

Sensor de alta sensibilidad para gas H₂S construido con película delgada de SnO₂/CuO nanoestructurado

Mariana Poiasina¹, Cristian Arrieta², Claudio Gillari², Marcelo Cabezas¹, Norberto Boggio³, Claudia Bojorge¹

¹ DEMAPE, UNIDEF (CITEDEF-CONICET) Villa Martelli, Bs.As. Argentina

² DEA-Microelectrónica (CITEDEF-MINDEF) Villa Martelli, Bs.As. Argentina

³ Dpto.de Micro y Nanotecnología INN (CAC-CONICET) San Martín, Bs.As. Argentina

Mariana Poiasina: mpoiasina@citedef.gob.ar

Resumen. En este trabajo se presentan los avances alcanzados en el desarrollo de un sensor para la detección de bajas concentraciones de gas sulfhídrico (H₂S) en aire. Para ello, se sintetizó dióxido de estaño (SnO₂) nanocristalino dopado con óxido de cobre (CuO), en forma de película delgada integrada a un microcalefactor. Este tipo de sensores basados en un material semiconductor como el SnO₂, varían su resistencia eléctrica cuando están expuestos a gases específicos. Además de detectar H₂S, si se modifica el dopante el SnO₂ puede utilizarse para detectar otros gases combustibles, tóxicos y/o contaminantes, como por ejemplo H₂, CO y compuestos orgánicos volátiles, por lo que estos desarrollos tienen importantes aplicaciones militares y duales.

Palabras claves: Sensor de gas, H₂S, SnO₂:CuO, nanocristalino.

1 Introducción

El dióxido de estaño (SnO₂) dopado con óxido de cobre (CuO) en forma nanocristalina es un material con gran potencial para la detección de gases tóxicos y/o explosivos, en particular para el sulfuro de hidrógeno (H₂S) [1][2].

El H₂S es un gas altamente tóxico que se produce naturalmente por la descomposición de la materia orgánica. En industrias como la petrolera, la del pescado, producción de biogás y tratamiento de aguas residuales, donde existe el riesgo de exposición a concentraciones peligrosas de este gas, los dispositivos de monitoreo y control son de suma importancia para garantizar la seguridad del personal. Los organismos de regulación y control nacionales e internacionales, recomiendan como límites de exposición entre (10-15) ppm de H₂S (g) en aire [3-5].

La utilización de materiales nanocristalinos para la construcción del sensor, juega un papel importante en la sensibilidad y la performance del mismo. La alta sensibilidad de este material se atribuye a su elevada área superficial específica, que maximiza el contacto entre el gas objetivo y el material sensor, y a las sinergias catalíticas entre el SnO₂ y el CuO. La incorporación de CuO al SnO₂ introduce nuevos sitios activos en la superficie, lo que facilita las reacciones de óxido-reducción entre el gas H₂S y el sensor. Estas reacciones conducen a cambios en la conductividad eléctrica del material, generando una señal eléctrica proporcional a la concentración de H₂S (g) en el ambiente.

Los nanocristales ofrecen una mayor cantidad de defectos superficiales y bordes de grano, que actúan como sitios de adsorción para las moléculas de gas H₂S. Además, la dimensión de

los nanocristales permite una difusión más rápida de los iones de oxígeno dentro del material, lo que acelera las reacciones de óxido-reducción y mejora la respuesta del sensor [6].

El depósito de la película delgada de $\text{SnO}_2\text{:CuO}$ sobre un microcalefactor permite un control preciso de la temperatura de operación del sensor. Al optimizar la temperatura, se puede maximizar la sensibilidad y selectividad del sensor hacia el gas H_2S .

En este trabajo se presentan los avances del desarrollo de un sensor, altamente sensible, para H_2S (g), utilizando SnO_2 nanocristalino dopado con CuO en forma de película delgada, incorporada a un microcalefactor.

2 Parte experimental

El trabajo abarca la síntesis y caracterización del material sensible y la incorporación de este a un microcalefactor para la construcción de un prototipo del sensor.

Síntesis y caracterización de películas

Se implementó la técnica de *sol-gel* para sintetizar películas delgadas de SnO_2 nanocristalino dopado con CuO. Se preparó una solución 0.5 M de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dopada al 5% en peso con $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Esta solución precursora fue depositada sobre sustratos de silicio nitrurado para la caracterización estructural y eléctrica del material.

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) permitió verificar la formación de SnO_2 cristalino, determinar la fase y tamaño promedio de cristallita del material obtenido.

La morfología de la superficie de las películas fue observada mediante Microscopía Electrónica de Barrido (FESEM).

Se determinó el rango de sensibilidad y la temperatura óptima de operación (T_o) de las películas midiendo la resistencia eléctrica, alternando la circulación de aire puro y aire con una mezcla de gas y variando la concentración de H_2S (g) en aire. El sensor fue calefaccionado a una determinada temperatura de operación. Con estos valores de resistencia medidos se calcula la sensibilidad S (1) y la sensibilidad relativa Sr (2):

$$S = R_{air} / R_{air+gas} \quad (1)$$

$$Sr = (R_{air} - R_{air+gas}) / R_{air} \quad (2)$$

donde R_{air} y $R_{air+gas}$ son los valores de la resistencia en aire y en aire más gas, respectivamente.

Características del microcalefactor

El microcalefactor fue diseñado y fabricado por el Dto de Micro y Nanotecnología, del Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (CNEA-CONICET). La configuración consta de una película dieléctrica suspendida, sobre la cual se colocan las termoresistencias que forman el calefactor, así como los contactos eléctricos de la película sensora (Fig.1a). Estos contactos cumplen una doble función: actúan como calefactor y como electrodos de contacto para las mediciones eléctricas del sensor. Este diseño permite optimizar los tiempos de medición y lograr un ahorro considerable de energía. La película sensora es depositada sobre el microcalefactor (Fig.1b).

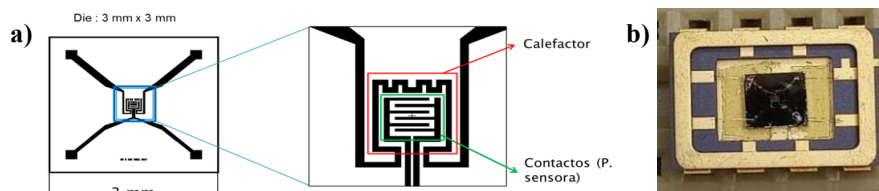


Fig. 1. a) Esquema del microcalefactor, b) sensor encapsulado.

3 Resultados y Conclusiones

Los difractogramas DRX determinaron la formación cristalina del SnO_2 con un tamaño promedio de cristallita de $(9\pm 1)\text{nm}$. Las micrografías FESEM mostraron films homogéneos, confirmando la calidad de las películas depositadas.

Las mediciones eléctricas demostraron una sensibilidad satisfactoria de estas películas para la detección de H_2S (g) cumpliendo con los límites de concentración esperados de 10 ppm. Se determinó que la T_0 del sensor es de $(140\text{-}150)^\circ\text{C}$.

Los estudios indicaron que el SnO_2 nanocristalino, dopado con CuO (5% en peso) es un material sensible, adecuado para la detección de bajas concentraciones de gas H_2S . Este trabajo sienta las bases para futuros desarrollos en la detección de gases tóxicos, con aplicaciones potenciales en diversas industrias.

Agradecimientos. Los autores agradecen al Dr. Diego Lamas y a la Dra. Lucia Toscani del Laboratorio de Cristalografía Aplicada de la Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), por la colaboración en la caracterización con la técnica DRX y al grupo de Micro y Nanotecnología, del Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (CNEA-CONICET) por la realización de los microcalefactores. Este trabajo fue financiado por CONICET (PUE 2018-018).

Referencias

1. J. Tamaki, T. Maekawa, N. Miura, N. Yamazoe, CuO-SnO_2 element for highly sensitive and selective detection of H_2S , *Sensors and Actuators B* 9, 197-203 (1992).
2. A. Ayes, A. Alyafei, R. Anjum, R. Mohamed, M. Buharb, B. Salah, M. El Muraikhi, Production of sensitive gas sensors using CuO/SnO_2 nanoparticles, *Applied Physics A*, 125:550 (2019).
3. <https://www.osha.gov/hydrogen-sulfide>
4. <https://www.cdc.gov/spanish/niosh/npg-sp/npgd0337-sp.html>
5. Corresponde a la legislación de Argentina:
<http://www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/resoluci%C3%B3n-295-2003-90396/texto>
6. S. Hooker, Nanotechnology Advantages Applied to Gas Sensor Development. The Nanoparticles 2002 Conference Proceedings (2002).