. “***Effect of precipitant agent on synthesis of ZnO powders by homogeneous precipitation method***” XXIII International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, México. Modalidad Póster, 2014

A.2 Lista de artículos publicados

1. R. Herrera-Rivera, M. de la L. Olvera and A. Maldonado. “***Synthesis of ZnO nanopowders by the homogeneous precipitation method: use of Taguchi’s method for analyzing the effect of different variables***”. Hindawi Journal of Nanomaterials, Volume 2017, Article ID 4595384, 9 pages
2. R. Herrera-Rivera, A. Maldonado, and M. de la L. Olvera. “***Propane Sensor Pellets Based On Nanopowders Cu-doped ZnO***”. 2017 14th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control, CCE 2017

3. R. Herrera-Rivera, A. Maldonado, and M. de la L. Olvera. “***Particle Size Effect On Gas Sensing Properties Of ZnO Pellets***”. 2016 13th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control, CCE 2016 7751240
4. R. Herrera-Rivera, A.M. Pineda-Reyes, A. Maldonado, and M. de la L. Olvera. “***Sensing properties of pellets based on mesoporous structures of ZnO***”. MRS Advances, 1(21), 1545-1551. doi:10.1557/adv.2016.267
5. R. Herrera-Rivera, A.M. Pineda-Reyes, A. Maldonado, and M. de la L. Olvera. “***Different ZnO structures prepared by homogeneous precipitation method***”. 2015 12th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control, CCE 2015 7357957
6. R. Herrera-Rivera, A. Maldonado, and M. de la L. Olvera. “***Manufacture of Ag, Cr and Cu-doped ZnO Pellets for Gas Sensor Applications***” 2014 11th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control, CCE 2014 6978301
7. A.M. Pineda-Reyes, R. Herrera-Rivera, A. Maldonado, and M. de la L. Olvera. “***Synthesis and characterization of ZnO powders by homogeneous precipitation from different precursors***” 2014 11th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control, CCE 2014. 6978321

A.3 Artículos publicados

Hindawi
Journal of Nanomaterials
Volume 2017, Article ID 4595384, 9 pages
<https://doi.org/10.1155/2017/4595384>



Research Article

Synthesis of ZnO Nanopowders by the Homogeneous Precipitation Method: Use of Taguchi's Method for Analyzing the Effect of Different Variables

R. Herrera-Rivera,¹ M. de la L. Olvera,^{1,2} and A. Maldonado^{1,2}

¹Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Mexico City, Mexico

²Sección de Electrónica del Estado Sólido, Departamento de Ingeniería Eléctrica, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Mexico City, Mexico

Correspondence should be addressed to R. Herrera-Rivera; sharol4@hotmail.com

Received 2 August 2017; Accepted 29 October 2017; Published 29 November 2017

Academic Editor: Jean M. Greneche

Copyright © 2017 R. Herrera-Rivera et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

In the present work the effect of different factors in the synthesis of ZnO powders by the homogeneous precipitation method is analyzed. A robust statistical technique, Taguchi's method, was used to reduce the experiments number. The variables studied were precursor, solvent and precipitating agent type, Zn molar concentration, percentage of saturation, speed and time of agitation, and temperature of synthesis. In order to optimize the particle size, an experimental design of 18 trials was proposed, according to L_{18} Taguchi array. Structural and morphological properties were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning and transmission electron microscopy techniques (SEM and TEM). The estimated crystallite size in synthesized samples ranged from 32 to 57 nm. The morphologies obtained presented several forms, such as spheres, wires, flowers, bars, and tetrahedrons, with a particle size variation of 35 to 165 nm. In this work it is shown that using a statistical experimental design leads us to a fast and reliable optimization of the synthesis parameters for obtaining small size ZnO nanoparticles, thus optimizing time and human and materials resources.

1. Introduction

Zinc oxide (ZnO) is a semiconductor material that in recent years has attracted much attention due to its physical and electronic properties, such as wide direct band gap (~3.36 eV), large exciton binding energy (~60 meV), and excellent thermal stability. These properties have led to multiple applications of ZnO in various technological areas, such as optoelectronics, cosmetology, medicine, and industry [1, 2]. In addition, ZnO is a low toxicity, biocompatible and biodegradable material; these properties make possible its use in photocatalysis for water treatment [3].

On the other hand, ZnO in powder form and with nanometric dimensions presents a great potential for its application in solar cells [4], photocatalysts [5], varistors [6], and gas sensors [7], among others. There are multiple synthesis techniques for producing ZnO nanoparticles, which determine

the dimensions and morphologies of the particles. Among the most reported techniques in the literature, we can mention sol-gel [8], direct and hydrothermal precipitation [9–11], aerosol process [12], sonochemical [13], microemulsions [14], mechanochemical process [15], and spray pyrolysis [9], among others. In most synthesis techniques a considerable number of variables should be considered, and the evaluation of the effect of each on the final product would require a very large number of experiments. Taguchi's method proposes a statistical experimental design that limits the number of experiments, according to the number of variables and their values (levels) to be analyzed, evaluating the effect of the variables and their magnitudes on the response of interest [1, 2, 16–20]. This statistical method is commonly applied in robust processes and allows decreasing the complexity of an experimental design, compared to other conventional techniques [19].

TABLE I: List of variables and levels used in the synthesis of ZnO powders.

Variables	Levels		
	1	2	3
Zn precursor type	ZnAc	Zn(NO ₃) ₂	—
Precipitating agent type	NaOH	(NH ₄) ₂ CO ₃	NH ₄ OH
Zn molar concentration (M)	0.05	0.2	0.5
Saturation percentage (%)	5	25	50
Solvent type	DI-H ₂ O	CH ₃ -OH	CH ₃ -CH ₂ -OH
Synthesis temperature (°C)	50	70	90
Stirring speed (rpm)	300	500	1000
Stirring time (min)	30	60	120

As the new technological trends demand obtaining a high quality material with nanometric particle size, Taguchi's design is ideal in this type of processes, since we can evaluate the effect of every variable in the synthesis process with a reduced number of experiments, and from the response graphs it is also possible determine the values or levels most appropriate for each analyzed variable. Furthermore, Taguchi's method allows evaluating the effect of every variable analyzed on the measured response, as well as suggesting the optimal values, thus saving time and resources (human and materials) significantly.

In this work we propose analyzing the effect of different variables involved in the synthesis of ZnO nanoparticles by the homogeneous precipitation method, seeking to reduce the size of the particles, using Taguchi's technique. The proposal consists in analyzing the effect of eight experimental variables with three values or levels each, namely, (1) precursor type, (2) Zn molar concentration in the prepared solutions, (3) type of precipitating agent, (4) type of solvent, (5) percentage of saturation, (6) temperature of synthesis, (7) stirring rate of the solution, and (8) stirring time. The obtained nanoparticles were characterized by XRD technique, scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM) to analyze their structural and morphological properties, respectively.

2. Experimental Details

2.1. Preparation of ZnO Nanopowders. The ZnO powders were synthesized by the homogeneous precipitation method, using two different zinc precursors at different molarities (0.05, 0.2, and 0.5 M), namely, zinc acetate, [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O] (ZnAc), and zinc nitrate [Zn(NO₃)₂·6H₂O], and three precipitating agents with three saturation percentages each (5, 25, and 50%), sodium hydroxide [NaOH], ammonium carbonate [(NH₄)₂CO₃], and ammonium hydroxide [NH₄OH]. The chemicals used were of reagent grade, from Sigma-Aldrich. To prepare the ZnO powders, the following procedure was carried out: (1) Zn precursors were separately dissolved in 60 ml of deionized water [DI-H₂O] under heating at different temperatures, 50, 70, and 90°C, whereas the precipitating agents were dissolved in 100 ml of deionized water [DI-H₂O], methanol [CH₃-OH], or ethanol [CH₃-CH₂-OH]

at room temperature. (2) Once homogeneous solutions are obtained, the precursor solutions and precipitating solutions are mixed according to the experimental design proposed. The mixtures were stirred at different speed and time, namely, 300, 500, and 1000 rpm, during 30, 60, and 120 min. (3) Subsequently, the solutions obtained were centrifuged in an Eppendorf Model 5430, at 4500 rpm for 6 min until obtaining a solid white paste, which was thrice washed with methanol. (4) The resulting pastes were dried in air in a conventional furnace at 100°C for 1 h. (5) Finally, in order to remove the residual organic compounds, powders were calcined in air in a high temperature furnace at 400°C for 2 h. The trials were identified as Si, where *i* represents the trial number. The synthesis conditions used are reported in Table I. It should be mentioned that, in trial 13, no precipitation was obtained; this result is attributed to the inhibition of the chemical reactions that lead to the ZnO formation; then in the following there are no characterization results reported for this sample.

2.2. Characterization of ZnO Powders. The structural properties of the ZnO powders were analyzed by X-ray diffraction (XRD) technique in a PANalytical diffractometer (X'PERT-PRO model), with Cu-K α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm). The diffraction patterns were taken in 2-theta mode (2θ) in the 30 to 80° range, with a scan step of 0.02°/min. ZnO powders were put onto on a glass slide, previously covered with carbon tape, and then protected with Parafilm, vinyl-tape. The morphological characteristics of the powders were analyzed by scanning electron microscopy (SEM microscope, HR-SEM-Auriga, Zeiss) and transmission electron microscopy (TEM microscope, JOEL, JEM-ARM200F). Particle size was statistically estimated from TEM and SEM images, using ImageJ software for SEM and Digital Micrograph for TEM.

The surface area of the ZnO powders for the samples with the most prominent morphologies (S6: bars and S7: flowers) was estimated using the BET technique (Brunauer-Emmett-Teller (BET): Micromeritics, Gemini 3240) by 12-point nitrogen adsorption. This technique provides precise specific surface area evaluation of materials by nitrogen multilayer adsorption measured as a function of relative pressure. The measurement was carried out after degassing the samples at 150°C for 2 h in N₂. The surface area data are important due to our interest in applying the synthesized

TABLE 2: Taguchi orthogonal matrix design, L_{18} .

ID sample	Zn precursor type	Precipitating agent type	Zn molar concentration (M)	Saturation percentage (%)	Solvent type	Synthesis temperature ($^{\circ}$ C)	Stirring speed (rpm)	Stirring time (min)
S1	1	1	1	1	1	1	1	1
S2	1	1	2	2	2	2	2	2
S3	1	1	3	3	3	3	3	3
S4	1	2	1	1	2	2	3	3
S5	1	2	2	2	3	3	1	1
S6	1	2	3	3	1	1	2	2
S7	1	3	1	2	1	3	2	3
S8	1	3	2	3	2	1	3	1
S9	1	3	3	1	3	2	1	2
S10	2	1	1	3	3	2	2	1
S11	2	1	2	1	1	3	3	2
S12	2	1	3	2	2	1	1	3
S13	2	2	1	2	3	1	3	2
S14	2	2	2	3	1	2	1	3
S15	2	2	3	1	2	3	2	1
S16	2	3	1	3	2	3	1	2
S17	2	3	2	1	3	1	2	3
S18	2	3	3	2	1	2	3	1

ZnO powders for manufacturing chemical gas sensors, since an increasing of the surface area, or presence of a porous structure, are suitable for increasing the gas sensing response.

The optical properties of the ZnO powders were analyzed using a Jasco V-670 UV-Vis spectrophotometer, in the reflectance mode, using the accessory number SLM-736. The reflectance spectra were obtained from ZnO powders contained in a quartz cuvette, in a wavelength range of 200–1100 nm. The data obtained were transformed through the Kubelka-Munk function $K = (1 - R(h\nu))^2/2R(h\nu)$ [21].

2.3. Taguchi Design. Based on the large number of variables studied and values or levels number proposed, in this work, the statistical experimental design proposed by G. Taguchi [19] was used. The Taguchi method allowed us to find out the optimal conditions for synthesizing ZnO powders. The Taguchi orthogonal matrix, L_{18} ($2^1 \times 3^7$), was used for designing the experimental trials, considering the mentioned eight variables and three different levels, with exception of precursor type (see Table 1).

It should be considered that an experimental array with eight variables and the two or three levels fixed would lead to 56 different trials or experimental combinations; however, by using a L_{18} ($2^1 \times 3^7$) Taguchi experimental design, the experimental array is reduced to eighteen trials. Consequently, it is evident that the experimental design proposed leads us to a significant time and resources reduction, since every

experimental trial requires a working time around 6 h, in addition to time required for characterization of the powders.

Table 2 shows the different trials suggested by the Taguchi orthogonal matrix design, L_{18} ($2^1 \times 3^7$), that consists of nine columns reporting the ID samples and the eight variables, and 18 rows, corresponding to the trials suggested.

3. Results and Discussions

3.1. Structural Properties. The structural phase and the crystallite size were analyzed by the X-ray diffraction technique. Figure 1 shows the diffraction patterns of all synthesized ZnO samples. All diffraction peaks presented in the spectra fit well to the wurtzite hexagonal phase of ZnO, according to the crystallographic card JCPDS 36-1451 [20]. The diffraction peaks associated with the different crystallographic planes of the wurtzite phase are presented at the following angles, 2θ , 31.69 (1 0 0), 34.33 (0 0 2), 36.21 (1 0 1), 47.53 (1 0 2), 56.50 (1 1 0), 62.80 (1 0 3), 62.84 (200), 67.92 (1 1 2), and 69.03 $^{\circ}$ (2 0 1). The obtained diffractograms revealed that all samples present a preferential growth in the plane (101). It should be mentioned that we cannot obtain any conclusions about the intensity magnitudes recorded, since the powder quantity analyzed was not controlled.

The crystallite size was estimated by Scherrer's equation, $D_{hkl} = c\lambda/\beta \cos \theta$, where c is a constant (~ 0.89), λ is the wavelength of the radiation used ($\lambda_{Cu} = 0.154$ nm), θ is

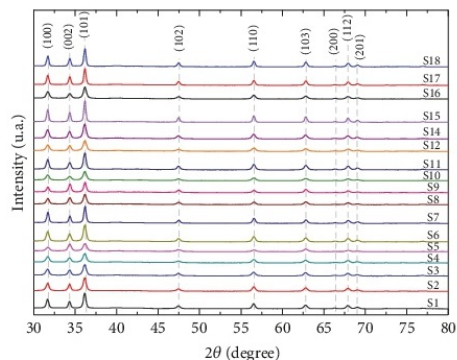


FIGURE 1: X-ray diffraction patterns of ZnO powders obtained at different conditions by the homogeneous precipitation method.

the diffraction angle in degrees, and β is the full width at half maximum of the diffraction peak maximum in radians (FWHM) [22]. The crystallite size in the ZnO particles presented values ranging from 32 to 57 nm. This result makes evident the influence of the magnitudes of the variables used for each experiment performed.

3.2. Morphological Properties. The morphological properties of ZnO powders synthesized by the homogeneous precipitation technique were analyzed using the scanning and transmission electron microscopy technique. SEM images with a magnification of 30.00 kX are shown in Figure 2. From the images it can be observed that ZnO powders present different morphologies, such as, spheres, wires, flowers, rods, and tetrahedral features. Particle size was estimated by using the ImageJ software. The average diameter in samples with round particles ranged from 35 to 165 nm, whereas the flower-shaped particles were 675×382 nm. With respect to size of wires and rods it is not possible to define their dimensions, since the SEM images do not allow seeing the particles limit.

SEM images reveal the formation of nanostructures as well as a porous surface. The most noticeable morphologies are presented in samples S5 (nanowires), S6 (nanorods), and S7 (nanoflowers). In samples S8, S9, S15, S17, and S18, particle agglomerates with a plate appearance are revealed. Samples S3 and S14 present a very porous structure, sponge-like. Additionally, samples S1, S2, S4, S10, S11, S12, and S15 show a uniform distribution with a quasi-spherical morphology. Several authors, such as Wang et al. [23], Hussain et al. [24], and Smith and Rodriguez-Clemente [25], attribute the self-assembly of ZnO in the hexagonal wurtzite phase to the dipole moment and the spontaneous polarization existing along axis c , due to the opposing charges produced by the positive charges of Zn (0001) and the negative charge of O (000 $\bar{1}$). This produces a dipole-dipole interaction between the particles inducing self-assembly. The sample S5 presents the smallest particle size, around 35 nm, whereas sample S1 presents the highest value, on the order of 165 nm.

Furthermore, Zhang et al. [26] analyze the growth kinetic from the point of view of the ion-mediated classical crystal growth by atom/molecular addition. It is said that the aggregation of the particles begins after the particles reach a stable size; later nucleation occurs by colliding with other smaller particles in a random manner, leading to a self-assembly, which may occur by a random or highly oriented process. On the other hand, Sepulveda-Guzman et al. [27] proposed a scheme of self-assembly of the nanoparticles, as given in Figure 3. Table 3 reports the geometries shown in every sample.

Figure 4 shows the TEM micrographs of all the samples processed in this study, from which the shape and size of the particles can be observed with a greater detail. Because not all samples allow the TEM analysis at long times, the images present different magnification. The estimated particle sizes from TEM images are reported in Table 3.

TEM micrographs confirm the SEM results about the presented morphologies. Most of the particles present round geometry (S1, S3–S6, S8, S10, S11 and S15, S16 and S18), sample S2 is formed by particles with conic geometry, and sample S7 reveals elongated particles with a flower-petals morphology. Samples S12 and S14 show oval (ellipse) form, and, finally, samples S9 and S17 present slightly faceted particles with a hexagonal morphology.

3.3. BET Analysis. The values estimated for the surface area of the particles and the pore volume in the two analyzed samples (S6 and S7) using the BET technique were $19.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.025 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ and $18.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.022 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ for samples S6 and S7, respectively. According to the application of interest of synthesized gas powders, chemical gas sensors, sample S6 is the most convenient, since in a porous material the gas adsorption improves. These results are reported in Table 3.

3.4. Optical Properties. Figure 5 shows a typical reflectance spectrum of a ZnO sample. The band gap of the samples was estimated by extrapolating the linear portion between the Kubelka-Munk function and the photon energy. Band gap magnitudes oscillated around of 3.3 eV in all samples.

3.5. Analysis of the Taguchi Method. The graphs of interaction in the method of Taguchi are significant, since they are used to interpret the correlation that exists between the variables to be studied and the parameter to optimize, in our case the particle size. In Figure 6, the trend of each variable is shown graphically with the values or levels used. In these the effect of each factor (Zn precursor type, Zn molar concentration, precipitating agent type, saturation percentage, solvent type, synthesis temperature, stirring speed, and stirring time) is evaluated on the parameter to be studied.

The temperature of synthesis, velocity, and agitation time are variables that show a minor variation or slope, which is indicative of the low influence they have on the measured response. Hence, these three variables could be maintained at any of the proposed levels. On the contrary, the rest of the variables show a greater slope, which shows a more significant effect on the synthesis of the compound. The saturation percentage is the factor that presented the highest

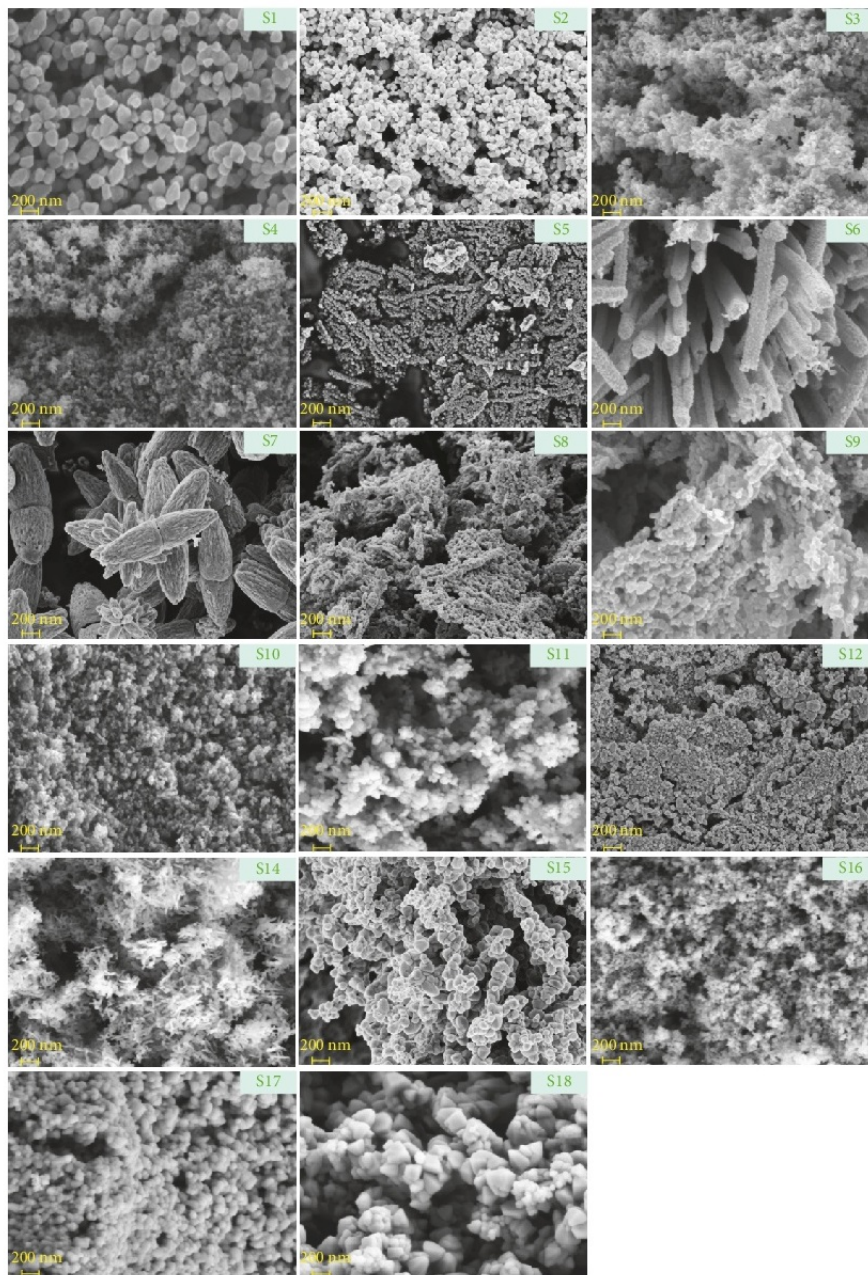


FIGURE 2: SEM images of ZnO powders.

TABLE 3: Summary of the morphological properties of ZnO powders.

ID sample	Particle shape	Particle size [nm]	BET area (m^2/g^{-1})	Total pore volume (m^3/g^{-1})
S1	Spheric	164.9	—	—
S2	Spheric	66.1	—	—
S3	Spheric	45.2	—	—
S4	Spheric	37.7	—	—
S5	Wire	34.7	—	—
S6	Rod	41.6 80.0 diameter	19.1	0.025
S7	Flowers	675.0 large 370.0 base	18.3	0.022
S8	Spheric	35.1	—	—
S9	Spheric	68.7	—	—
S10	Spheric	44.9	—	—
S11	Spheric	60.2	—	—
S12	Spheric	54.0	—	—
S13	Spheric	48.2	—	—
S14	Spheric	85.4	—	—
S15	Spheric	45.4	—	—
S16	Spheric	79.1	—	—
S17	Tetrahedral	111.7	—	—

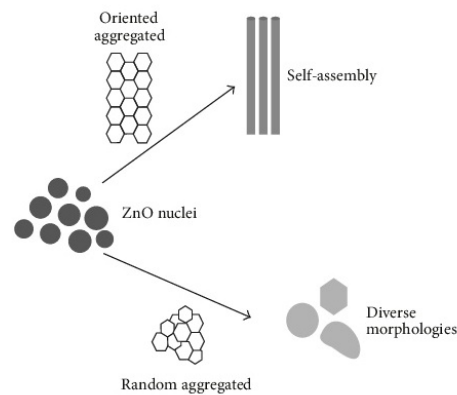


FIGURE 3: Schematic representation of the formation mechanism of ZnO nanoparticles processed from the homogeneous precipitation method.

influence on the particle size, on the order of 39 nm, followed by precipitating agent type, and Zn molar concentration.

4. Conclusions

The use of the Taguchi statistical technique allowed exploring the synthesis conditions that most influence the size of the ZnO nanoparticles, obtained by the homogeneous precipitation technique. The reduction in the number of experiments, from 56 to 18, led to significant time and resource savings. The particle size and shape were obtained directly from

the SEM and TEM micrographs. The hexagonal wurtzite structure of ZnO powders was confirmed by X-ray diffractometry. The morphological analysis performed suggests the most suitable ZnO nanoparticles for its application in gas sensors, since there is a direct relation between surface area and gas sensitivity. From the obtained results it is evident that the homogeneous precipitation method is a potential synthesis technique for manufacturing ZnO nanoparticles with adequate particle size control. However, it is clear that more studies are needed to expand knowledge about the mechanisms of formation of nanoparticles.

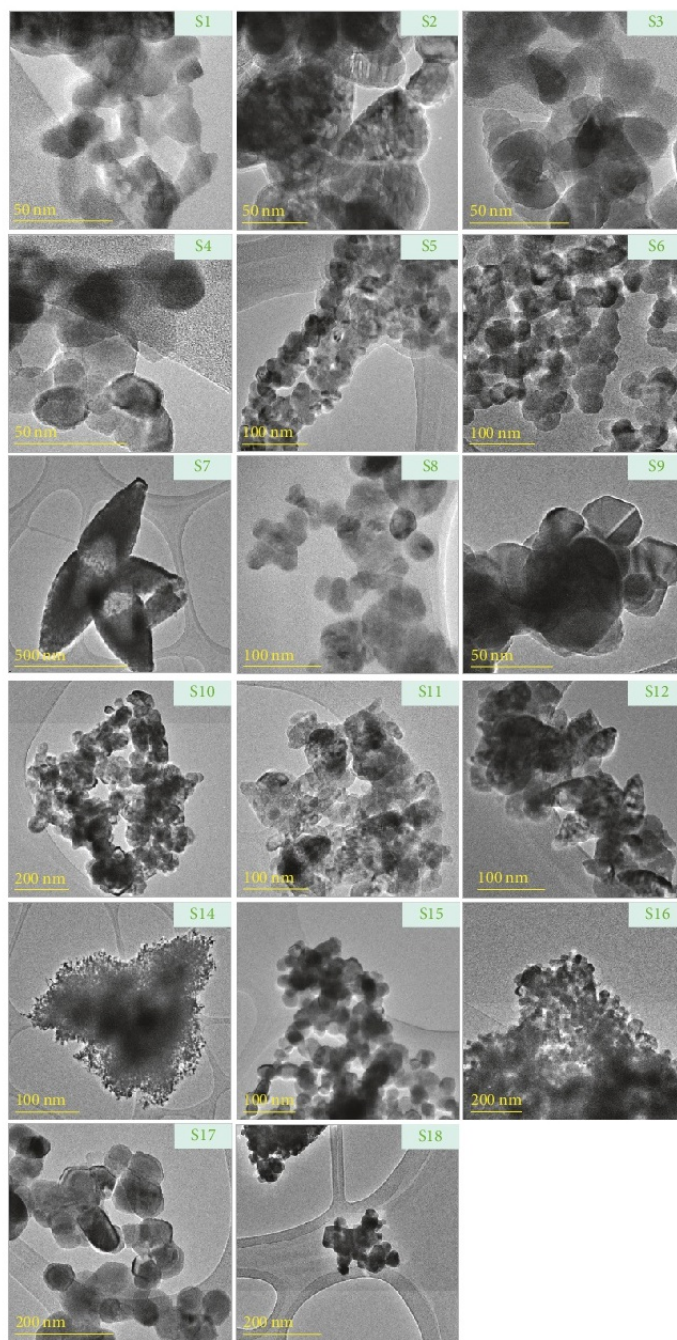


FIGURE 4: TEM micrographs of ZnO nanopowders.

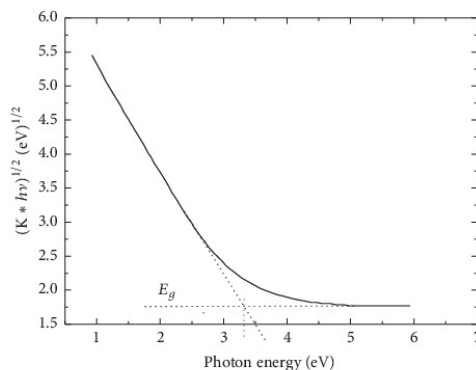


FIGURE 5: Plot of Kubelka-Munk function versus photonic energy of ZnO sample SI6.

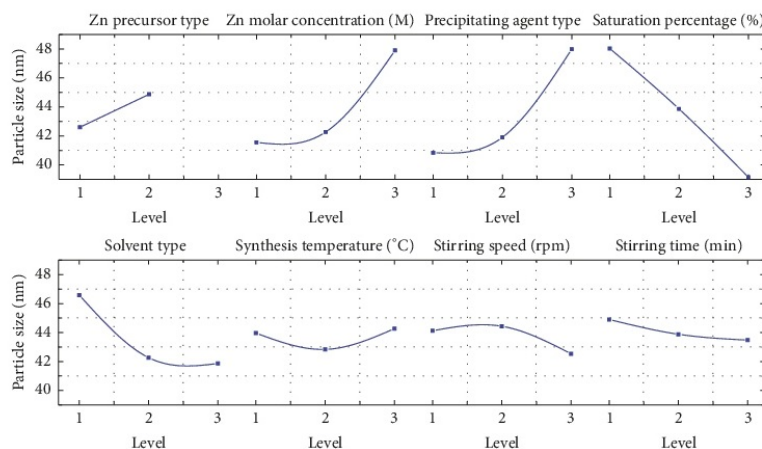


FIGURE 6: Interaction graphs of every variable analyzed according to the experimental design used. Effect of level value on the particle size.

Conflicts of Interest

The authors declare that they have no conflicts of interest.

Acknowledgments

The authors appreciate the support received from D. Bahena (TEM analysis) and A. Ángeles (SEM analysis) from the Advanced Laboratory of Electron Nanoscopy from CINVESTAV and A. Tavira-Fuentes (X-ray characterization). R. Herrera-Rivera also acknowledges the financial support received from CONACyT through the Ph.D. scholarship. This work was partially supported by CONACyT, through Project no. 155996.

References

- [1] T. Prasad, S. Halder, M. S. Goyat, and S. S. Dhar, "Morphological dissimilarities of ZnO nanoparticles and its effect on thermo-physical behavior of epoxy composites," *Polymer Composites*, 2016.
- [2] N. J. Dayan, S. R. Sainkar, R. N. Karekar, and R. C. Aiyer, "Formulation and characterization of ZnO:Sb thick-film gas sensors," *Thin Solid Films*, vol. 325, no. 1-2, pp. 254–258, 1998.
- [3] D. Dutta, "Optimization of process parameters and its effect on particle size and morphology of ZnO nanoparticle synthesized by sol-gel method," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 77, no. 1, pp. 48–56, 2016.
- [4] Y. T. Chung, M. M. Ba-Abbad, A. W. Mohammad, N. H. H. Hairom, and A. Benamor, "Synthesis of minimal-size ZnO

- nanoparticles through sol-gel method: Taguchi design optimization," *Materials and Corrosion*, vol. 87, pp. 780–787, 2015.
- [5] K. K. Wong, A. Ng, X. Y. Chen et al., "Effect of ZnO nanoparticle properties on dye-sensitized solar cell performance," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no. 3, pp. 1254–1261, 2012.
- [6] S. Akir, A. Barras, Y. Coffinier, M. Bououdina, R. Boukherroub, and A. D. Omrani, "Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B," *Ceramics International*, vol. 42, no. 8, pp. 10259–10265, 2016.
- [7] A. I. Ivon, A. B. Glot, R. I. Lavrov, and T. A. Bubel, "Temperature dependence of zinc oxide grain resistivity in ZnO varistor ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 656, pp. 740–744, 2016.
- [8] P. Suchorska-Woźniak, W. Nawrot, O. Rac, M. Fiedot, and H. Tetrycz, "Improving the sensitivity of the ZnO gas sensor to dimethyl sulfide," in *Proceedings of the 39th International Microelectronics and Packaging, IMAPS Poland 2015*, Poland, September 2015.
- [9] G. L. Messing, S.-C. Zhang, and G. V. Jayanthi, "Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, no. 11, pp. 2707–2726, 1993.
- [10] J. Wang, L. Ge, Z. Li, L. Li, Q. Guo, and J. Li, "Facile size-controlled synthesis of well-dispersed spherical amorphous alumina nanoparticles via homogeneous precipitation," *Ceramics International*, 2015.
- [11] S. Baruah and J. Dutta, "Hydrothermal growth of ZnO nanostructures," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 10, no. 1, Article ID 013001, 2009.
- [12] T. T. Kodas, "Generation of complex Metal Oxides by Aerosol Processes: Superconducting ceramic particles and films," *Advanced Materials*, vol. 1, no. 6, pp. 180–192, 1989.
- [13] A. Phuruangrat, O. Yayapao, S. Thongtem, and T. Thongtem, "Photocatalytic activity of ZNO with different morphologies synthesized by a sonochemical method," *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 90, no. 5, pp. 949–954, 2016.
- [14] Ö. A. Yildirim and C. Durucan, "Synthesis of zinc oxide nanoparticles elaborated by microemulsion method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 506, no. 2, pp. 944–949, 2010.
- [15] L. Shen, N. Bao, K. Yanagisawa, K. Domen, A. Gupta, and C. A. Grimes, "Direct synthesis of ZnO nanoparticles by a solution-free mechanochemical reaction," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 20, article no. 013, pp. 5117–5123, 2006.
- [16] C. Jang, Z. Ye, and Q. Jiang, "Taguchi method-optimized sputter deposition of hydrogenated gallium-doped zinc oxide films in argon/hydrogen ambient," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 30, pp. 152–156, 2015.
- [17] Prasad T. and Halder S., "Optimization of parameters and its effect on size of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel method," *Proceedings of Fourth International Conference on Soft Computing for Problem Solving. Advances in Intelligent Systems and Computing*, vol. 336, 2015.
- [18] S. M. Pourmortazavi, Z. Marashianpour, M. S. Karimi, and M. Mohammad-Zadeh, "Electrochemical synthesis and characterization of zinc carbonate and zinc oxide nanoparticles," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1099, pp. 232–238, 2015.
- [19] W. Yun and W. Alan, *Diseño robusto utilizando los métodos Taguchi*. Ediciones Díaz Santos, S. A., 1997.
- [20] Z. Wen, L. Zhu, Z. Zhang, and Z. Ye, "Fabrication of gas sensor based on mesoporous rhombus-shaped ZnO rod arrays," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 208, pp. 112–121, 2015.
- [21] J. H. Nobbs, "Kubelka—Munk Theory and the Prediction of Reflectance," *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, vol. 15, no. 1, pp. 66–75, 1985.
- [22] U. Holzwarth and N. Gibson, "The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'," *Nature Nanotechnology*, vol. 6, no. 9, p. 534, 2011.
- [23] J. Wang, Y. Qi, Z. Zhi, J. Guo, M. Li, and Y. Zhang, "A self-assembly mechanism for sol-gel derived ZnO thin films," *Smart Materials and Structures*, vol. 16, no. 6, pp. 2673–2679, 2007.
- [24] S. Hussain, T. Liu, M. Kashif et al., "Effects of reaction time on the morphological, structural, and gas sensing properties of ZnO nanostructures," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 18, no. 1, pp. 52–58, 2014.
- [25] A. Smith and R. Rodriguez-Clemente, "Morphological differences in ZnO films deposited by the pyrosol technique: effect of HCl," *Thin Solid Films*, vol. 345, no. 2, pp. 192–196, 1999.
- [26] Q. Zhang, S.-J. Liu, and S.-H. Yu, "Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 2, pp. 191–207, 2009.
- [27] S. Sepulveda-Guzman, B. Reesha-Jayan, E. de la Rosa, A. Torres-Castro, V. Gonzalez-Gonzalez, and M. Jose-Yacamán, "Synthesis of assembled ZnO structures by precipitation method in aqueous media," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 115, no. 1, pp. 172–178, 2009.

Propane Sensor Pellets Based On Nanopowders Cu-doped ZnO

R. Herrera-Rivera¹

¹Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, México, D.F., México
e-mail: rherrera@cinvestav.mx

M. de la L. Olvera^{1,2}, A. Maldonado^{1,2}

²Departamento de Ingeniería Eléctrica, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, México, D.F., México
e-mail: molvera@cinvestav.mx, amaldo@cinvestav.mx

Abstract— Cu-doped zinc oxide (ZnO:Cu) powders were synthesized by the co-precipitation technique, by using different doping concentrations (1, 3 and, 5 at %). The structural properties of the powders were analyzed by X-ray diffraction (XRD), the morphology was investigated by scanning electron microscopy (SEM). Cu-doped ZnO and ZnO undoped pellets were manufactured with a pressing machine, using a pressure of 5 tons for 4 min. The sensing properties of these pellets were measured at different propane (C₃H₈) concentrations and operation temperatures. A hexagonal wurtzite phase was confirmed by XRD characterization. Powders with a crystallite sizes of around 25-27 nm were obtained. Contrary to the expected, ZnO-U pellets registered a higher sensitivity as compared with those doped.

Keywords— ZnO nanopowders, Cu doped ZnO, gas sensor, sensor pellets.

I. INTRODUCTION

Volatile organic compounds are primary pollutants which are generated by the hydrocarbons that are present in gaseous state. The use of LPG (Liquefied Petroleum Gas) gas in kitchens and water heaters, both at home and in industries, [1], can cause leaks of propane gas, which is a pollutant that causes irreversible damage to health; it is for this reason the importance of the design of an accessible gas sensor of simple operation.

Gas sensors based on oxide semiconductors are the best option due to their simple synthesis by chemical methods. Among the materials most used for this purpose can be mentioned WO₃ [2], NiO [3], TiO₂ [4], ZrO₂ [5], SnO₂ [6], In₂O₃ [7], Nb₂O₅ [8], CuO [9], and ZnO [10].

ZnO is a native n-type semiconductor with adequate surface electrical characteristics for gas sensor applications, in addition present good chemical and thermal stability at room temperature [11].

ZnO can be manufactured using different synthesis techniques, as can be mentioned: combustion synthesis technique [12], sol-gel method [13], hydrothermal technique

[14], emulsion precipitation process [15], direct precipitation [16], among other. The selection of the technique depends mainly on the projected application. For the application of ZnO in the manufacture of gas sensors can be used in the form of thin film [17-19] or pellets form or in the form of pellets, manufactured from synthesized powders [20-21].

Solid-state gas sensors use the surface to adsorb different gas species. Doping with metal ions improves the catalytic, optical properties, crystallinity and, area/volume ratio. Elements such as aluminum [22], iron [22], copper [23], chromium [24], indium [25], and silver [26] are used for adequate doping of the ZnO and to improve its aforementioned properties.

At present the application of nanostructured materials has been widely developed, hence our interest is to apply ZnO powders obtained by the co-precipitation technique. This method allows a direct production, simple and low cost of several materials for non-restrictive applications, such as gas sensors.

There are outstanding work related, among which we can mention Sonawane *et al.* which reports H₂, CO and LPG sensors based on Cu-doped ZnO pellets [27] and Sahay *et al.* which reports undoped and Al-doped zinc oxide thin films as LPG gas sensor [28].

In the present work were synthesized undoped and Cu-doped ZnO powders by the co-precipitation technique. Sensing pellets were fabricated based on the undoped and Cu-doped powders. The sensor properties are studied in a propane atmosphere at different concentrations and operating temperatures.

II. EXPERIMENTAL METHODS

A. Preparation of Cu doped ZnO nanopowders

ZnO nanopowders were synthesized by the co-precipitation technique. The starting precursors were zinc nitrate hexahydrate [Zn(NO₃)₂·6H₂O] and copper chloride [CuCl] as Zn and Cu precursors, respectively, by using deionized water as solvent (see Table 1). Sodium hydroxide [NaOH] was used as agent precipitating (2.6878 g) dissolved in ethanol [CH₃-

CH₂-OH]. All the used chemical reagents were analytical grade. ZnO powders were doped at different concentrations (1, 3 and, 5 at %). The co-precipitation method was developed as follows: firstly, two aqueous solutions were prepared separately; the first one containing the Zn and Cu precursors dissolved in 60 ml of deionized water, and the second one is based on a dissolution of NaOH in 100 ml of ethanol. These solutions were mixed under magnetic stirring keeping the temperature at 70°C during 2 h. As a result a white precipitate was obtained, that was centrifuged and then washed with methanol for thrice times. The final pastes were dried in a conventional furnace at 100°C for 1 h, and finally calcined at 400°C for 2 h. After this process Cu-doped ZnO in powder form was obtained.

TABLE I SYNTHESIS CONDITIONS OF UNDOPED AND CU-DOPED ZNO NANOPOWDERS

ID Sample	Dissolved in 60 ml of deionized water	
	Zn precursor Quantity (g)	Cu precursor Quantity (g)
ZnO-U	6.2475	0
Cu 1%	6.1537	0.0938
Cu 3%	5.9743	0.2731
Cu 5%	5.8051	0.4424

B. Manufacturing of the pellets

Undoped and Cu-doped ZnO powder pellets were manufactured by using a stainless steel die with diameter of 10 mm in a hydraulic pressing machine (Ital Mexicana). The optimal pressing conditions for manufacturing stable pellets were a pressure of 5 Ton for 4 min. 1 mm thick pellets were obtained with 300 mg of ZnO powder. For measuring the electrical resistance in gas propane, ohmic contacts were fabricated with high purity silver paint (Spi).

C. Characterization techniques

Structural properties were analyzed by a X-Ray diffractometer, (PANalytical model X'PERT-PRO) with CuK_α radiation, 1.534 Å, in order to identify the phase compound and the crystalline structure of the ZnO powder. Morphological properties were studied by scanning electron microscopy in a SEM microscope (AURIGA). The particle size was determined directly from SEM images by using the ImageJ software.

The sensitivity of the pellets, S , was estimated by the electrical resistance measurements, registered in a normal atmosphere, R_a , and in propane R_g (Eq. 1).

$$S = [R_a - R_g] / R_g \quad (1)$$

The measurements of the sensor pellets were made at three different operating temperatures, namely, 100, 200, and 300°C, at different propane concentrations 1, 5, 50, 100, 200, 300, and 500 ppm.

The sensing properties of the pellets were determined by electrical conductance measurements in a vacuum chamber (1

mbar). The conductance changes were recorded using a Keithley 2001 multimeter.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. XRD analysis of ZnO nanopowders

Fig. 1 shows the XRD spectra of undoped and Cu-doped ZnO powders synthesized. All diffraction peaks fit well to the diffraction pattern of the hexagonal wurtzite structure, according to JCPDS 36-1451 card [29].

In all the diffraction spectra there is a preferential growth in the plane (101); also it is evidenced that no extra peaks to the hexagonal wurtzite phase of the ZnO, or some secondary phase to copper, is observed, at less under the limit detection of the diffractometer used. In addition, Cu-doped ZnO powders at 3 at % showed the best crystallinity, considering that similar material quantities were employed in this characterization.

The average crystallite sizes were around 25-27 nm. These were estimated from the Scherrer's formula, $D_{hkl} = c\lambda / (\beta_{hkl} \cos\theta)$, where D_{hkl} is the crystallite size in the direction perpendicular to the lattice planes, c (constant of proportionality or the Scherrer constant) varies according to the plane (hkl), the shape of the crystal, and the size distribution [30, 31], c actually varies from 0.62 to 2.08 [31] the value 0.9 is used for the spherical particles [30], λ is the wavelength of the X-rays, β_{hkl} is the width (full-width at half-maximum) of the X-ray diffraction peak in radians (101), and θ is the diffraction angle [32].

At naked eye all spectra are closely similar, however in Fig. 2 is shown an approximation to the main plane of the diffractograms (101) of all samples, where a slight shift towards higher angles is evidenced, which is indicative of the incorporation of Cu in the hexagonal zinc oxide lattice, this due to the difference in the size of ion radii between zinc (0.74 Å) and copper (0.6 Å) [33], indicating a lattice distortion due to stress [34].

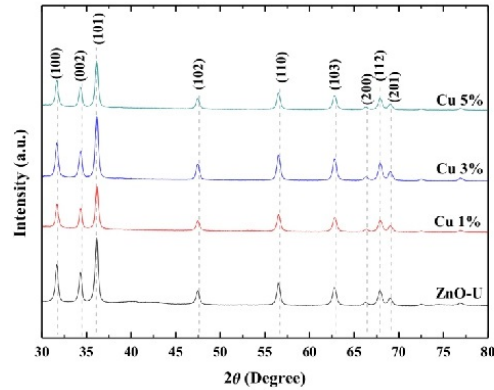


Fig. 1. XRD diffraction patterns of undoped (ZnO-U) and 1, 3, and 5 at% Cu-doped ZnO powders calcined at 400°C.

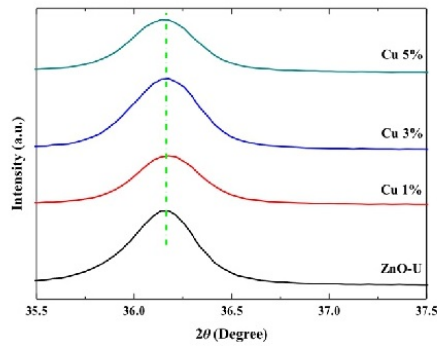


Fig. 2. Approach to the plane (101) of all samples of pure and Cu-doped ZnO powders.

B. Morphological properties

Fig. 3 shows a typical SEM image of the nanopowders processed, at magnification of 50 KX. It is important to notice that all SEM images presented similar surface morphologies. The average particle size is around 50 nm, calculated from the software (ImageJ). In addition, in this SEM image is observed a surface with uniform particle size as well as a porous surface. This result confirms that particle size is of the order of twice the crystallite size.

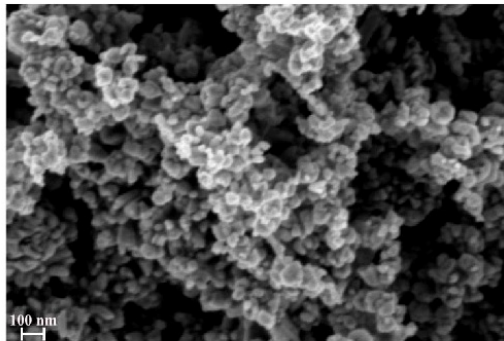


Fig. 3. SEM image of the undoped-ZnO nanopowders, calcinated at 400°C.

C. Sensing properties of ZnO pellets

For studying the gas sensing properties of the synthesized ZnO powders, 1 mm thick and 10 mm diameter pellets were manufactured. The measurements were carried out in a gas sensor test system, containing C_3H_8 at concentration and temperature controlled. Resistance measurements were performed at 0, 1, 5, 50, 100, 200, 300, 400, and 500 ppm of propane gas, and different operating temperatures, 100, 200 and, 300 °C.

Fig. 4 shows the graphs of electrical resistance versus propane concentration for undoped and Cu-doped ZnO pellets. From the plots is observed that undoped ZnO pellets registered a resistance change higher than 5 orders magnitude, whereas Cu-doped ZnO pellets present a variation around 3 orders of magnitude, irrespective of the Cu concentration; the largest change occurred at the highest gas concentration and operating temperature, namely, 500 ppm and 300°C. This result is in accordance with other reported results about ZnO gas sensors [27-28, 35-36].

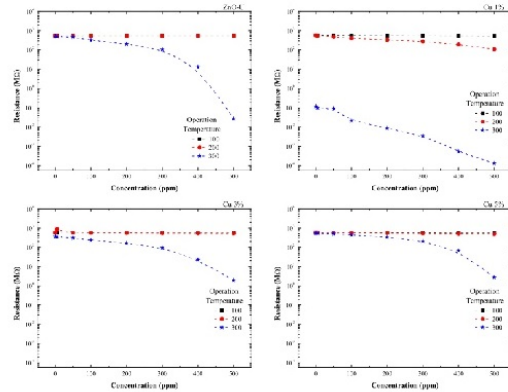


Fig. 4. Electrical resistance variation versus propane concentration of sensor pellets. ZnO-U (undoped-ZnO), and Cu-doped ZnO (Cu 1, 3 and, 5 %).

Fig. 5 shows the sensitivity of all manufactured pellets, calculated at different propane concentration and constant operation temperature, 300°C. As was expected, samples measured at a higher concentrations and temperatures showed the best sensitivity magnitudes.

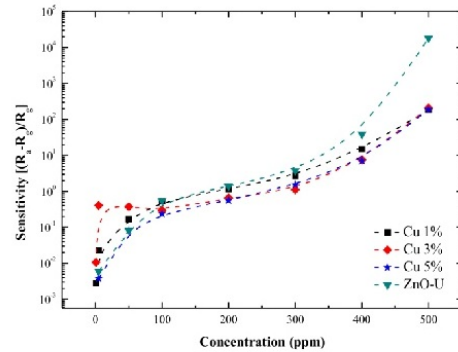


Fig. 5. Sensitivity versus propane concentration for undoped-ZnO pellets, and Cu-doped ZnO measured at a operating temperature of 300°C.

The highest sensitivity was registered in pellet fabricated from undoped ZnO powder, presenting a sensitivity value around 1.8×10^4 . Sensitivities of Cu-doped ZnO pellets were 182, 208, and 188 for powders doped at 1, 3, and 5 at%,

respectively. This result shows that, contrary to the expected, the incorporation of Cu as dopant in ZnO pellets from the starting solutions is not convenient for sensing propane. This fact is in controversy with previous published results, where was shown that using Cu as dopant, added to pellets by immersion, leads to a sensitivity increase.

IV. CONCLUSIONS

In summary, undoped and Cu-doped ZnO nanopowders were synthesized from the co-precipitation method. The wurtzite hexagonal phase was confirmed in all the synthesized powders, exhibiting a preferential growth along the (101) planes. An average crystallite size, estimated from XRD spectra and Scherrer's formula, were around 25-27 nm, whereas, from SEM images a particle size, around 50 nm was estimated. All samples presented similar surface morphology, according to the SEM analysis.

The highest sensitivity ($\sim 1.8 \times 10^3$), measured at 500 ppm of C_3H_8 and 300°C, was obtained in pellets processed from undoped ZnO powders. The Cu-doped ZnO pellets showed a sensitivity magnitude around 2×10^2 . It is worth to mention that, in this work we are presenting preliminary results about this research topic.

ACKNOWLEDGMENT

The authors appreciate the technical support received from A. Ángeles (SEM analysis) from the Advanced Laboratory of Electron Nanoscopy (LANE) from CINVESTAV, M.A. Luna-Arias (electrical measurements), and A. Tavira-Fuentes (X-Ray characterization). R. Herrera-Rivera also acknowledges the financial support received from CONACYT through the doctoral scholarship. This work was partially supported by CONACYT, through project number 155996.

REFERENCES

- [1] Shouu-Jinn Chang, Ting-Jen Hsueh, I-Cheng Chen, and Bohr-Ran Huang. "Highly sensitive ZnO nanowire CO sensors with the adsorption of Au nanoparticles". *IOP Publishing Nanotechnology*. Vol 19, 2008, 5pp.
- [2] J.L. Ramirez, F.E. Annanouch, M. Camara, E. LLobet, D. Briand. Single Layer Gold Hotplate, Printed on Polyimide, with Heater Used as Sensing Current Drain for Metal-oxide Gas Sensor. *Procedia Engineering*, Volume 120, 2015, pp. 707-710.
- [3] Jian Wang, Pan Yang, and Xiaowei Wei. High-Performance, Room-Temperature, and No-Humidity-Impact Ammonia Sensor Based on Heterogeneous Nickel Oxide and Zinc Oxide Nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, Num. 6, Vol. 2015, pp 3816-3824.
- [4] Kim, Wan-Tae; Kim, In-Ho; Choi, Won-Youl. Fabrication of TiO₂ Nanotube Arrays and Their Application to a Gas Sensor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 15, Num. 10, 2015, pp. 8161-8165.
- [5] Jarrod D. Milshstein, Soumendra N. Basu, Srikanth Gopalan, and Uday B. Pal. Simple method for determining metal power oxidation kinetics with a zirconia sensor. *J Appl Electrochem*, Vol. 45, 2015. pp. 1025-1034.
- [6] Jianui Huang, Liyou Wang, Cuiping Gu, Zhijun Wang, Yufeng Sun, Jae-Jin Shim. Preparation of porous SnO₂ microcubes and their enhanced gas-sensing property. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol. 207, Part A, 2015, pp. 782-790.
- [7] Sunghoon Park, Gun-Joo Sun, Hyejoon Kheel, Wan In Lee, Sangmin Lee, Seung-Bok Choi, Chongmu Lee. Synergistic effects of codcoration of oxide nanoparticles on the gas sensing performance of In₂O₃ nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol. 227, 2016, pp. 591-599
- [8] Rozina Abdul Rani, Ahmad Sabirin Zoolfakar, Jian Zhen Ou, Matthew R. Field, Michael Austin, Kourosh Kalantar-zadeh. Nanoporous Nb₂O₅ hydrogen gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 176, 2013, pp. 149-156.
- [9] Feng Zhang, Anwei Zhu, Yongping Luo, Yang Tian, Jinhu Yang, and Yao Qin. CuO Nanosheets for Sensitive and Selective Determination of H₂S with High Recovery Ability. *J. Phys. Chem. C*, 2010, Vol. 114, Num. 45, pp 19214-19219.
- [10] C.S. Prajapati, and P.P. Sahay. Influence of In doping on the structural, optical and acetone sensing properties of ZnO nanoparticulate thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. Vol.16, 2013, pp. 200-210
- [11] Junjie Qi, Hong Zhang, Shengnan Lu, Xin Li, Minxuan Xu, and Yue Zhang. High Performance Indium-Doped ZnO Gas Sensor. *Hindawi Publishing Corporation, Journal of Nanomaterials*, Vol. 2015, Article ID 954747, 6 pp
- [12] V.C. Sousa, A.M. Segadaes, M.R. Morelli, R.H.G.A. Kiminami. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. *International Journal of Inorganic Materials* Vol. 1, 1999, pp 235-241
- [13] M. Ristic, S. Music, M. Ivanda, S. Popovic. Sol-gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders. *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 397, 2005. pp L1-L4
- [14] Bin Liu and Hua Chun Zeng. Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm. *J. AM. CHEM. SOC.*, Vol. 125, Num. 15, 2003, pp 4430-4431
- [15] Chung-Hsin Lu, Chi-Hsien Yeh. Emulsion precipitation of submicron zinc oxide powder. *Materials Letters* Vol. 33, 1997, pp 129-132
- [16] Ruoyu Hong, Tingting Pan, Jianzhong Qian, Hongzhong Li. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* Vol. 119, 2006, pp 71-81
- [17] J.F. Chang, H.H. Kuo, I.C. Leu, M.H. Hon. The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor. *Sensors and Actuators B*, Vol. 84, 2002, pp 258-264
- [18] Sergiu T. Shishiyanu, Teodor S. Shishiyanu, Oleg I. Lupan. Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO₂ gas sensor. *Sensors and Actuators B* Vol. 107, 2005, pp 379-386
- [19] M.-W. Ahn, K.-S. Park, J.-H. Heo, J.-G. Park, D.-W. Kim, K. J. Choi, J.-H. Lee, and, and S.-H. Hong. Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor. *APPLIED PHYSICS LETTERS* Vol. 93, 2008, pp 263103
- [20] M. Aslam, V.A. Chaudhary, I.S. Mulla, S.R. Sainkar, A.B. Mandale, A.A. Belhekar, K. Vijayamohanam. A highly selective ammonia gas sensor using surface-ruthenated zinc oxide. *Sensors and Actuators* Vol 75, 1999, pp. 162-167
- [21] S.C. Navale, V. Ravi, I.S. Mulla, S.W. Gosavi, S.K. Kulkarni. Low temperature synthesis and NOx sensing properties of nanostructured Al-doped ZnO. *Sensors and Actuators B* Vol. 126, 2007, pp 382-386
- [22] F. Paraguay D. M. Miki-Yoshida, U. J. Morales, J. Solis, W. Estrada L. Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour. *Thin Solid Films* Vol. 373, 2000, pp 137-140
- [23] H. Gong, J.Q. Hu, J.H. Wang, C.H. Ong, F. R. Zhu. Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 115, Num. 1, 2006, pp 247-251
- [24] M. Mehedi Hassan, Wasi Khan, P. Mishra, S.S. Islam, A.H. Naqvi. Enhancement in alcohol vapor sensitivity of Cr doped ZnO gas sensor. *Materials Research Bulletin*, Vol. 93, 2017, pp 391-400
- [25] David C. Pugh, Vandna Luthra, Anita Singh and Ivan P. Parkin. Enha nanopowders. *RSC Adv.*, Vol. 5, 2015, pp 85767-85774
- [26] Yas Al-Hadeethi, Ahmad Umar, Ahmed A. Ibrahim, Saleh H. Al-Heniti, Rajesh Kumar, S. Baskoutas, Bahaudin M. Raffah. Synthesis,

- characterization and acetone gas sensing applications of Ag-doped ZnO nanoneedles. *Ceramics International*, Vol. 43, 2017. pp 6765–6770
- [27] Yogesh S. Sonawane, K.G. Kanade, B.B. Kale, R.C. Aiyer. Electrical and gas sensing properties of self-aligned copper-doped zinc oxide nanoparticles. *Materials Research Bulletin* Vol.43, 2008. pp 2719–2726
- [28] P.P. Sahay, R.K. Nath. Al-doped zinc oxide thin films for liquid petroleum gas (LPG) sensors. *Sensors and Actuators B* Vol. 133, 2008. pp 222–227
- [29] Preetam Singh, Ashvani Kumar, Deepak, and Davinder Kaur. "Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis". *Journal of Crystal Growth*, Vol. 306, 2007. pp. 303–310.
- [30] A. L. Patterson. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *PHYSICAL REVIEW*. VOLUME 56. 1939. pp 978-982
- [31] J. I. LANGFORD AND A. J. C. WILSON. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. *J. Appl. Cryst.* Vol. 11, 1978. pp 102-113
- [32] Uwe Holzwarth and Neil Gibson. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature Nanotechnology* Vol. 6, 2011, p. 534
- [33] <https://environmentalchemistry.com>
- [34] R. Dhahri, S.G. Leonardi, M. Hjiri, L. El Mir, A. Bonavita, N. Donato, D. Iannazzo, G. Neri. Enhanced performance of novel calcium/aluminum co-doped zincoxide for CO₂ sensors. *Sensors and Actuators B*, Vol. 239, 2017. pp 36–44
- [35] Fahimeh Hooriabad Saboor, Abbas Ali Khodadadi, Yadollah Mortazavi, Mehrdad Asgari. Microemulsion synthesized silica/ZnO stable core/shell sensors highly selective to ethanol with minimum sensitivity to humidity. *Sensors and Actuators B*, Vol. 238, 2017. pp 1070–1083
- [36] Jeevitesh K. Rajput, Trilok K. Pathak, Vinod Kumar, L.P. Purohit. Influence of sol concentration on CdO nanostructure with gas sensing application. *Applied Surface Science*, Vol. 409, 2017. pp 8–16

Particle Size Effect On Gas Sensing Properties Of ZnO Pellets

R. Herrera-Rivera
Programa de Doctorado en Nanociencias y
Nanotecnología, Centro de Investigación y
de Estudios Avanzados del Instituto
Politécnico Nacional.
México, D.F., México
e-mail: rherrera@cinvestav.mx

A. Maldonado, M. de la L. Olvera
Sección de Electrónica del Estado Sólido,
Departamento de Ingeniería Eléctrica, Centro de
Investigación y de Estudios Avanzados del
Instituto Politécnico Nacional.
México, D.F., México
e-mail: molvera@cinvestav.mx,
amaldo@cinvestav.mx

Abstract— In this work, zinc oxide (ZnO) nanopowders were prepared by a homogeneous precipitation method. Eight samples were prepared under different conditions using Taguchi method. Structural and morphological properties were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. Pellets were manufactured at different pressing conditions and pellets were measured in propane gas (C₃H₈) at different concentration and measuring temperatures. Best sensitivity was obtained with the pellet ZnO-1 of a particle size of 38.7 nm with an order of magnitude of 4.

Keywords—Taguchi Method; ZnO pellets; gas sensing; ZnO nanopowders

I. INTRODUCTION

In recent years, the monitoring of toxic gases has become an important point of discussion as these gases exist in domestic and industrial environments, causing irreversible damage to both health and the environment (1). For this reason, the scientific community has opted for the development of a reliable, easy handling and low cost gas sensor (2). Semiconducting metal oxide sensors are one of the best options, as these a cheap and simple method for monitoring gases (3). In the literature a variety of metal oxides are reported in the design of chemical gas sensors, such as: WO₃ (4), NiO (5), TiO₂ (6), ZnO₂ (7), SnO (8), In₂O₃ (9), Nb₂O₅ (10), CuO (11), and ZnO (12), amongst others. ZnO and SnO₂ are the most studied materials, due to its simple synthesis in standard laboratories.

With a wide bandgap of $E_g = 3.37$ eV, a large exciton binding energy, 60meV, at room temperature; an n-type metal oxide semiconductor sensing material and it has good chemical stability, ZnO is one of the most attractive and extensively functional semiconductor materials (13-15). Various methods have been reported for producing the ZnO film form, such as pulsed-laser deposition (15), electrochemical reaction (16), and spray pyrolysis (17); but a few authors have reported techniques to obtain the Zinc oxide into a powder form, such as the sol-gel method (18) and homogeneous precipitation (19). Using the homogeneous precipitation has demonstrated to obtain a high quality material.

ZnO is a multifunctional material by its interesting optical, physical and electrical properties, so this material has been widely used in the optoelectronic, and its main applications are solar cells (20), gas sensors (21), photocatalysis (22), varistors (23), etc. Therefore, ZnO is considered to be a good chemical gas sensor, which gas molecules are adsorbed on the surface, transforming this chemical information into an electrical signal (24-25).

Sensing properties have a close relationship with the structure of materials, and then an optimal nanostructure is a key factor for gas sensors materials, producing an increase in the active surface area of the material. A nanometric level, zinc oxide has been reported with different geometries such as, nanospheres (26), nanoneedles (27), nanowires (28), nanorods (29), etc.; preserving its physical properties of nanocrystals. Some sensitivity results, which have been reported in the literature with different nanostructures, are shown in Table I.

TABLE I. BRIEF REVIEW OF THE RELATIONSHIP BETWEEN NANOSTRUCTURES AND SENSITIVITY OF ZNO

No.	Structure / Size [nm]	Atmosphere	Sensitivity / Operating Temperature [°C]	Reference
1	Nanorods / 100	O ₂ , H ₂ and CO ₂	0.90, 0.94, and 0.98 (%) / 100-120	(25)
2	Polymorph / 20	C ₂ H ₅ OH, gasoline, C ₄ H ₁₀ , and H ₂	4.8, 11.5, 8.2, and 6.4 / 300	(31)
3	Nanorods / 5.6	NO ₂	0.9 (%) / 290	(32)
4	Irregular / 60-70	CO	6.5 / 250-300	(33)
5	Nanosphere / 6	C ₂ H ₅ OH	68.3 / 391	(34)
6	Nanoflower / L = 700 and D = 800	C ₂ H ₅ OH and NO ₂	4.2 and 3.1 / 350	(35)
7*	Nanowire / D = 100	H ₂ , NH ₃ , i-Butane, and CH ₄	0.34 % / Room Temperature	(36)

In all examples, the sensitivity was defined as the ratio ($S = R_a / R_g$) of the resistance of the sensor in dry air (R_a) to that in target gases (R_g) at each temperature, except the number 7, the sensitivity for this reference was defined as $(S = G_g - G_a) / G_g$ where G_g and G_a are the conductance of ZnO nanowires.

Since in the homogeneous precipitation method there are many parameters that are important to prepare powders of nanometric size, the Taguchi statistical method was used. Taguchi method is a combination of mathematics and statistics used for robust processes (30).

This study aims (1) to investigate the parameters involved in obtaining ZnO nanopowders by the homogeneous precipitation method, applying Taguchi method, and (2) to analyze the effect of particle size on the sensitivity of gas sensor fabricated in the form of pellets in a propane, C_3H_8 , atmosphere.

II. METHODOLOGY

A. Preparation of ZnO nanopowders

ZnO nanopowders were synthesized by homogeneous precipitation method. The precursors started with zinc acetate dihydrate $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ and zinc nitrate $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ as Zn precursors. Ethanol (C_2H_5OH), and Methanol (CH_3OH), as solvent (Ethanol (C_2H_5OH) and Methanol (CH_3OH) were used as solvents). Sodium hydroxide (NaOH), and ammonium carbonate $[(NH_4)_2CO_3]$ were used as agent precipitating. All the chemicals were analytical grade. The homogeneous precipitation method is generally as follows: first, two aqueous solutions were prepared separately; one contains zinc ions dissolved in 60 ml of deionized water, and the other excess OH^- dissolved in 100 ml of methanol or ethanol, according to the matrix (Table III). These solutions were mixed keeping a temperature of 70 °C and constant stirring by 2 h. The precipitate was centrifuged and washed with methanol for three times. The obtained paste was dried in a conventional furnace at 100 °C for 1 h, to be later calcined at 400°C for 2 h.

Taguchi design method was utilized to explore the variables involved in the synthesis of ZnO powders and find the smallest particle size. Table II shows the parameters and levels used in this experiment. Using Taguchi design, the number of experiments is reduced to 8 in comparison to 64 that if the traditional experimental method was used. The orthogonal array L8 is showed in Table III.

TABLE II. PARAMETERS AND LEVELS USED IN THIS STUDY.

ID	Factor	Level	
		1	2
A	Precursor type	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
B	Agent precipitating type	NaOH	$(NH_4)_2CO_3$
C	ZnO molar concentration	0.1	0.35
D	Excess OH (%)	60	70
E	Solvent Type	CH_3OH	C_2H_5OH
F	Stirring rate (rpm)	100	1200

TABLE III. ORTHOGONAL ARRAY FOR CONDUCTING EXPERIMENTS CORRESPONDING TO L8 TAGUCHI'S EXPERIMENTAL.

Sample	A	B	C	D	E	F
ZnO-1	1	1	1	1	1	1
ZnO-2	1	1	1	2	2	2
ZnO-3	1	2	2	1	1	2
ZnO-4	1	2	2	2	2	1
ZnO-5	2	1	2	1	2	2
ZnO-6	2	1	2	2	1	1
ZnO-7	2	2	1	1	2	1
ZnO-8	2	2	1	2	1	2

B. Characterization of the samples

The crystal structure and orientation of ZnO powders were studied with X-ray diffraction (XRD) using the $Cu-K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) in a diffractometer system (PANalytical, model X'PERT-PRO). The spectra were taken in the 2θ mode, in the 30 to 80° range, with a 0.02°/min scan increment. The morphological properties were determined by scanning electron microscopy (SEM), AURIGA microscope.

C. ZnO pellets fabrication

The sensor pellets were manufactured mechanically, using a hydraulic pressing machine (Mexican ITAL). In order to get a mechanically stable pellet, 0.60 g of powder were used in each sample at 10 Ton for 30 min using a $\varnothing 12$ mm die. Two ohmic contacts were outlined onto the pellets by using high purity silver paint (from SPI).

Finally, sensitivity tests were carried out in a sealed quartz chamber containing propane gas at different concentrations: 1, 5, 50, 100, 200, 300, 400, and 500 ppm, also the operation temperatures were variable: 100, 200 and 300 °C.

The electrical resistance measurements were obtained using a Keithley 2001 multimeter. The gas concentration into the quartz chamber was controlled by varying the partial pressure of propane and it was detected using a TM20 Leybold detector. The sensitivity, S, was calculated according to equation 1.

$$S = [R_a - R_g] / R_g \quad (1)$$

Where, R_a is the the electrical resistance measured in a normal atmosphere, and R_g , is the the electrical resistance measured in a propane atmosphere.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. XRD diffraction analysis

To evaluate the structural properties of the nanoparticles obtained, X ray diffraction technique was used. Fig. 1 shows the XRD diffraction patterns of 8 samples calcined at 400°C,

which all peaks indicate a hexagonal wurtzite structure ZnO, according to the card (JCPDS 36-1451) (21). In all the cases a preferential growth is observed in the (101) plane located at 34.3°.

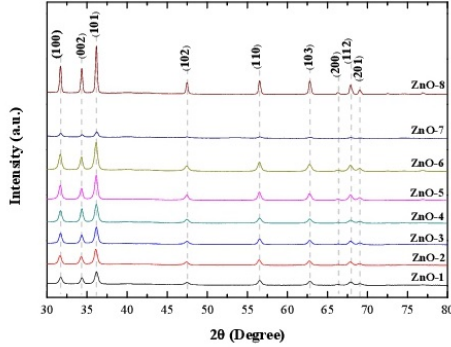


Fig. 1. XRD pattern of ZnO nanopowders calcinated at 400°C for 2 h.

The crystallite size of the ZnO nanoparticles were estimated from the Scherrer equation (Eq. 2) using the highest peak (101), resulting a size around 32-55 nm.

$$D_{hkl} = c\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

Where, c is a constant (~0.89), λ is the X-Ray wavelength (0.154 nm), θ is the Bragg's diffraction angle in degrees, and β is the line width at half peak intensity in radians (36).

B. SEM analysis

The average particle size of each sample was determined statistically from SEM images, see Fig. 2.

In addition, the SEM images revealed a spherical morphology for all (of the obtained) ZnO powders. Also, some agglomerates were observed, a particle size and uniform distribution in Fig. 2 (a), (b), (e), (f), (g) and (h). In Fig. 2 (d) the self-assembly of a porous sphere is observed because at the junction of each spherical particle there is a notorious hole thereby creating pores.

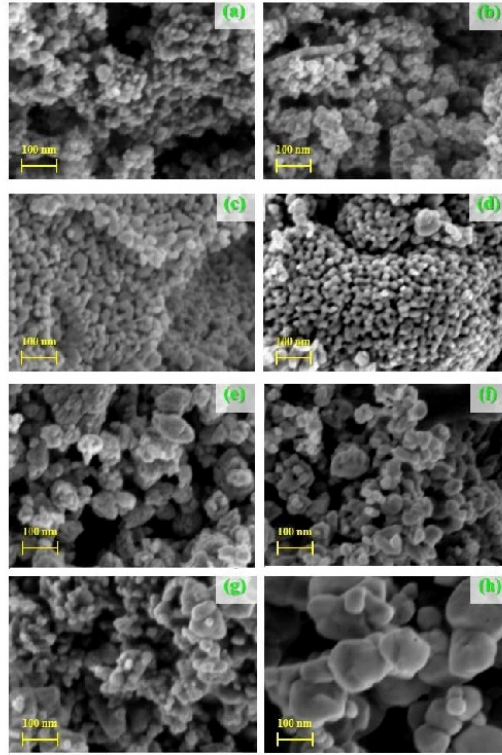


Fig. 2. SEM images of the samples ZnO-1 to ZnO-8 obtained under different conditions, applying Taguchi's design.

C. Taguchi results

Fig. 3 shows the graphs of response used to interpret the relationship between the two levels of each factor to decrease the particle size of the powders of ZnO. The most influential parameter is the type of precursor as it presents a very steep slope, which indicates that the smaller particle size is obtained using zinc acetate. Furthermore, the stirring rate has a minor effect since the line shows a slope close to 0.

Now, according to the trends presented graphs can be determined that the optimal condition for the smaller particle size is given under the following configuration: A1, B1, C2, D1, E2, and F1, recalling that A-F indicate parameter (see Tables II and III) and the configuration for the larger particle size is given by: A2, B2, C1, D2, E1, and F2, which corresponds to the ZnO-8 shows, and this can be verified in Table IV.

TABLE IV. SUMMARY OF EFFECT OF PARTICLE SIZE OF ZnO POWDERS AND SENSING PROPERTIES OF ZnO PELLETS

Sample	Crystallite size [nm]	Average Particle size [nm]	Sensitivity
ZnO-1	36.3	38.7	1.27×10^4
ZnO-2	33.7	35.8	3.73×10^2
ZnO-3	33.7	41.6	2.13×10^3
ZnO-4	32.5	40.3	1.58×10^{-1}
ZnO-5	36.3	47.8	1.26×10^{-1}
ZnO-6	35.0	88.3	3.17×10^0
ZnO-7	32.0	65.0	1.30×10^{-1}
ZnO-8	55.5	128.6	8.73×10^0

samples ZnO-2 and ZnO-3 with sensitivity of the order of 10^2 and 10^3 , respectively.

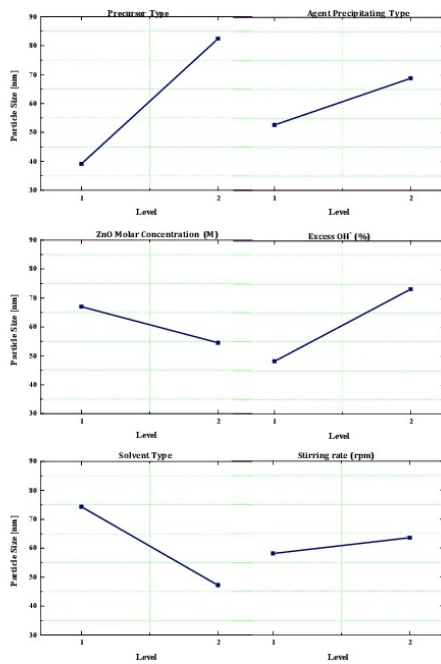


Fig. 3. Graphics of response of the parameters relative for particle size

D. Sensitivity

The sensitivity of the pellets manufactured with ZnO powders measures in a propane atmosphere (C_3H_8) are shown in Fig. 4

Sample ZnO-1 showed the highest sensitivity at a temperature of $300^\circ C$, of the order of 10^4 , followed by the

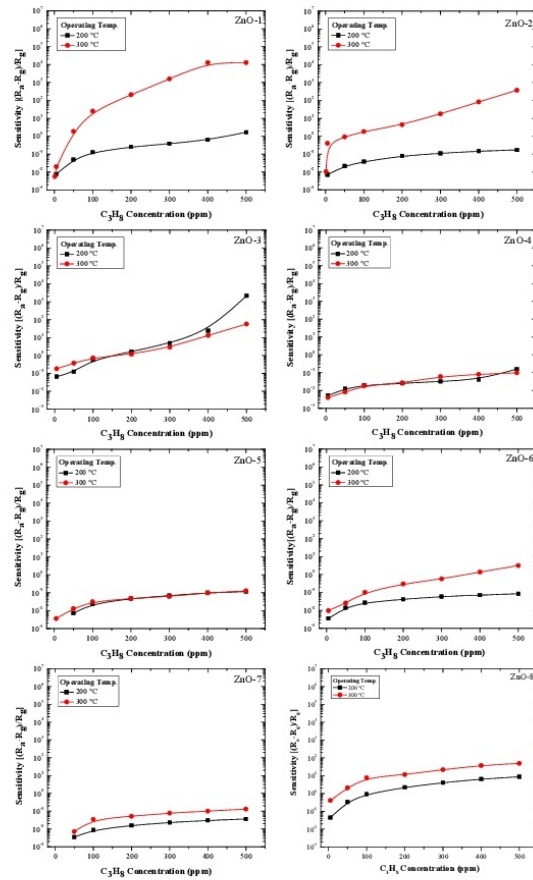


Fig. 4. Plots of Sensitivity versus Concentration, of 8 sensing pellets fabricated of ZnO samples.

The smaller particle size was presented by the ZnO-2 sample, and is one of the three samples exhibiting a good response at propane gas. Note that in most cases the best responses are at $300^\circ C$. The ZnO-4, ZnO-5 and ZnO-6 sensors showed a low electrical response in the propane atmosphere.

IV. CONCLUSIONS

In this work the design Taguchi was applied to reduce the particle size in the synthesis of ZnO by homogeneous precipitation method. XRD analysis indicated that hexagonal wurtzite structure was obtained, with a preferential growth on the (101) plane. The results indicated an average crystallite size

in a range of 32 to 55 nm and an average particle size of 35.8 to 128.6 nm, obtained by the Scherrer equation and SEM images, respectively.

Through plots of responses could be predicted the smallest and largest particle size according to the level of the variables involved in the process. The pellets manufactured with the sample ZnO-1 showed with an average particle size around of 38.7 nm showed the best sensitivity at 300°C, in a propane atmosphere, 500 ppm.

ACKNOWLEDGMENT (Heading 5)

The authors appreciate the support received from A. Angeles (SEM analysis) from the Advanced Laboratory of Electron Nanoscopy from CINVESTAV, and A. Tavora-Fuentes (X-Ray characterization). R. Herrera-Rivera also acknowledges the financial support received from CONACYT through the doctoral scholarship. This work was partially supported by CONACYT, through project number 155996.

REFERENCES

- [1] Shouu-Jinn Chang, Ting-Jen Hsueh, I-Cherng Chen, and Bohr-Ran Huang. "Highly sensitive ZnO nanowire CO sensors with the adsorption of Au nanoparticles". IOP Publishing Nanotechnology. Vol. 19, 2008, 5pp.
- [2] N. Jayadev Dayan, S.R. Sainkar, R.N. Karekar, and R.C. Aiyer. Formulation and characterization of ZnO:Sn thick-film gas sensors. *Thin Solid Films* 325 (1998) 254–258
- [3] X.L. Cheng, H. Zhao, L.H. Huo, S. Gao, and J.G. Zhao. ZnO nanoparticles thin film: preparation, characterization and gas-sensing property. *Sensors and Actuators B Chemical* 2004. p. 248.
- [4] J.L. Ramirez, F.E. Annanouch, and M. Camara, E. Llobet, D. Briand. Single Layer Gold Hotplate, Printed on Polyimide, with Heater Used as Sensing Current Drain for Metal-oxide Gas Sensor. *Procedia Engineering*, Volume 120, 2015, pp. 707–710.
- [5] Jian Wang, Pan Yang, and Xiaowei Wei. High-Performance, Room-Temperature, and No-Humidity-Impact Ammonia Sensor Based on Heterogeneous Nickel Oxide and Zinc Oxide Nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7 (6), pp 3816–3824.
- [6] Kim, Wan-Tae; Kim, In-Ho; Choi, and Won-Youl. Fabrication of TiO₂ Nanotube Arrays and Their Application to a Gas Sensor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Volume 15, Number 10, October 2015, pp. 8161-8165.
- [7] Jarrod D. Milshstein, Soumendran N. Basu, Srikanth Gopalan, and Uday B. Pal. Simple method for determining metal power oxidation kinetics with a zirconia sensor. *J Appl Electrochem*, 45, 2015. pp. 1025–1034.
- [8] Jianru Huang, Liyou Wang, Cuiping Gu, Zhijun Wang, Yufeng Sun, and Jae-Jin Shim. Preparation of porous SnO₂ microcubes and their enhanced gas-sensing property. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Volume 207, Part A, February 2015, pp. 782–790.
- [9] Sunghoon Park, Gun-Joo Sun, Hyejoon Kheel, Wan In Lee, Sangmin Lee, Seung-Bok Choi, and Chongmu Lee. Synergistic effects of codecoration of oxide nanoparticles on the gas sensing performance of In₂O₃ nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Volume 227, May 2016, pp. 591–599
- [10] Rozina Abdul Rani, Ahmad Sabirin Zoolfakar, Jian Zhen Ou, Matthew R. Field, Michael Austin, and Kourosh Kalantar-zadeh. Nanoporous Nb₂O₅ hydrogen gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 176, January 2013, pp. 149–156.
- [11] Feng Zhang, Anwei Zhu, Yongping Luo, Yang Tian, Jinhua Yang, and Yao Qin. CuO Nanosheets for Sensitive and Selective Determination of H₂S with High Recovery Ability. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114 (45), pp 19214–19219.
- [12] C.S. Prajapati, and P.P. Sahay. Influence of In doping on the structural, optical and acetone sensing properties of ZnO nanoparticulate thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. Volume 16, February 2013, pp. 200–210.
- [13] Santi Maensiri, Paveena Laokul, and Vinich Promarak. "Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dihydrate and poly(vinyl pyrrolidone)". *Journal of Crystal Growth* Vol. 289, 2006, pp. 102–106
- [14] Sumetha Suwanboon, Pongsaton Amompitoksuk, Phuwadol Bangrak, and Channan Random. "Physical and chemical properties of multifunctional ZnO nanostructures prepared by precipitation and hydrothermal methods". *Ceramics International* Vol. 40, 2014, pp. 975–983.
- [15] Mitsuhsa Kawakami, Agung Budi Hartanto, Yoshiaki Nakata and Tatsuo Okada. "Synthesis of ZnO Nanorods by Nanoparticle Assisted Pulsed-Laser Deposition" *Japanese Journal of Applied Physics*, Volume 42, Part 2, Number 1A/B
- [16] Masanobu Izaki and Takashi Omi. "Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction". *Appl. Phys. Lett.* 68, 2439, 1996, pp. 2439-2440.
- [17] Y. Benkhetta, A. Attaf, H. Saidi, A. Bouhdjar, H. Benjidi, I.B. Kherchachi, M. Nouadji, and N. Lehraki. "Influence of the solution flow rate on the properties of zinc oxide (ZnO) nano-crystalline films synthesized by ultrasonic spray process". *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, Vol. 127, Issue 5, March 2016, pp 3005–3008
- [18] Jiaheng Wang, Yang Qi, Zhuangzhi Zhi, Jing Guo, Maolin Li, and Ying Zhang. "A self-assembly mechanism for sol-gel derived ZnO thin films". *IOP PUBLISHING. Smart Mater. Struct.* Vol. 16, 2007, pp. 2673–2679.
- [19] Ravi Kant Sharma, Deepak Kumar, and Ranjana Ghose. "Synthesis of nanocrystalline ZnO–NiO mixed metal oxide powder by homogeneous precipitation method". *Ceramics International*, Vol. 42, Issue 3, 2016, pp 4090–4098.
- [20] O. Lupan, and L. Chow. "Synthesis and Characterizations of ZnO Nanorods Arrays and Mesoporous Films for Device Applications". *NSTI-Nanotech 2007*, Vol. 4, 2007, pp. 457-460
- [21] Zhen Wen, Liping Zhu, Ziyue Zhang, and Zhizhen Ye. "Fabrication of gas sensor based on mesoporous rhombus-shaped ZnO rod arrays". *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 208, 2015, pp. 112–121
- [22] Hakima Bozeteina, Qi Wang, Alexandre Barras, Musen Li, Toufik Hadjersi, Sabine Szunerits, and Rabah Boukherroub. "Green chemistry approach for the synthesis of ZnO-carbon dots nanocomposites with good photocatalytic properties under visible light". *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 465, 2016, pp. 286–294
- [23] Tao Chen, Mao-Hua Wang, Han-Ping Zhang, Zhong-Yin Zhao, and Ting-Ting Liu. "Novel synthesis of monodisperse ZnO-based core/shell ceramic powders and applications in low-voltage varistors". *Materials & Design*, Vol. 96, 2016, pp 329–334
- [24] Dinesh K. Aswal, Shiv K. Gupta. *Science and Technology of Chemiresistor Gas Sensors*. Editorial Nova Science Publishers, Inc. New York, 2007. pp. 4-6.
- [25] H. S. Hassan, A. B. Kashyout, I. Morsi, A. A. A. Nasser and A. Raafat. Fabrication and Characterization of Nano-Gas Sensor Arrays. *AIP Conference Proceedings* 1653, 020042 (2015).
- [26] X.B. Li, Q.Q. Zhang, S.Y. Ma, G.X. Wan, F.M. Li, X.L. Xu. Microstructure optimization and gas sensing improvement of ZnO spherical structure through yttrium doping. *Sensors and Actuators B* 195, (2014) 526-533.
- [27] B.L. Zhu, D. W. Zeng, J Wu, W. L. Song, C. S. Xie. Synthesis and gas sensitivity of In-doped ZnO nanoparticles.
- [28] Shouu-Jinn Chang, Ting-Jen Hsueh, I-Cherng Chen and Bohr-Ran Huang. Highly sensitive ZnO nanowire CO sensors with the adsorption of Au nanoparticles.

- [29] Shahid Hussain, Tianmo Liu, M. Kashif, Liyang Lin, Shufang Wu, Weiwei Guo, Wen Zeng, U. Hashim. Effects of reaction time on the morphological, structural, and gas sensing properties of ZnO nanostructures.
- [30] Ki Do Kim, Dae Woo Choi, Yong-Ho Choa, and Hee Taik Kim. "Optimization of parameters for the synthesis of zinc oxide nanoparticles by Taguchi robust design method". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.* Vol. 311, 2007, pp. 170-173
- [31] Jiaqiang Xu, Qingyi Pan, Yu'an Shun, and Zhizhuang Tian. "Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor". *Sensors and Actuators B* Vol. 66, 2000, Pp. 277-279
- [32] Faying Fan, Yongjun Feng, Shouli Bai, Junting Feng, Aifan Chen, and Dianqing Li. "Synthesis and gas sensing properties to NO₂ of ZnO nanoparticles". *Sensors and Actuators B* Vol. 185, 2013, Pp. 377- 382
- [33] M. Hjiri, L. El Mir, S.G. Leonardi, A. Pistone, L. Mavilia, and G. Neri. "Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors". *Sensors and Actuators B* Vol. 196, 2014, Pp. 413-420
- [34] Asieh Sadat Kazemi, Reza Afzalzadeh, and Mohamadreza Abadyan. "ZnO Nanoparticles as Ethanol Gas Sensors and the Effective Parameters on Their Performance". *J. Mater. Sci. Technol.* Vol. 29(5), 2013, Pp. 393-400
- [35] Shahid Hussain, Tianmo Liu, M. Kashif, Liyang Lin, Shufang Wu, Weiwei Guo, Wen Zeng, and U. Hashim "Effects of reaction time on the morphological, structural, and gas sensing properties of ZnO nanostructures". *Materials Science in Semiconductor Processing* Vol. 18, 2014, Pp. 52-58
- [36] O. Lupana, V.V. Ursaki, G. Chaia, L. Chow., G.A. Emelchenko, I.M. Tiginyanu, A.N. Gruzintsev, and A.N. Redkin. "Selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature". *Sensors and Actuators B: Chemical* Vol. 144, Issue 1, . 2010, Pp56-66

Sensing properties of pellets based on mesoporous structures of ZnO

R. Herrera-Rivera¹, A. M. Pineda¹, M. de la L. Olvera^{1,2} and A. Maldonado^{1,2}

¹ Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, México, D.F., MEXICO

² Departamento de Ingeniería Eléctrica, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, México, D.F., MEXICO

ABSTRACT

Mesoporous zinc oxide nanopowders were synthesized by the homogenous precipitation method. Zinc acetate dissolved in water, at different molar concentrations, was used as Zn precursor, whereas ammonium carbonate ((NH₄)₂CO₃) and ammonium hydroxide (NH₄OH) were used to prepare the precipitant solutions. The precipitated powders were dried in a conventional drying chamber at 100°C for 1 h, and then calcined at 400°C during 2 h. Crystal structure of powders was determined by X-ray Diffraction (XRD), and the crystallite sizes were calculated from Scherrer's formula. Morphological characteristics (size and shape) were analyzed from Scanning Electron Microscopy (SEM). The surface area and the pore volume were obtained from BET analysis. The hexagonal wurtzite phase was corroborated in all synthesized powders, irrespective of the synthesis conditions. From SEM micrographs different structures, depending on the experimental routes, were observed. In order to test the sensing properties of the ZnO nanopowders, 10 mm diameter pellets were manufactured and then measured in a propane (C₃H₈) atmosphere at different gas concentrations and temperatures. Pellets processed from ZnO powders at 0.05, 0.35, and 0.5 M presented the highest sensitivity, 413, 532, at 300°C and 500 ppm of C₃H₈.

INTRODUCTION

Different metal oxide semiconductors (MOS) have been used as chemo-resistive sensors, for example: SnO₂, TiO₂, In₂O₃, and ZnO among others [1]. Zinc oxide is n-type native semiconductor, chemically stable in wurtzite phase, with a large bandgap, around 3.37 eV at room temperature. In thin film form, present a high optical transparency, as well as a high electrical conductivity when it is doped with the adequate impurities [2-3]. These physical properties make ZnO a good candidate for different optoelectronic applications, for example as antireflective and piezoelectric layers [4], light emission diodes (LEDs) [5], thermal mirrors [6], liquid crystal displays (LCDs) [7], and chemical gas sensors [8], among others.

Additionally, ZnO is used in pharmaceuticals and/or cosmetics applications like sunscreen protectors, acne treatment, or as antiseptic in ointments [9].

According to the required properties, ZnO thin films can be processed from different synthesis techniques, such as pyrolysis spray [10], sputtering [11], pulsed laser deposition [12], and sol-gel [13]. However for sintering ZnO powders only few methods have been reported in the literature, among these is the homogeneous precipitation method [14]. This method is a simple and low cost route; nevertheless it conduces to a high quality material.

The study of nanostructures with different morphologies, dimension and porosity has attracted the interest of researchers in the area of gas sensors because porous morphologies favor

increased gas sensitivity in devices. The main advantages of these types of structures include the large surface, less agglomerated structures, and slow electron/hole recombination rate [3, 15-17].

There are two goals for this work: the first is to analyze the structural and morphological properties of mesoporous zinc oxide (ZnO) nanopowders prepared by the homogeneous precipitation method; and the second one is to manufacture pellets from ZnO nanopowders in order to study their sensing properties in a propane (C₃H₈) atmosphere at different concentrations and operation temperatures.

EXPERIMENT

ZnO powders were synthesized from starting solutions prepared from zinc acetate dihydrate [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O] at different molar concentrations, namely, 0.05, 0.35, and 0.5 M, and ammonium carbonate [(NH₄)₂CO₃] and ammonium hydroxide (NH₄OH) as precipitant agents. For preparing the starting solutions with ammonium carbonate, a mixture of de-ionized water and ethanol was employed, whereas for ammonium hydroxide only water was used. The solution was prepared at temperatures of 30 or 70°C under constant magnetic stirring, 100 or 500 rpm, and two stirring times, 60 or 120 min. The experimental conditions are presented in Table I.

It should be mentioned that, in this work are reported only three samples, because the main intention is to analyze the effect of the ZnO structure type on the sensing characteristics of the pellets. In this respect, these three samples correspond to the synthesized powders with the smallest particle size, optimized from an 18 experiments array, which was designed according to the Taguchi's technique [18].

Table I. Preparation conditions of ZnO nanopowders

Sample	Precursor solution		Precipitating solution		Operating condition		
	Solvent (60 ml of H ₂ O)	Molarity [M]	Precipitant	Solvent (100 ml)	Stirring rate (rpm)	Stirring time (min)	Temperature (°C)
A	Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O	0.05	(NH ₄) ₂ CO ₃	H ₂ O	500	60	30
B		0.35	NH ₄ OH				
C		0.5	(NH ₄) ₂ CO ₃	CH ₃ -CH ₂ -OH	100	120	70

All starting solutions were centrifuged in an Eppendorf Model 5430 centrifuge, at 4500 rpm for 6 min; resulting a white solid paste that was recovered and then washed thrice in 45 ml of methanol. Subsequently, the resultant paste was dried at 100°C for 1 h, and finally, the dried powders were calcined at 400°C for 2 h, in an air atmosphere, in order to remove any residual organic material.

From calcined powders, 10 mm diameter pellets were manufactured with a stainless steel die, by using a hydraulic pressing machine (ITAL Mexicana) at 5 Ton for 10 min. For electrical measurements two ohmic contacts were outlined onto the pellets by using high purity silver paint (from SPI).

A PANalytical Model X'PERT-PRO diffractometer, operating in 2θ mode and using the Cu-Kα1 radiation (λ=1.54060 Å) was used to analyze the structural properties. The spectra were taken in the 30-80° range. The morphological properties were studied by a Scanning Electron Microscopy (SEM) with an AURIGA equipment, operated at 5.00 kV for sample A and 2.00 kV for samples B and C.

The sensing measurements were carried out in a sealed quartz chamber, containing propane gas (C₃H₈) at different concentrations (1, 5, 50, 100, 200, 300, 400, and 500 ppm) and operation temperatures of 100, 200, and 300°C. The electrical resistance measurements were obtained with a Keithley 2001 multimeter. The gas concentration into the quartz chamber was indirectly controlled by pressure measurements using a TM20 Leybold detector. The sensitivity, *S*, was calculated as the relative ratio of the electrical resistance measured in a normal atmosphere, *R_a*, and in propane, *R_g*. See equation 1.

$$S = [R_a - R_g] / R_g \quad (1)$$

In order to analyse the effect of the surface area of the ZnO nanopowders on the sensing properties, the specific surface area was measured by 12-point nitrogen adsorption (Brunauer–Emmett–Teller (BET): Micromeritics, Gemini 3240) after degassing the powder at 150°C for 2 h in nitrogen.

RESULTS AND DISCUSSION

Structural and morphological properties of ZnO nanopowders

The XRD patterns of the ZnO nanopowders are shown in figure 1, all diffractograms reveal a high crystalline hexagonal wurtzite phase of ZnO, according to the JCPDS 00-005-0664 card. The average particle sizes of the different ZnO samples were calculated from the (101) peak by using Scherrer's equation,

$$D_{hkl} = c\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

Where, *c* is a constant (~0.89), λ is the wavelength of the Cu- α radiation (0.154060 nm), θ is the Bragg's diffraction angle in degrees, and β is the line width at half peak intensity in radians [16]. The crystallite sizes estimated were around 42, 52 and, 32 nm, for samples A, B, and C, respectively. In Table II are reported these data.

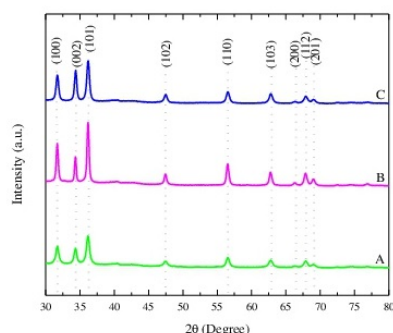


Figure 1. Representative XRD patterns of ZnO nanopowders calcined at 400°C for 2 h.

Figures 2-4 show the morphological analysis of the three samples; so, micrographs with different magnifications are presented. Figure 2a shows the panoramic image of ZnO nanorods-like self-assembly with transversal sections and lengths around 212 and 2000 nm, respectively. Additionally, some agglomerates of small spherical particles are also observed. Figure 2b, shows a close up of figure 2a, where it can be observed that bars are completely conformed or covered of spherical nanoparticles, with an average diameter size, around 28 nm. The self-assembly of

the rods could be generated by the dipole-dipole interaction between nanograins initially oriented along the c-axis, as was stated previously by Jiaheng Wang et al. [19].

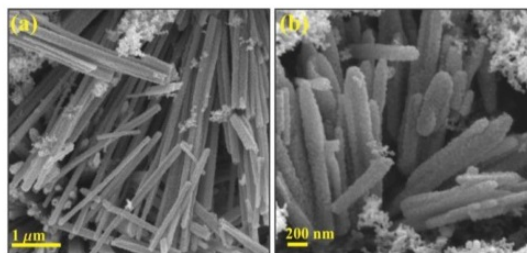


Figure 2. (a) SEM image of sample A.

Figure 3 shows the SEM images of sample B. The image 3a shows a wide area of sample, where it can be observed elongated particles with an average length and diameter around 675 and 370 nm, respectively. The features seems to be constituted from lots of tiny rounded nanoparticles, exhibiting a like nanoflowers morphology, as can be observed in the close up in figure 3b.

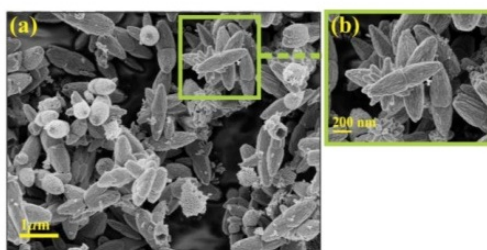


Figure 3. SEM image of sample B. (a) Panoramic view, and (b) close up of a ZnO like-nanoflower.

ZnO nanopowders obtained in sample C exhibits a mesoporous spherical morphology. Figure 4a shows a SEM micrograph of a large area. In this image, it can be observed a spherical mesoporous structure with nanoparticles of different diameters estimated from the ImageJ software; the diameter magnitudes oscillated between 439 and 1337 nm. A close up of mesoporous spherical ZnO nanostructures are presented figure 4b. From this image it can be evidenced that, a self-assembly from smaller spherical particles, with an average size of ~ 23 nm, was formed.

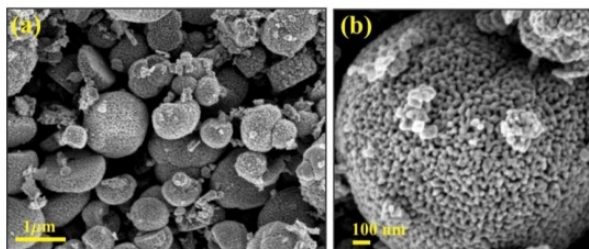


Figure 4. SEM images of ZnO nanopowders, sample C.

Gas sensing properties of ZnO pellets

Figure 5 shows the graphs of sensitivity versus propane concentration of ZnO pellets manufactured from nanopowders A, B, and C. From plots of figure 5 it is evident that, the sensitivity registered at 100°C is very small and almost constant with the propane concentration variation; this result is due to at these conditions there is not enough energy to activate the oxygen desorption. Beyond 200°C the gas sensitivity increases in all cases, this is due to desorption of the different oxygen species (O^{2-} , O^-) on the surface, initially adsorbed, increases. This desorption is improved at higher temperatures, and consequently the sensitivity is increased with the operation temperature, as can be observed from plots 5a-c. In the case of pellet processed from powder B, it presented the lowest sensitivity magnitudes, irrespective of operation temperature, as compared with pellets fabricated from powders A and C, this result is associated to the compactness and size of particles, besides presenting the lowest pore volume, according to the BET analysis results (Table II). Pellets manufactured from powders A and C show higher sensitivities, figures 5a and c, despite the area of powders is closely similar in the three samples, 16.68-19.97 $m^2 g^{-1}$, as was corroborated from BET analysis (Table II). From this result, it could be elucidated that samples with smaller particle size, A and C, present higher catalytic activity to increase the adsorption of oxygen species, since samples A and C showed the lowest values, around 28 and 23 nm, respectively. Additionally, according to the morphologies presented in samples A and C it can be considered that pellets could present a better connectivity among the particles, leading to a better electrical conduction, therefore the sensing response is different, in despite of presenting similar areas and pore volume, as is shown in Table II.

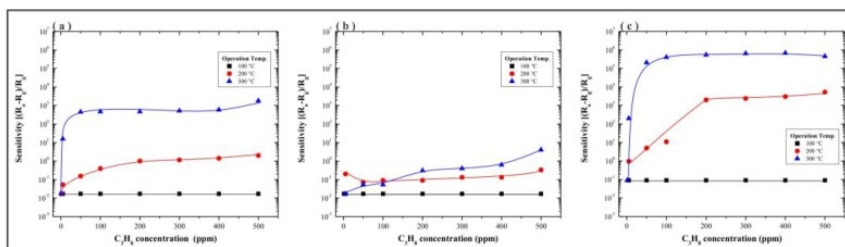


Figure 5. Sensitivity as a function of C_3H_8 concentration at different operation temperatures, for the pellets processed from nanopowders, A, B and C.

Table II. BET surface areas, total pore volume, and crystallite sizes of calcined samples

Sample	Crystal size (nm)	BET area ($m^2 g^{-1}$)	Total pore volume / $cm^3 g^{-1}$
A	42	19.97	0.025
B	52	18.27	0.022
C	32	16.68	0.231

CONCLUSIONS

In summary, three different mesoporous nanostructure of ZnO were synthesized by the homogeneous precipitation method. Spherical nanoparticles for the samples A and C, with a

diameter ranging between 23 to 28 nm, were synthesized from ammonium carbonate as precipitant agent; these nanoparticles showed a self-assembly rod-like and mesoporous spherical. The rod-like and the mesoporous spherical ZnO nanopowders showed good sensitivity in the presence of propane at 200 and 300°C. The best sensitivity was presented in mesoporous spheres, sample C, which was higher than six orders of magnitude at 300°C. No significant sensitivity changes to propane gas were presented in flower-like nanostructures, at least under the conditions described in this work. From BET analysis it was encountered that closely similar characteristics are presented in the three samples analyzed, then the surface area and porosity cannot be associated as the direct cause of the different behaviors in the sensing response, at least in the samples studied in this work. From results obtained in this work it can be concluded that, ZnO nanopowders synthesized from the homogeneous precipitation method can be potentially considered for gas sensing applications.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors appreciate the support received from D. Bahena (TEM analysis) and A. Ángeles (SEM analysis) from the Advanced Laboratory of Electron Nanoscopy from CINVESTAV, A. Tavira-Fuentes (X-ray characterization), and M. Tellez-Cruz (BET analysis). R. Herrera-Rivera also acknowledges the financial support received from CONACyT through the PHD scholarship. This work was partially supported by CONACyT, through project number 155996.

REFERENCES

1. M. Hijiri, L. El Mir, S.G. Leonardi, A. Pistone, L. Mavilia, and G. Neri. *Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors*. Sensors and Actuators B, **196**, (2014), pp. 413-420.
2. Shouu-Jinn Chang, Ting-Jen Hsueh, I-Cgerng Chen, and Bohr-Ran Huang. *Highly sensitive ZnO nanowire Co sensors with the adsorption of Au nanoparticles*. IOP Publishing Nanotechnology **19** (2008) **175502**.
3. Shaohong Wei, Shaomei Wang, Yan Zhang, and Meihua Zhou. *Different morphologies of ZnO and their ethanol sensing property*. Sensors and Actuators B, **192**, (2014), pp. 480-487.
4. O Kluth, B Rech, L Houben, S Wieder, G Schöpe, C Beneking, H Wagner, A Löffl, and H.W Schock. *Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells*. Thin Solid Films, **351**, (1999), pp. 247-253.
5. Jiming Bao, Mariano A. Zimmler, Federico Capasso, Xiaowei Wang, and Z. F. Ren. *Broadband ZnO Single-Nanowire Light-Emitting Diode*. Nano Letters, **6**, (2006), pp. 1719-1722.
6. Zhong Lin Wang. *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*. Journal of Physics: Condensed Matter. (2004), pp. 829-831.
7. Byeong-Yun Oh, Min-Chang Jeong, Tae-Hyoung Moon, Woong Lee, Jae-Min Myoung, Jeoung-Yeon Hwang, and Dae-Shik Seo. *Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays*. J. Appl. Phys. **99**, (2006), **124505**.
8. Hailin Tian, Huiqing Fan, Hui Guo, and Na Song. *Solution-based synthesis of ZnO/carbon nanostructures by chemical coupling for high performance gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, **195**, (2014), pp. 132-139.

9. Majid Darroudi, Zahra Sabouri, Reza Kazemi Oskuee, Ali Khorsand Zak, Hadi Kargar, and Mohamad Hasnul Naim Abd Hamid. *Green chemistry approach for the synthesis of ZnO nanopowders and their cytotoxic effects*. *Ceramics International*, **40**, (2014), pp. 4827-4831.
10. Haibo Zeng, Weiping Cai, Yue Li, Jinlian Hu, and Peisheng Liu. *Composition/Structural Evolution and Optical Properties of ZnO/Zn Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid Media*. *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005), pp. 18260–18266.
11. P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes Jr. *Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by RF magnetron sputtering*. *Appl. Phys. Lett.* **82**, (2003), **1117**.
12. X. W. Sun, and H. S. Kwok. *Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition*. *J. Appl. Phys.* **86**, (1999), **408**.
13. T Schuler, and M.A Aegerter. *Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings*. *Thin Solid Films*, **351**, (1999), pp. 125–131.
14. Ruoyu Hong, Tingting Pan, Jianzhong Qian, and Hongzhong Li. *Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles*. *Chemical Engineering Journal*, **119**, (2006), pp. 71–81.
15. M. Hjiri, L. El Mir, S.G. Leonardi, A. Pistone, L. Mavilia, and G. Neri. *Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors*. *Sensor and Actuators B* **196** (2014), pp. 413-420.
16. X.B. Li, Q.Q. Zhang, S.Y. Ma, G.X. Wan, F.M. Li, and X.L. Xu. *Microstructure optimization and gas sensing improvement of ZnO spherical structure through yttrium doping*. *Sensor and Actuators B* **195** (2014), pp. 256-533.
17. Chang Chun Chen, Ping Liu, and Chun Hua Lu. *Synthesis and characterization of nano-size ZnO powders by direct precipitation method*. *Chemical Engineering Journal*, **144**, (2006), pp. 509-513.
18. A. M. Pineda, R. Herrera-Rivera and, M. de la L. Olvera. *Synthesis and Characterization of ZnO Powders by Homogeneous Precipitation from Different Precursors*. 2014 11th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE). 978-1-4799-6230-3/14/\$31.00 ©2014 IEEE
19. Jiaheng Wang, Yang Qi, Zhuangzhi Zhi, Jing Guo, Maolin Li, and Ying Zhang. *A self-assembly mechanism for sol-gel derived ZnO thin films*. *Smart Materials and Structures* IOP Publishing, **16**, (2007) pp. 2673-2679.

Different ZnO Structures Prepared by Homogeneous Precipitation Method

R. Herrera-Rivera, A. M. Pineda
Programa de Doctorado en Nanociencias y
Nanotecnología, Centro de Investigación y
de Estudios Avanzados del Instituto
Politécnico Nacional.
México, D.F., México
e-mail: rherrera@cinvestav.mx

A. Maldonado, M. de la L. Olvera
Departamento de Ingeniería Eléctrica, Centro de
Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto
Politécnico Nacional.
México, D.F., México
e-mail: molvera@cinvestav.mx, amaldo@cinvestav.mx

Abstract— Mesoporous structures of zinc oxide (ZnO) powders were prepared by the homogenous precipitation method. ZnO nanoparticles were synthesized from a solution of zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as zinc source and ammonium carbonate ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) as precipitant agent. Structural and morphological characteristics were studied with respect to changes in molarity (0.05, 0.5, and 0.35 M), percentage of saturation, synthesis temperature (30, and 70°C), and time (30, 60, and 120 min). ZnO phases were confirmed from X-ray Diffraction (XRD) results. The particles morphology (size and shape) was analyzed from the Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) characterization.

Keywords— ZnO nanopowders, homogeneous precipitation, mesoporous structure.

I. INTRODUCTION

In recent years, the synthesis of oxide semiconductor such as SnO_2 , ZnO, and In_2O_3 have attracted great interest due to their gas sensing properties [1, 2]. In particular, zinc oxide (ZnO) is a multifunctional n-type semiconductor material, with a high chemical stability, low dielectric constant, high luminous transmittance [3,4], wide band gap (3.37 eV) [5], and a large exciton binding energy of 60 meV, at room temperature [6]. ZnO has attracted considerable attention over the last few years, as it presents significant technological applications [7] such as solar cells [8], light emission diodes (LEDs), liquid crystal displays (LCDs), acoustic transducers, varistors, gas sensors, transparent electrodes [9], thermal mirrors [10], and antireflective and piezoelectric layers [11], etc.

Different synthesis methods have been employed for obtaining nanostructures, such as microwave irradiation, thermal vapor deposition, pulse laser deposition, hydrothermal [12], and homogeneous precipitation, among others [13]. The latter is one of major methods for preparing ZnO [9, 13-14]. The synthesis methods to obtain mesoporous nanostructures have improved in recent years which can be especially employed for gas sensing and photocatalysis applications [1,

15]. In literature, nanostructures that have been obtained were, nanofibers [1], nanoflowers [12], timber-like [15], nanosheets [16], nanowires [17], and nanoneedles [18].

In this paper we have investigated the structural and morphological properties of mesoporous structures of ZnO synthesized by the homogeneous precipitation method.

II. EXPERIMENTAL

A. Preparation of ZnO nanopowders

Three starting solutions were prepared at different conditions, as shown in the Table I. Material synthesis begins with the preparation, separately, of two solutions. The first one contains zinc acetate as zinc precursor [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], named precursor solution, using de-ionized water as a solvent. The second one, identified as precipitating solution, contains the precipitant source, either $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ or (NH_4OH) , and a solvent, either de-ionized water or ethanol. Both precursor and precipitating solutions were mixed with a 10:6 volume proportion by constant magnetic stirring. The work solutions were slowly added in order to avoid the temperature variation. The samples preparation conditions were, temperature work (30°C for ZnO-1, and 70°C for ZnO-2 and ZnO-3 solutions), stirring rate (500 rpm for ZnO-1 and ZnO-2, and 100 rpm for ZnO-3), and stirring time (60 min for ZnO-1, and 120 min for ZnO-2 and ZnO-3).

TABLE I SYNTHESIS CONDITIONS OF ZnO NANOPOWDERS

SAMPLE ID	PRECURSOR SOLUTION		PRECIPITANT SOLUTION	
	ZINC PRECURSOR (DISSOLVED IN 60 ML OF H_2O)	MOLARITY [M]	PRECIPITANT TYPE	SOLVENT TYPE (100 ML)
ZnO-1	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.5	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	H_2O
ZnO-2	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.05	NH_4OH	H_2O
ZnO-3	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.35	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$

Subsequently, after the solutions mixing, according to the given conditions, a milky solution was observed. Afterwards, the solution is centrifuged (Eppendorf, Model Centrifuge 5430) at 4500 rpm for 6 min, in order to separate the solute.

By this process a whitish paste is obtained, which was washed thrice with methanol to remove any residual organic material. Then, this past was dried at 100°C for 1 h in an air atmosphere. Finally, the dry paste was calcined in air at 400°C for 2 h, in a conventional furnace. This is necessary process for evaporating the residual solvents and to refine the ZnO phase.

B. ZnO nanopowders characterization

The phase in the uncalcined and calcined ZnO powders was identified by X-ray diffractometry (XRD) with a PANalytical model X'PERT-PRO equipment, using the K_{α} radiation (1.534 Å) of Cu. Morphological properties were studied by Scanning Electron Microscopy (SEM), in an AURIGA microscope, and Transmission Electron Microscopy (TEM) by an ARM-200F equipment. The particle size was determined directly from the SEM and TEM images by using the ImageJ and DigitalMicrograph software, respectively.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. XRD analysis of ZnO nanopowders

Fig. 1 presents the XRD patterns of the ZnO powders, dried at 100°C (Fig. 1a), and calcined at 400°C (Fig. 1b). In both spectra assembly we can observe well-defined nine diffraction peaks between 31 and 69° in the 2θ range. All diffraction patterns are indexed to the wurtzite hexagonal phase of ZnO, according to the JCPDS 01-076-0704 card [19]. However, the (101) is highest peak, and the powders calcined showed a better definition in the planes (200), (112), and (201), especially in sample ZnO-3.

Crystallite sizes were estimated from the Scherrer's formula,

$$D_{hkl} = c\lambda / \beta \cos\theta \tag{1}$$

Where, c is a constant (~0.89), λ is the X-ray wavelength (0.154 nm), θ is the Bragg's diffraction angle in degrees, and β is the line width at half peak intensity in radians [7].

The average crystallite size calculations for every calcined samples, ZnO-1, ZnO-2, and ZnO-3, are around 42, 52, and 32 nm, respectively.

B. Morphological characterization

The morphology of the ZnO calcined nanopowders was analyzed by TEM and SEM, the micrographs are shown in Figs. 2 to 4.

The image 2a shows the SEM images of the calcined ZnO-1 sample. In this image it can be observed the mesoporous nanorods morphology, presenting diameters and lengths around 95 nm and 1 μm, respectively.

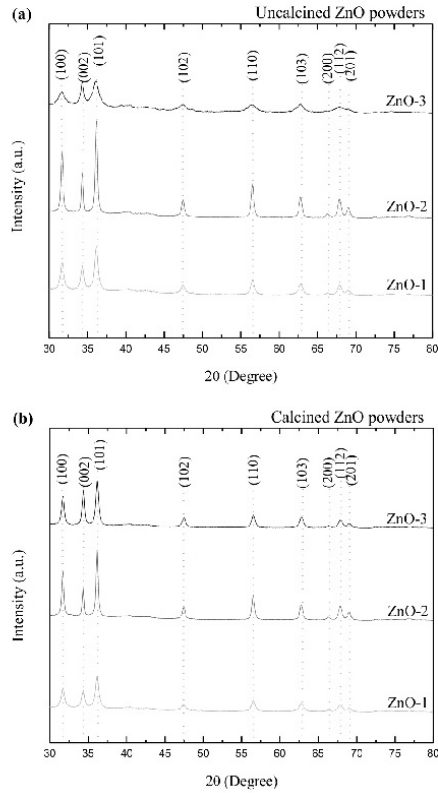


Fig. 1. XRD patterns of ZnO powders. (a) uncalcined at 100 °C for 1 h, and (b) calcined at 400°C for 2 h.

The rods are self-assembly from spherical nanoparticles with diameters of 23 nm, approximately. Image 2b displays a surface covered by spherical nanoparticles with a diameter average size, around 28 nm. It is worthy of noting that SEM and TEM images present different magnification.

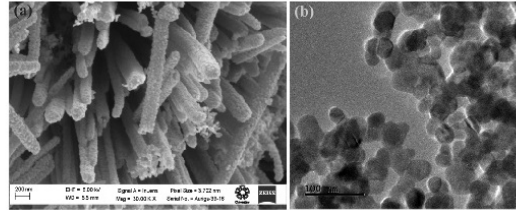


Fig. 2. Sample ZnO-1. (a) SEM image, and (b) TEM micrograph of ZnO nanopowders calcined at 400°C for 2 h.

SEM and TEM images for sample ZnO-2 are presented in the Fig. 3a and 3b. Morphologies like flowers are exhibited in

both characterization techniques; a length and diameter around 675 and 370 nm, respectively, are evidenced.

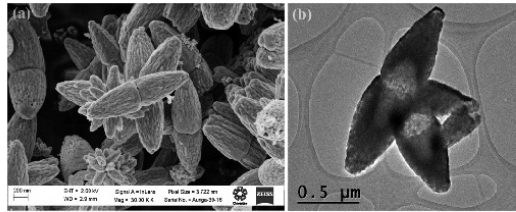


Fig. 3. Sample ZnO-2. (a) SEM image, and (b) TEM micrograph of ZnO nanopowders calcined at 400°C for 2 h.

Surface morphology of sample ZnO-3 is shown in the Fig. 4. A mesoporous spherical morphology is observed from the SEM image, Fig. 4a where it can be observed a mesoporous structure with different diameters, oscillating between 439 and 1337 nm, according to the ImageJ software calculations. Fig. 4b shows a TEM micrograph, these ZnO nanopowders display a self-assembly from spherical particles with an average size of ~23 nm.

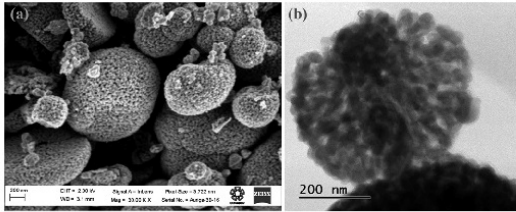


Fig. 4. Sample ZnO-3. (a) SEM images, and (b) TEM micrograph of ZnO nanopowders calcined at 400°C for 2 h.

IV. CONCLUSIONS

ZnO nanopowders were successfully synthesized from the homogeneous precipitation method. The uncalcined and calcined ZnO powders showed a wurtzite hexagonal phase, corroborated from XRD measurements. The morphology of the powders was characterized from TEM and SEM microscopies. Mesoporous structures with different geometries were obtained in all the synthesized samples. Firstly, sample ZnO-1 showed a microstructure conformed of rod-like self-assembly of small rounded nanoparticles. Secondly, sample ZnO-2 showed a flower-like self-assembly conformed from elongated nanoparticles. Whereas sample ZnO-3 presented a spherical self-assembly with diameters between 439 to 1337 nm, formed from small particles, sized around 23 nm, were obtained for the ZnO-3 sample. Results obtained in this work show that it is possible to control the morphology by varying the process conditions; leading to different technological applications of the synthesized ZnO nanopowders.

ACKNOWLEDGMENT

The authors appreciate the support received from D. Bahena (TEM analysis) and A. Ángeles (SEM analysis) from the Advanced Laboratory of Electron Nanoscopy from CINVESTAV, and A. Távira-Fuentes (X-ray characterization). R. Herrera-Rivera also acknowledges the financial support received from CONACyT through the PHD scholarship. This work was partially supported by CONACyT, through project number 155996.

REFERENCES

- [1] Shaohong Wei, Shoamei Wang, Yan Zhang, and Meihua. "Different morphologies of ZnO and their ethanol sensing property". *Sensor and Actuator B*, Vol. 192, 2014, pp. 480-487.
- [2] M. Hjiri, L. El Mir, S. G. Leonardi, A. Pistone, L. Mavilia, and G. Neri. "Al-Doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors". *Sensor and Actuator B*, Vol. 196, 2014, pp. 413-420.
- [3] Sumetha Suwanboona, Pongsaton Amornpitoksuk, Phuwadol Bangrak, and Chamnan Randorn. "Physical and chemical properties of multifunctional ZnO nanostructures prepared by coprecipitation and hydrothermal methods". *Ceramics International*. Vol. 40, 2014, pp. 975-983.
- [4] Keita Kakiuchi, Eiji Honsono, Toshio Kimura, Hiroaki Imai, and Shinobu Fujihara. "Fabrication of mesoporous ZnO nanosheet from precursor templates grown in aqueous solutions". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol. 39, 2006, pp. 63-72.
- [5] Jiaqiang Xu, Qingyi Pa, Yu'an Shun, and Zhizhuang Tian. "Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor". *Sensor and Actuator B*, Vol. 66, 2000, pp. 277-279. Sumetha Suwanboona, Pongsaton Amornpitoksuk, Phuwadol Bangrak, and Chamnan Randorn. "Physical and chemical properties of multifunctional ZnO nanostructures prepared by coprecipitation and hydrothermal methods". *Ceramics International*. Vol. 40, 2014, pp. 975-983.
- [6] Prabhakar Rai, and Yeon-Tae Yu. "Citrate-assisted hydrothermal synthesis of single crystalline ZnO nanoparticles for gas sensor application". *Sensors and Actuators B*. Vol. 173, 2012, pp. 58-65.
- [7] R. Herrera-Rivera, A. Maldonado, and M. de la L. Olvera. "Manufacture of Ag, Cr and Cu-doped ZnO Pellets for Gas Sensor Applications". *IEEE Catalog*, 2014, 5 pp.
- [8] Preetam Singh, Ashvani Kumar, Deepak, and Davinder Kaur. "Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis". *Journal of Crystal Growth*, Vol. 306, 2007, pp. 303-310.
- [9] Jiaqiang Xu, Qingyi Pan, Yu'an Shun, and Zhizhuang Tian. "Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor". *Sensors and Actuators B* Vol. 66, 2000, pp. 277-279.
- [10] Zhong Lin Wang. "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications". *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004, pp. 829-831.
- [11] Li Yan and Liu Chuan-sheng. "Hydro/solvo-thermal synthesis of ZnO crystallite with particular morphology". *Science Press. Transactions of nanoferrous metals society of China*. Vol. 19, 2009, pp. 399-403.
- [12] Shahid Hussain, Tianmo Liu, M. Kashif, Liyang Lin, Shufang Wu, Weiwei Guo, Wen Zeng, and U. Hashim. "Effects of reaction time on the morphological, structural, and gas sensing properties of ZnO nanostructures". *Material Science in Semiconductor Processing*, Vol. 18, 2014, pp. 52-58.
- [13] ChangChun Chen, Ping Liu, and ChunHua Lu. "Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method". *Chemical Engineering Journal*, Vol. 144, 2008, pp. 509-513.

- [14] Chung-Hsin Lu, and Chi-Hsien Yeh. "Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder". *Ceramics International*. Vol. 26, 2000), pp. 351-357.
- [15] Zhigang Jia, Daping Ren, Lexin Xu, and Rongsun Zhu. "Preparation, characterization and photocatalytic activity of porous zinc oxide superstructure". *Material Science in Semiconductor Processing*. Vol. 15, 2012, pp. 270-276.
- [16] Keita Kakiuchi, Eiji Honsono, Toshio Kimura, Hiroaki Imai, and Shinobu Fujihara. "Fabrication of mesoporous ZnO nanosheet from precursor templates grown in aqueous solutions". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol. 39, 2006, pp. 63-72.
- [17] Shoon-Jinn Chang, Ting-Jen Hsueh, I-Cherng Chen, and Bohr-Ran Huang. "Highly sensitive ZnO nanowire CO sensors with the adsorption of Au nanoparticles". *IOP Publishing Nanotechnology*. Vol 19, 2008, 5pp.
- [18] B. L. Zhu, D. W. Zeng, J Wu, W. L. Song, and C. S. Xie. "Synthesis and gas sensitivity of In-doped ZnO nanoparticles". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. Vol. 14, 2003, pp. 521-526.
- [19] Reza Khosbbin, Mohammad Haghghi, and Nazli Asgari. "Direct synthesis of dimethyl ether on the admixed nanocatalysts of CuO-ZnO-Al₂O₃ and HNO₃-modified clinoptilolite at high pressures: Surface properties and catalytic performance". *Materials Research Bulletin*. Vol. 48, 2013, pp. 767-777.

Manufacture of Ag, Cr and Cu-doped ZnO Pellets for Gas Sensor Applications

R. Herrera-Rivera

Programa de Doctorado en Nanociencias y
Nanotecnología, Centro de Investigación y de Estudios
Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.
México, D.F., México
e-mail: rherrera@cinvestav.mx

A. Maldonado, M. de la L. Olvera

Departamento de Ingeniería Eléctrica, Centro de
Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto
Politécnico Nacional.
México, D.F., México
e-mail: molvera@cinvestav.mx, amaldo@cinvestav.mx

Abstract— Starting from a mixture of zinc acetate and potassium hydroxide, zinc oxide (ZnO) powders were prepared by the homogeneous precipitation method. The powders were calcined at 800°C for 2h, and subsequently milled in a planetary ball milling during 8 h at a constant speed of 400 rpm. The crystalline phase was determined from X-Ray diffraction (XRD). The morphology of the particles was analyzed by using Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). From XRD results the wurtzite structure of ZnO was corroborated. SEM images showed a homogenous distribution of the particle size, whereas from TEM analysis the particle size was determined with a higher precision. From the milled and calcined powders, a mixture of ZnO powders with alumina (Al₂O₃) was developed at different weight ratios for manufacturing 1 mm thick pellets. After measuring the sensing properties of undoped pellets, the [ZnO]/[Al₂O₃] ratio presenting the maximum sensitivity was taken as reference, and then, doped by impregnation pellets were manufactured to analyze the dopant effect. Three different dopants were used, namely, Cu, Ag, and Cr. The sensing properties of the pellets were tested in an atmosphere of propane, 500 ppm, and different operation temperatures, 200 and 300°C.

Keywords— ZnO powders, planetary ball milling, homogeneous precipitation, nanopowders, ZnO pellets, gas sensor.

I. INTRODUCTION

Zinc oxide (ZnO), a representative II–VI compound semiconductor [1], and under normal conditions of pressure and temperature, crystallizes in wurtzite phase [2]. This material has attracted considerable attention over the last few years [3], as it presents significant technological applications [4]. ZnO is an n-type semiconductor material, and it is believed that the conductivity type is due to its stoichiometric deviation, which is caused, mainly, by the presence of two intrinsic defects, oxygen vacancies and/or zinc interstices [5]. The band gap is around 3.36 eV, and presents direct band optical transitions, and a high exciton binding energy, ~ 60 meV, at room temperature [6]. For this reason, ZnO is considered a versatile, multifunctional, and one of the most

promising materials in the family of wide-gap semiconductors [7].

Several techniques have been employed for the synthesis of both ZnO in thin film form and powders, such as pyrolysis, electrochemical deposition [2], thermal decomposition [8,9], sol-gel method [9], spray sputtering [9], and homogeneous precipitation [10], among others.

ZnO has been widely utilized in the industry, and in the last decades, it has attracted much more interest for optoelectronic devices applications [11]. Among the main applications we can mention, solar cells [12], laser emission diodes, LEDs, liquid crystal displays, LCD's, transducer acoustic, varistors, gas sensors, transparent electrodes [8], thermal mirrors [6], and antireflective and piezoelectric layers [9], etc.

Semiconducting metal oxides, such as SnO₂, ZnO, and In₂O₃, are commonly employed in chemiresistive gas sensors [13]. Among these, ZnO has been considered as one of the most efficient materials due to its high sensitivity to reducing and oxidant gases, such as C₃H₈, NH₃, O₃, NO₂, CO, H₂, ethanol, and other gas atmospheres [14]. The gas sensors require of using rough or porous materials with a high area/volume ratio [4]. In this respect, in this work we are proposing to employ a mix of alumina (Al₂O₃) with higher particle size, 1 μm, than the synthesized ZnO powders, in order to increase the active area in our sensors.

This study aims to investigate the synthesis of ZnO nanopowders by the homogeneous precipitation method, and analyze the morphology and structural properties. Additionally, pure and doped ZnO powders, mixed with Al₂O₃ at different ratios, were used for fabricating pellets in order to study their sensing properties in a propane atmosphere. Three different dopants were employed, copper (Cu), silver (Ag), and chromium (Cr). The sensing characteristics were tested at different gas concentrations and operating temperatures.

II. EXPERIMENTAL

A. Preparation of ZnO nanopowders

Starting solutions from zinc acetate di-hydrate (zinc precursor), potassium hydroxide (KOH; precipitant agent), de-ionized water, and methanol, were prepared for synthesizing the ZnO nanopowders by the homogeneous precipitation

method. Two different starting solutions were prepared separately; the first one consisted of zinc acetate di-hydrate (2.10 g) dissolved in de-ionized water (60 ml). The second one from potassium hydroxide (1.59 g) dissolved in methanol (100 ml), with a 10:6 volume proportion. Then, both solutions were mixed, and the resultant solution was continuously stirred at 60°C until obtaining a white precipitate, which was washed thrice with methanol by using centrifugation (Zentrifugen, Model Rutina 420R) at 3500 rpm for 6 min, and then dried at 100°C for 1 h in an air atmosphere. The dried paste was calcined in air at 800°C for 2 h, in a conventional furnace. Afterwards, the powders obtained were calcined at 800°C for 2 h, and then milled in a planetary ball milling during 8 h, at a constant speed of 400 rpm. A schematic diagram of the entire experimental process is reported in the Fig. 1, and the same synthesis process was reported previously [16].

Additionally, the ZnO nanopowders were mixed with alumina at different $[ZnO]/[Al_2O_3]$ ratios (in weight), reported in Table I. This proposal has the aim of reaching a sensitivity increase by increasing the porosity of the pellets.

In order to dope the pure ZnO powders, these were impregnated, separately, from aqueous solutions of copper chloride ($CuCl_2$), silver nitrate ($AgNO_3$), and chromium acetylacetonate ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). The dopant solution volumes were adjusted to have three different atomic concentrations, 5, 8, and 10 at % in all cases.

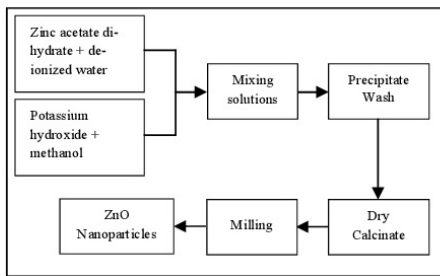


Fig. 1. Schematic diagram of the process of obtaining ZnO nanopowders.

B. ZnO nanopowders characterization

Structural properties were analyzed by a X-Ray diffractometer, XRD (PANalytical model XPERT-PRO) using the K_{α} radiation (1.534 Å) of Cu. Morphological properties were studied by both scanning electron microscopy, in a SEM (AURIGA) microscope, and transmission electron microscopy, by a TEM (ARM-200F Multi-beam FIB-4500) equipment. The particle size was determined directly from the SEM and TEM images by using the ImageJ and DigitalMicrograph software, respectively.

C. Preparation of ZnO pellets and gas sensing measurements

Different pressing conditions, 5, 10, 15, and 16 ton for 20, 30, 40, 50, and 60 min, were tested for obtaining compact, hard and stable pellets. The optimum ZnO pellets were manufactured at 16 ton and 60 min. Dimension of pellets were

12 mm diameter and 1 mm thickness. Finally, silver contacts were put on the pellets surface by using silver paint.

TABLE I. $[ZnO]/[Al_2O_3]$ RATIOS USED FOR PELLETS MANUFACTURING.

ZnO (Wt %)	Al ₂ O ₃ (Wt %)
100	0
75	25
50	50
25	75

All pellets were measured in a propane (C_3H_8) atmosphere at a constant concentration, 500 ppm, and two different operating temperatures, namely, 200, and 300°C. The sensitivity, S , was calculated as the relative ratio of the electrical resistance measured in a normal atmosphere and in propane (Eq. 1).

$$S = [R_{\sigma} R_g] / R_g \quad (1)$$

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. XRD analysis of ZnO nanopowders

Fig. 2 shows the XRD spectra of uncalcined and calcined ZnO powders. All diffraction peaks fit well to the diffraction pattern of the hexagonal wurtzite structure, JCPDS 36-1451 card [17]. The diffraction peaks present in the spectra are (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), and (201). However, the spectrum b, shows more narrow and higher peaks, as consequence of the crystallization during the annealing or calcination process.

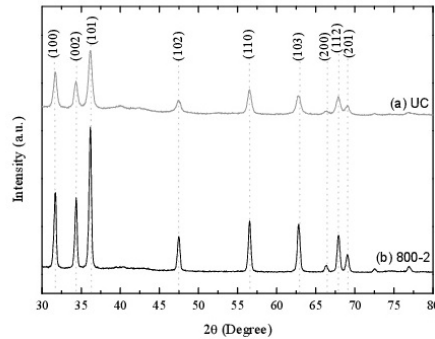


Fig. 2. XRD patterns of (a) uncalcined and (b) calcined at 800°C for 2 h.

Crystallite sizes were estimated from the Scherrer's formula,

$$D_{hkl} = c \lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

Where, c is a constant (~ 0.89), λ is the X-Ray wavelength (0.154 nm), θ is the Bragg's diffraction angle in degrees, and β is the line width at half peak intensity in radians [15].

The average crystallite size calculated was around 21 nm.

B. Morphological characterization

The morphology of the unmilled and milled nanopowders was analyzed by TEM and SEM, the micrographs are shown in Figs. 3 and 4. Images 3a and 3b show the TEM images of unmilled, and milled at 400 rpm for 8 h ZnO powders, respectively. From these, it can be observed that, both samples present a particle size around 110 nm, presenting particles with similar geometries.

ZnO nanoparticles seem to be transparent, it is correlated with the very low thickness, thus they can be considered to be thin slices, and consequently we can assume that particles present a nanometric size, then, they can be referred as nanoparticles. From the morphological characteristics we can conclude that, the milling process, carried out at the conditions specified in Table I, does not affect, in a significantly way, the size and shape of the nanoparticles.

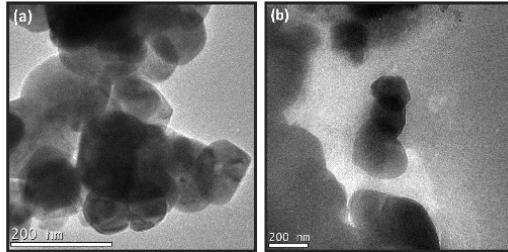


Fig. 3. TEM micrographs of ZnO nanopowders calcined at 800°C for 2 h. (a) unmilled; and (b) milled at 400 rpm for 8 h.

A typical SEM image of a milled sample is shown in Fig. 4. In this micrograph it can be corroborated the small particle sizes. The average size, around 93 nm, was calculated from the software (ImageJ) of the equipment. From a direct visual analysis of this SEM image, it is evident that powders are constituted by grains of different sizes and irregular shapes.

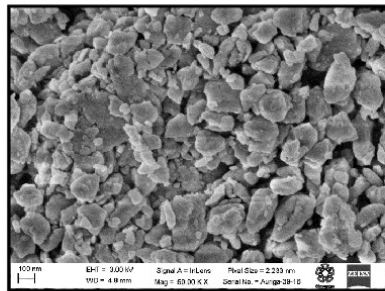


Fig. 4. SEM images of ZnO nanopowders milled at 400 rpm, during 8 h.

C. Sensing properties of ZnO pellets

For studying the gas sensing properties of the synthesized ZnO powders 1 mm thick and 12 mm diameter pellets were manufactured. The measurements were carried out in a chamber containing C_3H_8 , at different concentrations and operation temperatures. It is well known that sensors sensitivity is proportional to the gas concentration and operation temperature. In this respect, in this work the prepared samples were measured at a constant gas concentration, 500 ppm, and two operation temperatures, 200, and 300°C. According to our results, in general, samples measured at a higher temperature show higher sensitivity values (see Figs. 5 to 8).

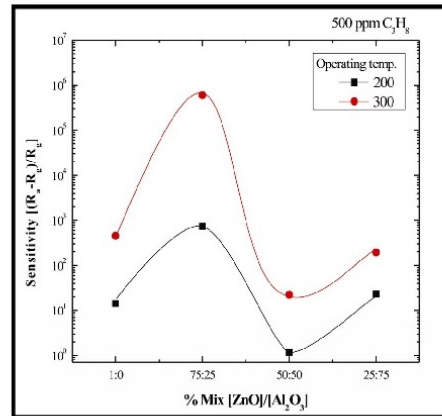


Fig. 5. Sensitivity of ZnO pellets to different [ZnO]/[Al₂O₃] ratios.

Fig. 5 shows the sensitivity values of pellets manufactured with different [ZnO]/[Al₂O₃] ratios, reported in Table I. From this plot it can be seen that the sensitivity varied from 1.2 to 7.5x10² for 200°C, and 22 to 6x10⁵ for 300°C. As was expected the highest response was presented at 300°C. The maximum sensitivity was obtained in the pellet with a 75:25, [ZnO]/[Al₂O₃], ~ 10⁶. From this moment, this [ZnO]/[Al₂O₃] ratio will be taken as reference for manufacturing the Cu, Ag, and Cr doped ZnO pellets.

TABLE II. SENSITIVITY MAGNITUDES FOR UNDOPED AND Cu, Ag, AND Cr ZNO PELLETS MIX WITH A [ZnO]/[Al₂O₃]= [75]/[25] RATIO.

Dopant type	Sensitivity			
	Doping concentration (at %)			
	0	5	8	10
Cu	599999	0.70	8.24	4274.86
Ag	599999	0.77	659410.77	11732.33
Cr	599999	74.00	8.24	994.45

Figs. 6-8 report the sensitivity graphs for the Cu, Ag, and Cr doped ZnO pellets as a function of the dopant content. Surprisingly, contrary to the expected, in general, all undoped pellets presented the maxima sensitivities. Whereas, the doped pellets presented lower magnitudes, except in the Ag-doped

ZnO pellets, which presented the maximum sensitivity at 8 at % Cr-doped ZnO pellets registered the lowest sensitivities, whereas the Ag-doped ZnO pellets were the best, presenting a maximum sensitivity value around 6×10^5 . All sensitivity values calculated are reported in Table II.

From the sensitivity magnitudes obtained in this work it can be stated that Ag acts as the best catalyst in pellets manufactured from ZnO powders synthesized by the homogeneous precipitation method.

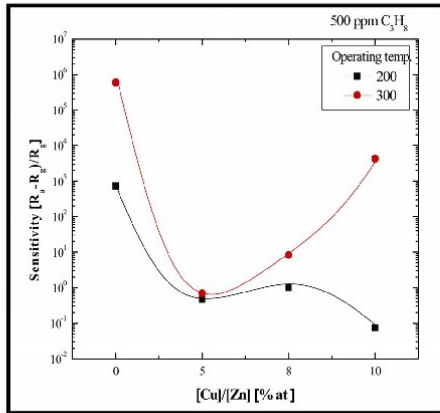


Fig. 6. Sensitivity vs. [Cu]/[Zn] ratio, for doped-Cu ZnO pellets, for a C_3H_8 concentration of 500 ppm, and different operating temperatures, 200 and 300°C.

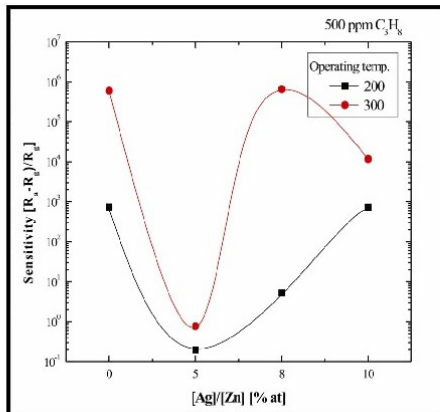


Fig. 7. Sensitivity vs. [Ag]/[Zn] ratio, for doped-Ag ZnO pellets, for a C_3H_8 concentration of 500 ppm, and different operating temperatures, 200 and 300°C.

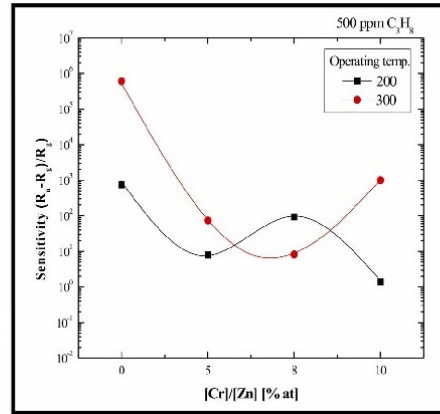


Fig. 8. Sensitivity vs. [Cr]/[Zn] ratio, for doped-Cr ZnO pellets, for a C_3H_8 concentration of 500 ppm, and different operating temperatures, 200 and 300°C.

IV. CONCLUSIONS

In this work ZnO powders, synthesized from the homogeneous precipitation method, were processed. The powders showed good stability at a calcination temperature of 800°C. The wurtzite hexagonal phase was confirmed in all the powders, exhibiting a preferential growth along the (101) planes. An average crystallite size, estimated from XRD spectra and Scherrer's formula, were around 21 nm. Whereas, the TEM and SEM micrographs demonstrated that samples unmilled and milled at 400 rpm for 8 h are constituted by nanoparticles, with a diameter around 110 and 93 nm, respectively.

The highest sensitivity ($\sim 6 \times 10^5$), measured at 500 ppm of C_3H_8 and 300°C, was obtained in pellets processed from a 75:25 [ZnO]/[Al₂O₃] ratio. The 8 at % Ag-doped ZnO sensor showed the highest sensitivity in comparison with Cr and Cu doped ZnO sensors measured at the same conditions. It is worth to mention that, in this paper we are presenting preliminary results about this research topic.

ACKNOWLEDGMENT

The authors appreciate the support received from A. Angeles (TEM analysis) and J. Romero (SEM analysis) from the Advanced Laboratory of Electron Nanoscopy from CINVESTAV, M.A. Luna-Arias (technical support), and A. Tavira-Fuentes (X-Ray characterization). R. Herrera-Rivera also acknowledges the financial support received from CONACYT through the doctoral scholarship. This work was partially supported by CONACYT, through project number 155996.

REFERENCES

- [1] Santi Maensiri, Paveena Laokul, and Vinich Promarak. "Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dihydrate and poly(vinyl pyrrolidone)". *Journal of Crystal Growth*, Vol. 289, 2006, pp. 102–106.
- [2] Hadis Morkoc and Ümit Özgür. "Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology". WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009, Chapter 1.
- [3] Bengisu Ergin, Elif Ketenci, and Ferhunde Atay. "Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray pyrolysis technique". *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, 2009, pp.5249–5254.
- [4] Dongmin An, Yan Li, Xiaoxue Lian, Yunling Zou, and Guozhi Deng. "Synthesis of porous ZnO structure for gas sensor and photocatalytic applications". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* Vol. 447, 2014, pp. 81–87.
- [5] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor" *IOPscience, Rep. Prog. Phys.* Vol. 72, 2009, p 29.
- [6] Zhong Lin Wang. "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications". *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004, pp R829–R831.
- [7] Davood Raoufi. "Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method". *Renewable Energy* Vol. 50, 2013, pp. 932-937.
- [8] Guillén Santiago, Alejandro. "Obtención de películas delgadas de ZnO:F mediante la técnica de rocío químico a partir de (Zn(C5H7O2)2)" *DIE-SEES, CINVESTAV-IPN. México, D.F.* 2002.
- [9] Li Yan and Liu Chuan-sheng. "Hydro/solvo-thermal synthesis of ZnO crystallite with particular morphology". *Science Press. Transactions of nanoferrous metals society of China.* Vol. 19, 2009, pp. 399-403.
- [10] O. Oprea, E. Andronescu, B. S. Vasile, G. Voicu, and C. Covaliu. "Synthesis and characterization of ZnO nanopowder by non-basic route". *Digest Journal of nanomaterials and biostructures.* Vol. 6, No. 3, July-September 2011, pp. 1393-1401.
- [11] I Akyuz, S Kose, F Atay, and V Bilgin. "The optical, structural and morphological properties of ultrasonically sprayed ZnO:Mn films". *Institute Of Physics Publishing. Semicond. Sci. Technol.* Vol. 21, 2006, pp. 1620–1626.
- [12] Preetam Singh, Ashvani Kumar, Deepak, and Davinder Kaur. "Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis". *Journal of Crystal Growth*, Vol. 306, 2007, pp. 303–310.
- [13] Sajjad Amir Khanlou, Mostafa Ketabchi, and Nader Parvin. "Nanocrystalline/nanoparticle ZnO synthesized by high energy ball milling process". *Materials Letters* Vol. 86, 2012, pp. 122- 124.
- [14] Asieh Sadat Kazemi, Reza Afzalzadeh, and Mohamadreza Abadyan. "ZnO Nanoparticles as Ethanol Gas Sensors and the Effective Parameters on Their Performance". *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol. 29(5), 2013, pp. 393-400.
- [15] ChangChun Chen, Ping Liu, and ChunHua Lu. "Synthesis and characterization of nano-size ZnO powders by direct precipitation method". *Chemical Engineering Journal*, Vol. 144, 2006, pp. 509-513.
- [16] R. Herrera-Rivera, A. Maldonado, and M. de la L. Olvera. "Morphological and Structural Properties of ZnO Powders". *IEEE Catalog Number CFP13827-ART*, 2013, pp. 395-397.
- [17] Faying Fan, Yongjun Feng, Shouli Bai, Junting Feng, Aifan Chen, and Dianqing Li. "Synthesis and gas sensing properties to NO₂ of ZnO nanoparticles". *Sensors and Actuators B*, Vol. 185, 2013, pp. 377– 382.

Synthesis and Characterization of ZnO Powders by Homogeneous Precipitation from Different Precursors

A. M. Pineda, R. Herrera-Rivera
Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología
CINVESTAV-IPN
México, D.F.
anamaria.pineda.reyes@gmail.com

M. de la L. Olvera
Departamento de Ingeniería Eléctrica-SEES
CINVESTAV-IPN
México, D.F.
molvera@cinvestav.mx

Abstract—This experimental work reports the results obtained on the effect of two different zinc precursors (zinc nitrate and zinc acetate), using sodium hydroxide as precipitant agent and different parameters on the synthesis of zinc oxide powders, applying the Taguchi method. The zinc oxide powders were synthesized by the homogeneous precipitation technique. All the resultant precipitates in the process were dried and calcined to produce zinc oxide powders. The powders were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The characterization results revealed a hexagonal wurtzite structure with an average particular size of 34.4 to 53.5 nanometers. All the synthesized particles presented different sizes with an irregular geometry.

Keywords—Zinc Oxide; homogeneous precipitation; X-ray diffraction.

I. INTRODUCTION

One of the most important semiconductor oxides that exhibit interesting optoelectronic properties is the zinc oxide (ZnO). Among the main characteristics can be listed the following: n-type conductivity, a direct and wide band gap (3.4 eV), large free exciton binding energy (~60 meV), strong luminescence and sensitivity of surface conductivity to the presence of adsorbed gases, large piezoelectric constants, high thermal conductivity and infrared reflectance, easy chemical etching, a wide range resistivity (10^{-4} to 10^{12} Ω cm), moderate carrier mobility, and high optical transparency in the visible region at room temperature, among others [1-3].

ZnO can be prepared in powders, films and bulk form. In recent years, ZnO in thin film form, has received considerable attention due to its diverse applications in industrial and microelectronics applications [4-6]. Among the main applications we can mention the following: short-wavelength light-emitting devices, such as blue-ultraviolet and white [7,8], solar cells, gas sensors [9,10], UV detectors, piezoelectric transducers, surface acoustic wave devices and thermoelectric devices [1,4], electro- and photoluminescent materials [10], windows layers in solar cells, field emitters, ultraviolet laser emission, photodetectors, bio-sensors [3], blue/UV light emitting diodes, lasers, transparent thin film transistors, high electron mobility transistors, electronic nanostructures, etc. [4].

Additionally, nowadays ZnO is being used in other fields [3], like antibacterial treatment, powerful sun protector [11], catalyst, and additive in many industrial products [9].

On the other hand, ZnO in nanopowders form, can be used in many applications, which in principle enables optoelectronic applications, as mentioned above, mainly by its properties that distinguish it from other semiconductors oxides [12]. Some authors has investigated that as result of reaction of various precursors and their conditions, ZnO can be obtained in a one shape or another, which can influence considerable in the particle size and the resulting phase [13,14].

ZnO nanostructures have also attracted the attention because they can be obtained in different geometries, allowing different potential applications, such as short-wavelength nanolasers, field-effect transistors, ultrasensitive nanosized gas sensors, nanoresonators, transducers, actuators, nanocantilevers, field emitters, and also for developing new generation nanodevices with high performance [7]. Therefore, many publications have turned up lately reporting diverse nanostructures processed from different techniques, such as nanowires, nanorods, nanobelts, nanosprings, nanotubes, nanodonuts, nanopropellers [7,15]. The growth of ZnO in powder form can be prepared from different techniques, such as sol-gel, microwave irradiation [9], electron beam evaporation technique, chemical spray pyrolysis technique, RF thermal plasma evaporation, precipitation methods [5], soft chemical method, solvothermal processes, homogeneous precipitation method, etc. [16]. Among these methods, homogenous precipitation has many advantages over other methods, since it is direct, simple, and economic [5,11].

Many reports can be found in the literature stating that the ZnO powders morphology can be controlled by modifying different experimental variables. For example, Gültekin, Alaf & Akbulut [5] reported ZnO powders, processed by chemical precipitation, with a grain size of 26 nm, when he used a surfactant in the process. Other authors have reported particle sizes in 9-250 nm range [17]. We are interested in obtaining ZnO powders with a minimum particle size with a reduced distribution, by using the homogeneous precipitation technique. In this respect, we initially selected an experimental setup considering 8 variables for the synthesis process at 2 values for one variable and 3 values for the rest of the variables. In this respect, we initially selected an experimental

setup considering 8 variables for the synthesis process at 2 values for one variable and 3 values for the rest of the variables. In this context, we used the experimental design based on the L_{18} ($2^1 \times 3^7$) orthogonal array proposed by Taguchi's method, consisting of 18 experiments, where all the experimental variables and their values, are taken into account. The variables were defined because these influence in the particle size and Taguchi's method allow to analyzing with a small number of experiments because it is a factorial experimental design that reduces the number of experimental combinations, reducing the number of experiments on a practical number and it is in our interest to find the optimal levels and to analyze the effect of the parameters on the particle size.

Once performed the experiments, we define the response to be studied and then the trend is analyzed as a function of the assigned values. From this, the magnitude of importance of each variable and its influence level is determined. A list of the variables considered and their assigned values (levels) are given in Table I.

Since 18 experiments is a large number to be analyzed in this work, we are only reporting the results corresponding to one precipitant, sodium hydroxide. Hence, our experimental setup is reduced to 6 trials. The effect of the selected variables on the structural and morphological properties is analyzed in this report.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

A. Zinc oxide powder synthesis

The ZnO powders were synthesized by the homogeneous precipitation method by using Zinc acetate [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] or zinc nitrate [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] as Zn precursors. The synthesis process consisted of preparing starting solutions containing the Zn precursor, deionized water and sodium hydroxide (NaOH). The preparation method was the following: firstly, the Zn precursors were separately dissolved in deionized water at three different molar concentrations, namely, 0.05, 0.2 and 0.5 M. Secondly, sodium hydroxide (NaOH) was separately dissolved in three different solvents (water, methanol, and ethanol). Considering the reaction stoichiometry between the salt and the precipitate of the balanced equation, two moles are required of NaOH to react with one mole of $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, therefore the molar concentration of the precipitate was obtained (S1= 0.063, S2= 0.30, S3= 0.90, S4= 0.09, S5= 0.25, and S6= 0.75 M.), however it requires an excess of OH^- to allow supersaturation in the reaction point (Table I). All the synthesis conditions used are reported in Table II.

Once prepared the above solutions, they were combined according the data given in Table II. All the solutions were prepared mixing 60 ml of the zinc salt solution with 100 ml of the NaOH solution, the last was slowly added to keep the temperature work. After stirring, the resultant precipitate is centrifuged and washed with methanol for 3 times.

The past obtained was calcined at 400°C for 2 h. The synthesis process is graphically shown in the Fig. 1.

B. Zinc oxide powder characterization

The ZnO powders phase was identified by X-ray diffraction (XRD) using the Cu- α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) in a diffractometer system (PANalytical, model XPERT-PRO). The spectra were taken in the 2θ mode, in the 20 to 80° range, with a 0.02°/min scan increment. The morphology of the ZnO powders was determined by scanning electron microscopy (SEM), in a scanning electron microscopy equipped with energy dispersive spectrometer (EDS) mode, AURIGA microscope.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Structural characterization

All samples were processed by X-ray, namely, uncalcined and calcined at 400°C for 2 h. Fig. 2 shows the X-ray diffraction patterns of all uncalcined and calcined samples processed at different conditions (see Table I). As can be observed from this figure, all spectra present similar characteristics. All the peaks, (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) and (202), fit well to the hexagonal wurtzite structure, according to the JCPDS 01-076-0704 card [18].

Table I. Synthesis parameters of L_{18} ($2^1 \times 3^7$) orthogonal array.

Factor	Level		
	1	2	3
Precursor type	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	-
Agent precipitating type	NaOH	$(NH_4)_2CO_3$	NH_4OH
Zn molar concentration	0.05	0.2	0.5
Excess OH^- (%)	5	25	50
Solvent type	DI- H_2O	CH_3-OH	CH_3-CH_2-OH
Solution temperature (°C)	30	50	70
Stirring rate (rpm)	300	500	1000
Stirring time (min)	30	60	120

Table II. Synthesis parameters according to the experimental array.

ID Sample	Zn precursor		Excess OH^- (%)	Solvent	Temperature (°C)	Speed (rpm)	Time (h)
	Type	Molarity (mol/L)					
S1	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	0.05	5	H_2O	30	300	0.5
S2	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	0.2	25	CH_3-OH	50	500	1
S3	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	0.5	50	CH_3-CH_2-OH	70	1000	2
S4	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.05	50	CH_3-CH_2-OH	50	500	0.5
S5	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.2	5	CH_3-OH	70	1000	1
S6	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.5	25	H_2O	30	300	2

The (101) peak, presented at $2\theta \sim 36.15^\circ$ is the preferential orientation in all the spectra. It is worthy to note that the two peaks presented at low angle in all the spectra (~ 21 and 23°) correspond to the plastic covering the powders during the X-Rays analysis. Non extra peaks, corresponding to another Zn phase were observed, that means that, all the Zn^{2+} ions contained in the starting solutions were properly decomposed to form the ZnO phase and the absence of extra peaks also

indicates that the ZnO samples produced with both precursors were of good quality.

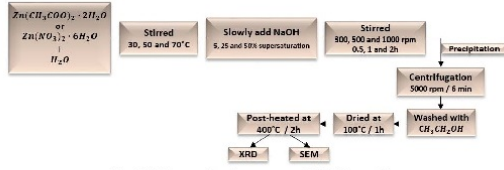


Fig. 1. The synthesis process of ZnO powders.

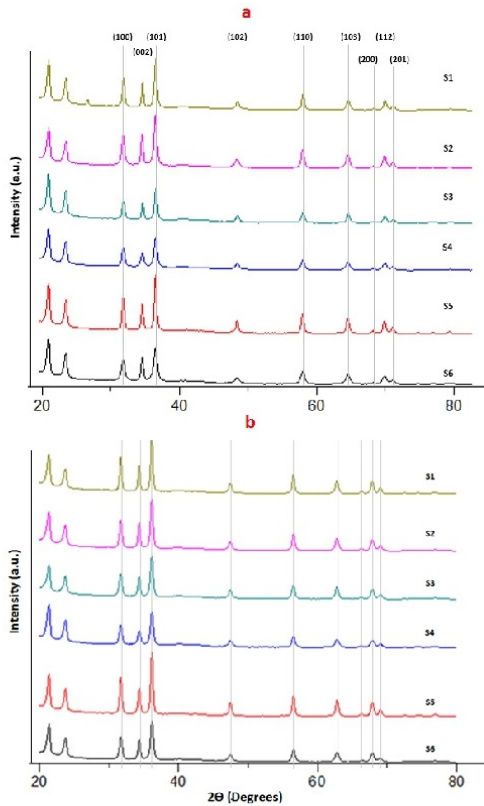


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) uncalcined, (b) calcined ZnO powders, synthesized from different starting solutions.

In Fig. 2a, the difference among the intensity magnitudes presented in the same peak, but different spectrum, are consequence of the analyzed powder quantity that was different in all samples.

The width of the diffraction peaks indicates that the synthesized ZnO powder present a nano-regime [2].

The average crystallite sizes, D were calculated by using Scherrer's equation:

Where K is Scherrer's constant, 0.9 , λ is the X-ray wavelength used, $Cu-k\alpha \sim 0.5406$ nm; β is the full width at half maximum (FWHM); θ is the Bragg diffraction angle in radians. Table III shows the average crystallite sizes for all synthesized samples. The crystallite size varied from 34.4 to 53.5 nm. We can conclude that the Zn precursor type does not influence the crystal size. Whereas the excess OH⁻ and the solvent could be the main variables affecting the crystallite size magnitudes. These results were confirmed in the analysis of linear graphs by Taguchi method (Fig. 3).

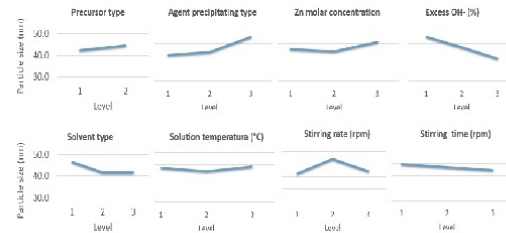


Fig. 3. Graphical analysis by Taguchi's method.

Table IV shows the Miller's indices, standard angles and the corresponding angles of every peak presented in the spectra of all samples calcined. The last column represents the relative ratio of the angle shift, corresponding to the same Miller's index in the different spectra, taking as reference the standard [18]. This shift is associated to the lattice constants (a, and c) variation, either stretching or compression, which is dependent on the solution conditions.

B. Scanning electron microscopy analysis

Figs. 4 and 5 show the SEM images of the six samples analyzed. From these, it can be observed that all processing conditions lead to samples with different particle size with an irregular geometry.

Additionally, all the synthesized samples showed different agglomeration level of particles. Fig. 4 shows the morphology of samples synthesized from Zn acetate (S1, S2, S3) with different molar concentrations, temperatures of synthesis, and solvents (see Table II), according to the experimental array proposed by the L_{18} Taguchi method. In this series of SEM images can be observed that, as the temperature and the molar concentration of the solutions increases the particle size is reduced, and the particles agglomeration increases. Nevertheless, as the solvents used are different in the three samples, this conclusion should be taken with reserve. In the same way, the SEM micrographs showed in the Fig. 5, corresponding to the Zn nitrate (S4, S5, S6), show a particle size decreasing with the molar concentration, whereas the solutions temperature lead to a contrary behavior, giving rise to a slight particle size decreasing. The average particle sizes

of all the samples analyzed were calculated in the Image J 1.42 software and they are reported in the Table V.

Comparing both series of images, it can be deduced that, the effect of the solvent on the particle size is not evident. However, the Zn precursor type influence the particle size, since, in general, powders processed by Zn acetate present a higher particle size, and it is more evident for the lowest solution temperature used.

Table III. Results average crystallite size D .

ID Sample	D (nm)
S1	53.5
S2	46.0
S3	39.6
S4	34.4
S5	49.2
S6	37.1

From the particle size magnitudes presented in some of the powders, they can be considered or named as "nanopowders", having numerous applications in the industry, including the microelectronics.

Table IV. Position of the peaks presented in the XRD diffraction patterns, and the respective Miller indices, for calcined ZnO samples

h	k	l	Standard	S1	S2	S3	S4	S5	S6	2 θ -Fr
(1	0	0)	31.779	31.671	31.691	31.671	31.681	31.689	31.699	0.089
(0	0	2)	34.430	34.313	34.327	34.334	34.325	34.340	34.344	0.092
(1	0	1)	36.265	36.147	36.163	36.155	36.166	36.168	36.175	0.078
(1	0	2)	47.554	47.443	47.454	47.458	47.462	47.461	47.473	0.063
(1	1	0)	56.615	56.513	56.532	56.513	56.522	56.530	56.551	0.067
(1	0	3)	62.876	62.770	62.782	62.782	62.783	62.798	62.813	0.069
(1	1	2)	67.971	67.868	67.884	67.886	67.888	67.894	67.913	0.066
(2	0	1)	69.112	69.012	69.026	69.015	69.034	69.035	69.060	0.070

2 θ -Fr= Relative ratio of the angle shift.

C. Energy Dispersive Spectrometer analysis

Fig. 6 shows a typical EDS spectrum of the ZnO powders. The spectrum presented in this figure correspond to the sample S3, nevertheless all samples presented similar results. From this study it is confirmed the ZnO phase, since no other element was detected within the equipment detection limit. The obtained elemental composition in weight was Zn 75.8 wt % and O 24.2 wt %, whereas the stoichiometry was 43.4:56.6 in at %. We believe that, the excess of oxygen in our compound is consequence of the supersaturation of OH⁻ ions in the starting solution, since a pH around 14 was measured in this sample. Small traces of carbon, coming from the tape used for measurements, were also detected in all the spectra.

The EDS spectra corroborated that only Zn and O are contained in the synthesized powders. The SEM images evidenced both a clear trend of the particle size with the molar concentration of the starting solutions, irrespective of the Zn precursor, and a higher particle size in the case of powders obtained by using Zn acetate. A clear effect of the solvent type and the solution temperature was not observed.

The particles sizes, estimated directly from the SEM images, varied from 39.7 nm for the sample S6 to 160.5 for sample S1. From these results one can consider that the processed material present a nanostructured morphology, hence they can be used for different applications in several technological areas.

Table V. Results average crystallite size D .

Sample code	D (nm)
S1	160.5
S2	60.9
S3	43.6
S4	52.3
S5	52.7
S6	39.7

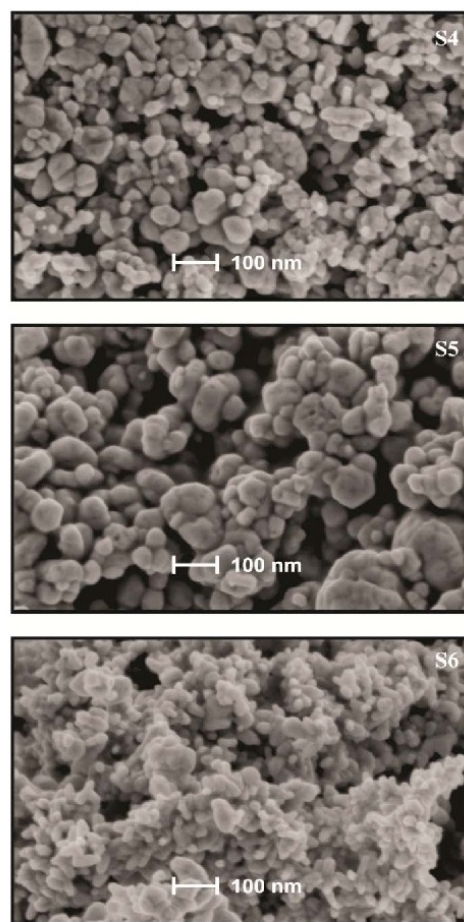


Fig. 4. SEM images of ZnO powders synthesized from zinc acetate at different preparation conditions.

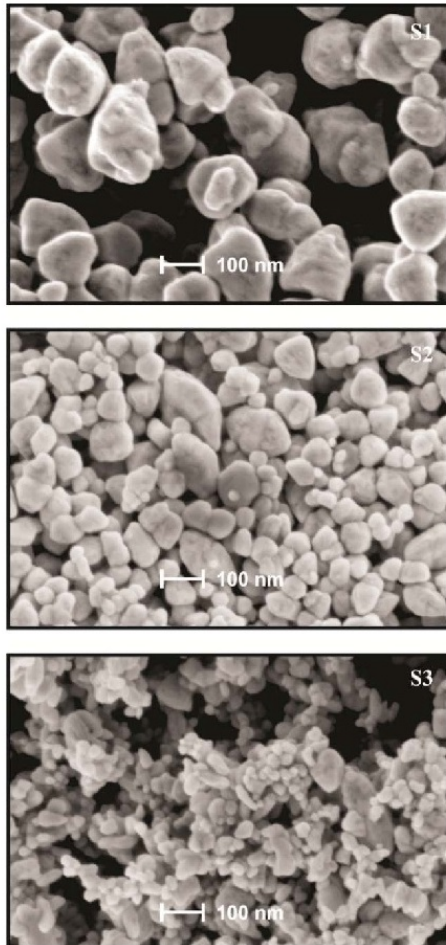


Fig. 5. SEM images of ZnO powders synthesized from zinc nitrate at different preparation conditions.

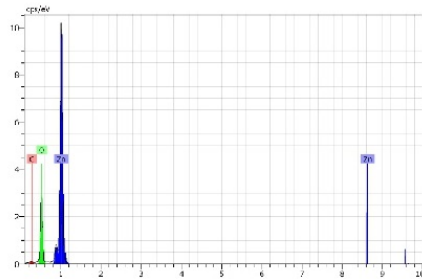


Fig. 6. Typical EDS spectrum.

IV. CONCLUSIONS

We have presented results of ZnO powders obtained by the homogeneous precipitation method, which is considered a direct, simple and economical method.

From the XRD patterns it was confirmed that ZnO powders exhibited a preferential growth along the (101) planes. The particles sizes oscillated from 34.4 to 53.5 nm, which were calculated from Scherrer's formula.

ACKNOWLEDGMENTS

The technical support received from J. Romero (SEM analysis) from the Advanced Laboratory of Electron Nanoscopy from CINVESTAV, M.A. Luna-Arias (technical support), and A. Tavira-Fuentes (X-ray characterization) is acknowledged. This work was supported by CONACyT through the project number: 155996.

REFERENCES

- [1] C. Y. Tsaya, K. S. Fana, S. H. Chena, & S.H. Tsaib, "Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 495, pp. 126-130, February 2010.
- [2] G. Swati, S. Mishra, D. Yadav, R. K. Sharma, D. Dwivedi, N. Vijayan, J. S. Tawale, V. Shanker, & D. Haranath, "High yield synthesis and characterization of aqueous stable zinc oxide nanocrystals using various precursors", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 571, pp. 1-5, March 2013.
- [3] Z. Raza, M. Shoeb, M. Zulfequar, M. Shahid, "Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol-Gel Method", *Materials Sciences and Applications*, vol. 2, pp. 340-345, March 2011.
- [4] L. J. Brillson, & Y. Lu, "ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts", *Journal of Applied Physics*, vol. 109, 121301 (33 pp), June 2011.
- [5] D. Gültekin, M. Alaf & H. Akbulut, "Synthesis and Characterization of ZnO Nanopowders and ZnO-CNT Nanocomposites Prepared by Chemical Precipitation Route", *Proceedings of the 2nd International Congress APMAS2012*, pp. 26-29, April 2012.
- [6] M. Izaki & T. Omi, "Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68(17), pp. 2439-2440, April 1996.
- [7] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *Journal of Applied Physics*, vol. 98, 041301 (102pp), August 2005.
- [8] S. Larcheria, C. Armellinia, F. Rocca, A. Kuzmin, R. Kalendarov, G. Dalbac, R. Graziolac, J. Puransc, D. Pailharey, F. Jandard, "X-ray studies on optical and structural properties of ZnO nanostructured thin films", *Superlattices and Microstructures*, vol. 39, pp. 267-274, 2006.
- [9] N. F. Hamedani & F. Farzaneh, "Synthesis of ZnO Nanocrystals with Hexagonal (Wurtzite) Structure in Water Using Microwave Irradiation", *Journal of Sciences*, vol. 17(3), pp. 231-234, 2006.
- [9] A. Khorsand, W. H. Abd, M. Darroudi, & R. Yousefi, "Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media", *Materials Letters*, vol. 65, pp. 70-73, 2011.

- [10] A. Petrova, W. Hintz, & J. Tomas, "Investigation of the Precipitation of Barium Sulfate Nanoparticles", *Chem. Eng. Technol.*, vol. 31(4), 604–608, January 2008.
- [11] A. Janotti, & C. G. Van de Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a Semiconductor", *Rep. Prog. Phys.*, vol. 72, 126501 (29pp), October 2009.
- [12] B. P. Lim, J. Wang, S. C. Ng, C. H. Chew, C.H. & L. M. Gan, "A Bicontinuous Microemulsion Route to Zinc Oxide Powder", *Ceramics International*, vol. 24, pp. 205-209, 1998.
- [13] E. Tang, B. Tian, E. Zheng, C. Fu, & G. Cheng, "Preparation of Zinc Oxide Nanoparticle via Uniform Precipitation Method and Its Surface Modification by Methacryloxypropyltrimethoxysilane", *Chem. Eng. Comm.*, vol. 195, pp. 479–491, 2008.
- [14] R. Saravana, K. R. Sathyamoorthya, P. Matheswarana, P. Sudhagarb, & Y. Soo, "Growth of novel ZnO nanostructures by soft chemical routes", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 506, pp. 351–355, 2010.
- [15] M. I. Khalil, M. M. Al, A. M. Al & J. P. Labis, "Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of a curcumin zinc complex", *Arabian Journal of Chemistry*, DOI:10.1016/j.arabjc.2013.10.025, October 2013.
- [16] Y.S. Kim, W.P. Tai, & S.J. Shu, "Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel process", *Thin Solid Films*, vol. 491, pp. 153, 2005.
- [17] H. Schulz, & K.H. Thiemann, "Structure parameters and polarity of the wurtzite type compounds SiC-2H and ZnO", *Solid State Commun.*, vol. 32, pp. 783–785, June 1979.