

Efecto de los rayos gamma en la fabricación de sensores de Gas Natural (GN) y Gas Licuado de Petróleo (GLP) con ZnO nanoestructurado

Alcides López^{1,2,*}, Robert Paria¹, José Solís^{1,2}

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

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

Resumen

Se presenta el efecto de la radiación gamma de suspensiones coloidales de ZnO, preparados a partir de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y alcohol etílico, además de una variante a partir de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaHO y alcohol propílico, estos coloides fueron irradiados con rayos gamma a 30, 50, 75 y 100 kGy y luego caracterizados por Microscopía Electrónica de Transmisión y Espectroscopía UV-Vis. Se fabricaron también películas de ZnO por spray-pirólisis a partir de los coloides irradiados, los que se caracterizaron por difracción de rayos X. Para evaluar las propiedades eléctricas se fabricaron películas de ZnO sobre sustratos de alúmina impreso con electrodos de oro, sistema que sirvió como sensor de gas. El estudio de la dependencia de la conductividad con la temperatura en presencia de aire y un gas, revela que la conductividad eléctrica de los sensores varía en función de su fase cristalina, temperatura de operación y la dosis a la cual han sido irradiados los coloides. Cuando los sensores fueron expuestos a Gas Natural y Gas Licuado de Petróleo se obtuvieron patrones de respuesta típicas de sensores semiconductores tipo n y tipo p.

Palabras clave: Oxido de zinc, Coloide, Nanopartícula, Radiación gamma, Sensor de gas

Abstract

We present the gamma radiation effect on a ZnO colloidal suspension prepared from $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and ethyl alcohol, and in a second preparation from $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaHO and propyl alcohol. These colloids were irradiated with gamma rays at 30, 50, 75 and 100 kGy. These irradiated colloids were characterized by Transmission Electron Microscopy and UV-Vis spectroscopy. Also were prepared ZnO films by spray-pyrolysis from irradiated colloids, these films were characterized by X-ray diffraction. To evaluate the electrical properties of ZnO films, these films were prepared on alumina substrates with gold electrodes printed and the system was used as gas sensor. The study of the dependence of the conductivity with the temperature of the air and a gas, shows that the electrical conductivity of the sensors varies depending on the crystalline phase, operating temperature and gamma radiation dose. Typical response patterns of n-type and p-type semiconductor sensors have been found when the sensors were exposed to Natural Gas and Liquefied Oil Gas.

Keywords: Zinc oxide, Colloid, Nanoparticle, Gamma radiation, Gas sensor

1. Introducción

El creciente uso de combustibles baratos como el Gas Licuado de Petróleo (GLP) y el Gas Natural (GN) requieren de una detección rápida y selectiva de fugas para prevenir explosiones accidentales, esta detección puede basarse en el cambio de alguna propiedad física o química del material sensible ante la presencia de dichos gases. El término “sensor de gas de estado sólido” incluye a los materiales catalíticos, sólidos

electrolíticos, metálicos, dieléctricos, semiconductores clásicos y también a diferentes tipos de membranas orgánicas [1]. Los sensores semiconductores de gas [1-4] se basan en la reacción reversible entre el gas de la atmósfera y el semiconductor, cuyo efecto es el cambio de conductividad. El SnO_2 es el material típicamente utilizado en este tipo de sensores, sin embargo también hay otros

* Correspondencia autor: alopez@ipen.gob.pe

semiconductores como el WO_3 , ZnO , Fe_2O_3 , In_2O_3 , etc.

Las múltiples aplicaciones hacen del ZnO un material tecnológicamente importante; es usado en dispositivos de ondas acústicas superficiales, sensores de gas, conductores transparentes, absorbentes de la radiación UV en cremas bronceadoras y recientemente en celdas solares sensibilizadas con colorantes [5-9]. Una variedad de técnicas han sido usadas para la fabricación de películas delgadas de ZnO , tales como “sputtering” [10], spray-pirólisis [11], ablación láser [12], sol-gel [13], etc. Las propiedades del ZnO dependen mucho de la técnica y parámetros de fabricación. Para preparar un coloide de óxido de zinc se puede variar parámetros como: pH de la reacción, estabilidad de los reactivos, concentración, temperatura, etc. El proceso de preparación de coloides de partículas nanocristalinas de ZnO se conoce muy bien y existe mucho trabajo sobre este tema; sin embargo, hay escasa información sobre lo que ocurre cuando se irradia estos coloides con radiación gamma. Este trabajo se centró en el estudio de la influencia de la radiación gamma sobre las propiedades del ZnO . Para caracterizar la morfología y tamaño de las nanopartículas de ZnO en el coloide se hizo uso de la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y para medir la absorbancia de los coloides de ZnO se hizo uso de un espectrómetro UV-Vis. Se fabricaron películas de ZnO por spray-pirólisis a partir de los coloides sin irradiar e irradiados, las que fueron caracterizadas por TEM, UV-Vis. y difracción de rayos X. Finalmente, las películas de ZnO se probaron como sensores de GN y GLP.

2. Experimental

A una temperatura de 0°C se preparó el sol en alcohol propílico añadiendo 50 ml de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 14M a 50 ml de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1M, para el rociado pirolítico la temperatura estuvo entre 150 y 200°C , la presión del aire del nebulizador fue de 20 PSI. Luego se procedió a sinterizar el recubrimiento delgado a 600°C durante 1 h, los sustratos utilizados fueron vidrio, alúmina y alúmina con electrodos de Au, se utilizó un irradiador de investigación Gammacell 220 Excel de MDS Nordion con fuente de ^{60}Co y fotones de 1.17 MeV, las dosis empleadas

fueron 30, 50, 75 y 100 kGy. Las caracterizaciones se hicieron por Microscopía Electrónica de transmisión (TEM) usando un STEM Philips 400, un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) Hitachi S-500, un difractómetro de rayos X (XRD) Rigaku MiniFlex II en configuración Bragg-Brentano 2 Theta con fuente de $\text{CuK}\alpha$ (1.5405 Å) y base de datos del International Center Diffraction Data (ICDD).

Para los estudios como sensor de gas se diseñó y construyó un sistema automatizado usando una tarjeta de adquisición de datos de National Instruments modelo PCI-6023E y el programa Labview.

El sistema consta de una cámara de pruebas (de 1.5 L) de acero inoxidable donde se pueden evaluar hasta 4 sensores simultáneamente, allí los sensores de gas se expusieron a GLP o GN a una concentración similar a una situación de riesgo en forma controlada usando un mezclador de gases marca Signal, serie 850 de dos canales de entrada, un canal para aire comprimido y otro canal para el gas a evaluar (GLP o GN).

3. Resultados y discusiones

El coloide de ZnO fue sometido con radiación gamma con dosis de 15, 30, 50 y 100kGy. Con un espectrómetro UV-Vis se midió la absorbancia de los coloides de ZnO . En la Figura 1, se presenta la absorbancia del primer coloide y se observa que los picos de absorción están a una misma longitud de onda y las alturas de estos picos disminuyen a medida que aumenta la dosis de radiación, debido a que la concentración del ZnO disminuye; en la Figura 2, se presenta la absorbancia del segundo coloide y se observa el mismo fenómeno pero con menor altura para los picos, en el mismo gráfico, a 100kGy aparece un pico de absorción en 270nm evidenciando la aparición de nuevas especies cuando estas son influenciadas por la radiación gamma.

Se ha obtenido películas delgadas de ZnO sobre sustratos de alúmina. En la Figura 3, se muestran los difractogramas de rayos X de las películas de ZnO a diferentes dosis. Los picos que están marcados con el signo más de color azul, pertenecen a los picos característicos de la Alúmina (Al_2O_3) y los picos marcados con el signo más de color

negro, pertenecen al ZnO. Además se puede observar que los picos se ensanchan demostrando que los cristales disminuyen su tamaño hasta el orden nanométrico. Los cambios de estructura a medida que se incrementa la dosis no son resueltos.

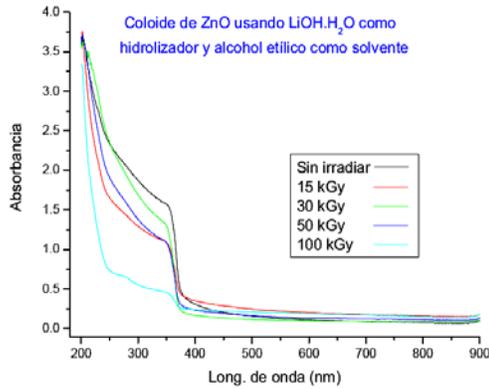


Figura 1. Absorbancia del Coloide de ZnO preparado con LiOH.H₂O.

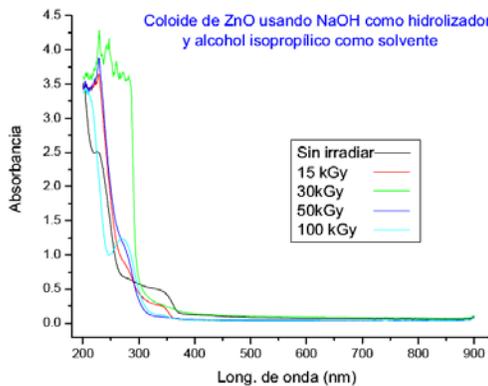


Figura 2. Absorbancia del Coloide de ZnO. Preparado con NaOH.

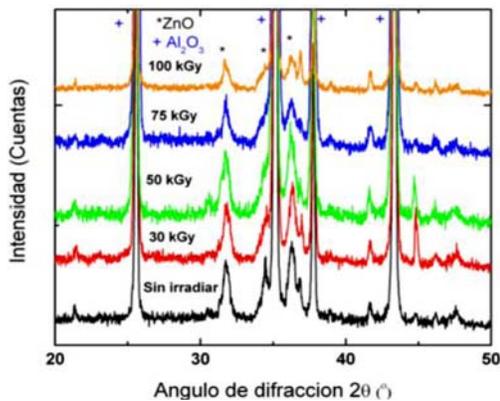


Figura 3. Patrones de Difracción de Rayos-X de las películas de ZnO aplicando rayos gamma.

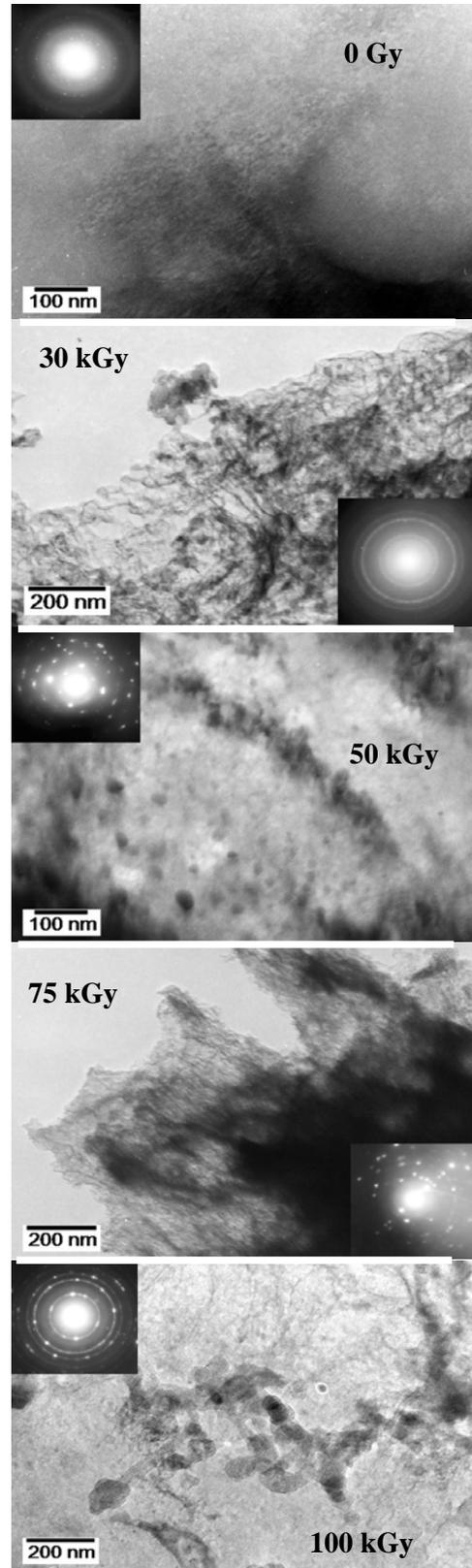


Figura 4. Micrografías TEM de las nanopartículas de ZnO sin irradiar e irradiados a 30, 50, 75 y 100 kGy, respectivamente.

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

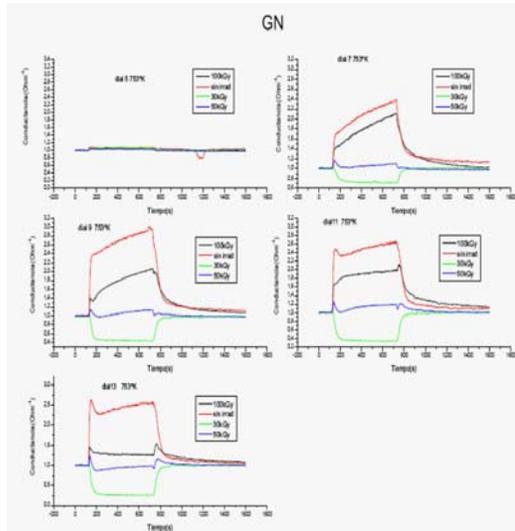


Figura 5. Conductancia de las películas de ZnO en función de la concentración de GN.

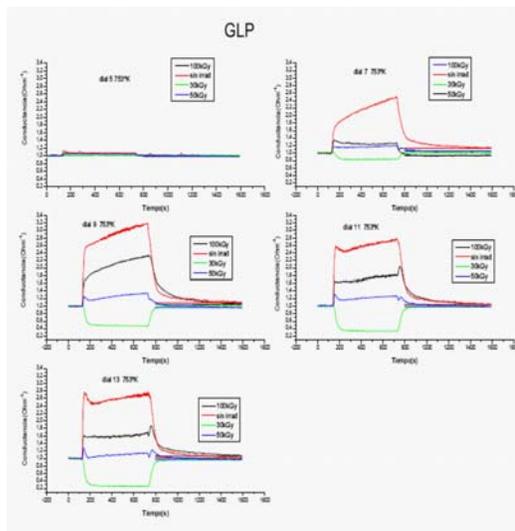


Figura 6. Conductancia de las películas de ZnO en función de la concentración del GLP.

En las Figuras 5 y 6 se muestran la variación de la conductancia de las películas fabricadas a partir de los coloides con y sin irradiación a medida que aumenta la concentración de GN y GLP, respectivamente. La tendencia de

todas las películas es hacia un comportamiento típico de los semiconductores tipo n; sin embargo, la película de 30 kGy se comporta como un semiconductor tipo p. La película de ZnO producido a partir de un coloide sin irradiar tiene mayor sensibilidad al Gas Natural (GN) y Gas Licuado de Petróleo (GLP). En las dos figuras se observa que todas las películas de ZnO son más sensibles al GLP.

4. Conclusiones

Se ha obtenido satisfactoriamente coloides de ZnO mediante la aplicación de diferentes dosis de radiación gamma, obteniéndose películas delgadas de ZnO usando la técnica de spray-pirólisis.

La conductancia de las películas delgadas de ZnO fue óptima a una temperatura de trabajo de 753K y fueron mejorando al incrementarse la concentración del GN y GLP.

Uno de los hallazgos importantes ocurrió con las películas de ZnO producidas a partir del sol irradiado a 30 kGy, se encontró que su comportamiento correspondía al de un semiconductor tipo p, mientras que en los casos anteriores correspondían a un semiconductor tipo n, resultado que a la fecha no ha sido reportado en publicaciones internacionales o nacionales.

5. Agradecimientos

Al CONCYTEC por subvencionar el proyecto PROCYT 229-2008, a todas las personas que hicieron posible la realización de este trabajo. Al Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por facilitarnos sus instalaciones para la realización experimental de este trabajo.

6. Referencias

- [1]. Madou MJ, Morrison R. Chemical sensing with solid states devices. San Diego: Academic Press, Inc.; 1989.
- [2]. Kocache R. Gas Sensor. Sensor Review. 1994; 14(1):8-12.
- [3]. Sberveglieri G, editor. Gas sensor. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher; 1992.
- [4]. Morrison SR. Semiconductor gas sensor. Sensor and Actuators. 1982; 2:329-341.

- [5]. Ambia MG, Islam MN, Obaidul Hakim M. J. Mater. Sci. 1992; 27:5169.
- [6]. Roth AP, Williams DF. J. Appl. Phys. 1981; 52:6685.
- [7]. Major S, Kumar S, Bhatnagar M, Chopra KL. Appl. Phys. Lett. 1986; 49:394.
- [8]. Jin ZC, Hamberg I, Granqvist CG. J. Appl. Phys. 1988; 64:5117.
- [9]. Boyle DS, Govender K, O'Brien P. Thin Solid Films. 2003; 431–432:483.
- [10]. Sernelius BE, Berggren KF, Jin ZC, Hamberg I, Granqvist CG. Phys. Rev. B. 1988; 37:10244.
- [11]. Studenikin SA, Golego N, Cocivera M. J. Appl. Phys. 1998; 84:2287.
- [12]. Wu XL, Siu GG, Fu CL, Ong HC. Appl. Phys. Lett. 2001; 78:2285.
- [13]. Fujihara S, Suzuki A, Kimura T. J. Appl. Phys. 2003; 94:2411.