



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO**

ESCUELA SUPERIOR TEPEJI DEL RIO

LICENCIATURA EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

TESIS

**“FABRICACIÓN DE SENSORES DE CO₂ PARA MEDIR LA
CALIDAD DE AIRE BASADOS EN NANOMATERIALES DE
ÓXIDO DE ESTAÑO Y MODIFICADOS CON PB, BA Y C₃N₄”**

**Para obtener el título de
Ingeniero en Ingeniería Industrial**

PRESENTA

Ing. Fernando De la Garza Franco

Director(a)

Dr. Venkata Krishna Karthik Tangirala

Codirector(a)

Dr. Mario Pérez González

Comité tutorial

**Dr. Heberto Gómez Pozos, Dr. Yuvraj Sivalingam y Dr. SK. Khadheer
Pasha.**

Tepeji del Rio de Ocampo, Hidalgo, abril 2023

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecer fervientemente a todas aquellas personas que han influenciado en mi educación, desde mis comienzos de existencia hasta mi edad actual.

Un agradecimiento especial al Dr. Karthik por ser un guía clave durante la elaboración, desarrollo y la finalización de mi tesis.

Me gustaría agradecer a la Dra. Angelica por dar revisión constante y retroalimentarme durante la elaboración y finalización de este trabajo.

Agradezco a las personas que ayudaron en el desarrollo experimental en especial en el cuarto paso de este documento.

Así como también agradezco al Dr. Yuvraj Sivalingam por darse el tiempo de realizar el Análisis de la Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución también conocido en la comunidad angloparlante como el High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM).

De la Garza Franco Fernando

ABSTRACT

The following work was made with the final purpose of the synthesis of compound samples of nanomaterials, which they were deposited on glass sheets by drop casting. In this method is mainly used the pyrolysis for the transformation of the urea to carbon nitride. Is employed urea and ammoniac like two agents of precipitation to synthesize the SnO₂ powders. The resulting powders of SnO₂ were doped using metals like the barium (Ba) and Plumb (Pb) with the same method of doping. The particle size obtained was around of 200 - 5 nm range, with distribution of homogeneous size of the particles.

All the undoped and doped powders obtained were utilized for the manufacturing of thin sheets of C₃N₄, SnO₂ and his compounds of this, using the method of drop casting. Which consists in use a part of the powders to create a mixture with ethylene glycol and this being ultrasonicked until get to the wished viscosity. The effects of the synthesis routes, doping methods and utilized dopants, As well as the structural characteristics, morphologic and the CO sensitivity, were studied through different technics of characterization and analyzed with his detailed explanations. Finally, two analyzes were carried out using various techniques such as the Raman analysis and the High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), which are tools to give us a better overview when obtaining the results.

Where it splits to three Raman peaks at the 477 (E_g), 630 (A_{1g}) y 773 cm⁻¹ (B_{2g}) corresponding to the samples of C₃N₄ + SnO₂: Ba, C₃N₄ + SnO₂: Pb y SnO₂: Pb. Meanwhile in the HRTEM show us an overview of the compounds samples from tin dioxide and his variants (doped samples), at a scale of 200 to 5 nm showing a crystalline morphology with different shapes.

Once having this background, it is possible to start with the manufacture of the sensors from these nanomaterials.

RESUMEN

El siguiente trabajo fue realizado con el fin de la sintetización de muestras compuestas de nanomateriales, las cuales fueron depositadas en láminas de vidrios por medio de drop casting. En este método se utilizó como base la pirolisis para la transformación de la urea en nitruro de carbono. Se empleó urea y amoníaco como dos agentes de precipitación para sintetizar los polvos de SnO₂. Los polvos resultantes de SnO₂ fueron dopados utilizando metales como es bario (Ba) y plomo (Pb) con el mismo método de dopaje. El tamaño de partículas obtenido fue de alrededor de 200 - 5 nm, con distribución de tamaño homogénea de las partículas.

Todos los polvos obtenidos, dopados y sin dopar fueron utilizados para fabricar películas delgadas de C₃N₄, SnO₂ y sus compuestos de estos, utilizando el método de "drop casting". El cual consiste en usar una parte de los polvos para crear una mezcla con etilenglicol y esta siendo ultrasonicada hasta alcanzar la viscosidad deseada. Los efectos de las rutas de síntesis, métodos de dopaje y dopantes utilizados, así como las características estructurales, morfológicas y la sensibilidad a CO, fueron estudiados mediante diferentes técnicas de caracterización y analizados con sus explicaciones detalladas. Para finalizar se realizaron dos análisis mediante el uso de diversas técnicas como es el análisis de estructura Raman y el Análisis de la Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM), las cuales son herramientas para darnos un mejor panorama a la hora de obtener los resultados.

De donde se desglosaron tres picos Raman a los 477 (E_g), 630 (A_{1g}) y 773 cm⁻¹ (B_{2g}) correspondientes a las muestras de C₃N₄ + SnO₂: Ba, C₃N₄ + SnO₂: Pb y SnO₂: Pb. Mientras que en el HRTEM nos muestra un panorama de las muestras compuestas a partir de dióxido de estaño y sus variantes (muestras dopadas), a una escala de 200 a 5 nm mostrando una morfología cristalina con diferentes formas.

Una vez teniendo estos antecedentes se puede comenzar con la fabricación de los sensores a partir de estos nanomateriales.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad los sensores tienen una falta de selectividad, al no tener una selectividad en la mayoría de los sensores tiene como consecuencia un alto coste en cuanto a su fabricación además de ciertas características que son solicitadas en específico (temperatura, portabilidad, vida útil), además de que se requiere tener conocimientos en diversas áreas como es la química, nanotecnología, electrónica, nanomateriales, entre otras; para la interpretación de sus datos. La problemática que se quiere solventar con este trabajo es darle una solución a la selectividad y la temperatura de operación de los sensores, así como también la búsqueda de la reducción de costos de fabricación y de venta de los sensores.

JUSTIFICACIÓN

Hoy en día los sensores forman parte importante de diferentes ramas de la ciencia (química, nanomateriales) y tecnología, desde la más avanzada hasta la más rudimentaria de ellas, además de las aplicaciones industriales que se utilizan para el control de procesos, ya que permiten la detección, análisis, medición y procesamiento de una variedad de transformaciones que son indetectables para el ser humano. Los que se han ido desarrollando presentan un alto coste, no son portables, El siguiente trabajo tiene como fin la creación de nuevos sensores con nuevos nanomateriales para darle una solución a ciertas problemáticas que pueden ir surgiendo al crear un nuevo sensor, así como pueden ser en base a su precio, a la selectividad, a su temperatura de operación, portabilidad, estabilidad, vida útil, entre otras cosas.

OBJETIVOS

Los objetivos que se desean alcanzar son los siguientes:

Objetivo general

La fabricación de nanosensores (puros, dopados y nanocompuestos) mediante método de "drop casting" y su valoración para la detección de CO₂.

Objetivos específicos

1. La utilización de dióxido de estaño (puro y dopado), nitruro de carbono como nanomateriales para su síntesis.
2. La fabricación de nanosensores depositadas por medio de "drop casting" para su uso en detección de CO₂.
3. Hacer uso de la caracterización para obtener propiedades estructurales y morfológicas de todos los sensores.
4. La realización de sensores de CO₂ para competir contra sensores comerciales, en cuanto a precio y funcionamiento.
5. La implementación de sensores que tengan portabilidad y por ende que estos operen a temperaturas menores a 250 °C.

PREFACIO

La tecnología con el paso del tiempo ha tenido que irse desarrollando de acuerdo a las necesidades del hombre, lo que quiere decir que debido a esto han incursionado en diferentes tipos de tópicos, llegando al punto de lo que son los nanomateriales donde ha sido una de las ciencias con mayor uso, debido a que gracias a ellas podemos crear, economizar, entre otras cosas. Por ello en este escrito se trabajó con un compuesto de carbono y nitrógeno, el cual tiene su base con la urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) que una vez esta sea tratada, obtendremos el compuesto de nitruro de carbono (C_3N_4), el cual es un compuesto utilizado como semiconductor en la creación de sensores de gases como es el oxígeno (O), monóxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO_2). El óxido de estaño (SnO_2) es uno de los materiales que no tiene mucho tiempo que se ha comenzado a estudiar. El uso que se le ha dado durante este tiempo es como material de sensor de gas de estado sólido. En el siguiente trabajo, se ha estudiado a detalle las propiedades de sensado de las películas delgadas del óxido de estaño. El trabajo desarrollado es respecto a la sintetización de muestras compuestas de nanomateriales depositadas por medio de drop casting, el cual será explicado en cinco capítulos.

El capítulo 1 nos da una introducción de todos los aspectos teóricos acerca de los sensores, como es el concepto de ello hasta llegar a sus ventajas y desventajas; Así como también la importancia de ellos hoy en día en especial de aquellos que miden el dióxido de carbono, es decir, cuando hablamos de la pandemia que hoy en día sigue vigente.

En el capítulo 2 nos habla acerca de los nanomateriales que se fueron utilizando para realizar la sintetización de las diferentes muestras, donde también se explica que otros usos se les puede dar a estos materiales. En este capítulo también se lleva a cabo la parte experimental, es decir, donde se explica brevemente el procedimiento a realizar para obtener la síntesis de las muestras.

En el capítulo 3 habla acerca de los resultados obtenidos por medio de diferentes dispositivos, el primero es usando un controlador de

temperatura, el segundo es por medio del análisis de estructura Raman y el último por medio del HRTEM.

El capítulo 4 se comentan las discusiones y se analizan todos los aspectos que se vieron en el capítulo 3, así como también se hace mención del trabajo a futuro. En el capítulo 5 se explican todas las conclusiones de este trabajo y las referencias bibliográficas.

Tabla de contenido

<i>AGRADECIMIENTOS</i>	II
<i>ABSTRACT</i>	III
<i>RESUMEN</i>	IV
<i>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</i>	V
<i>JUSTIFICACIÓN</i>	V
<i>OBJETIVOS</i>	VI
<i>PREFACIO</i>	VII
<i>CAPITULO 1:INTRODUCCION</i>	XII
<i>1.1 Definición de los sensores</i>	1
<i>1.1.1 Características de los sensores</i>	2
<i>1.1.1.1 Parámetros fundamentales de los sensores</i>	2
<i>1.1.1.2 Características Físicas</i>	2
<i>1.1.1.3 Características Técnicas</i>	3
<i>1.1.2 Tipos de sensores</i>	4
<i>1.1.2.1 Sensores de gases</i>	4
<i>1.1.2.1.1 Sensores de gas electroquímicos</i>	5
<i>1.1.2.1.2 Sensores de gas perla catalítica</i>	6
<i>1.1.2.1.3 Sensores de gas infrarrojos</i>	6
<i>1.1.2.1.4 Sensores de gas por fotoionización</i>	7
<i>1.1.2.2. Sensores Químicos</i>	7
<i>1.1.2.2.1 Mecanismo de sensado químico</i>	8
<i>1.1.2.2.2 Sensores basados en nanomateriales</i>	8
<i>1.1.3 Ventajas y Desventajas de los sensores</i>	9
<i>1.2 Necesidades de los sensores de CO₂</i>	9
<i>1.2.1 Características y propiedades del CO₂</i>	10

1.2.2 Prevención de la COVID.....	12
1.3 Tecnología existente (Problemas)	13
1.4 Antecedentes de los nanomateriales	13
1.5 Estado del arte de sensores de SnO ₂	14

CAPITULO 2: MATERIALES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL XIII

2.1 Materiales empleados para la fabricación de sensores	16
2.1.1 Óxido de Estaño (SnO ₂).....	16
2.1.1.1 Propiedades del óxido de estaño	16
2.1.2 Urea (CH ₄ N ₂ O)	17
2.1.2.1 Usos que se les da a la urea	18
2.1.3 Nitruro de Carbono (C ₃ N ₄)	18
2.1.3.1 Propiedades del nitruro de carbono (C ₃ N ₄)	18
2.1.3.2 Usos del nitruro de carbono (C ₃ N ₄).....	19
2.1.4 Bario (Ba).....	19
2.1.4.1 Propiedades del bario (Ba)	19
2.1.5 Plomo (Pb).....	19
2.1.5.1 Propiedades del plomo (Pb).....	19
2.1.5.2 Usos del plomo (Pb)	20
2.2 Desarrollo experimental	20
2.3 Características del dispositivo	31
2.4 Método de deposición de las películas	32

CAPITULO 3: RESULTADOS..... XIV

3.1 Resultados.....	33
3.1.1 Análisis de la Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución	33
3.1.2 Análisis del Espectro de Raman	40
3.1.3 Sensado de gases.....	42

3.1.3.1 Respuesta Dinámica (RD)	42
3.1.3.2 Respuesta del Sensor (RS).....	45
3.1.3.3 Tiempo de Respuesta (TR)	48
3.1.3.4 Tiempo de Recuperación (TRec).....	51
3.1.3.5 Repetibilidad (R)	54
3.2 Discusiones y análisis.....	56
CAPITULO 4: CONCLUSIONES Y REFERENCIAS.....	XV
4.1 Conclusiones.....	58
4.2 Referencias Bibliográficas:	59
CAPITULO 5: TRABAJO A FUTURO	XVI
5.1 Trabajo a Futuro	63

CAPITULO 1



INTRODUCCIÓN

En este capítulo se le introducirá al lector un resumen de la definición de los sensores, sus características, como se clasifican y todos los aspectos teóricos acerca de ellos, así como sus ventajas y desventajas. El CO₂ sus principales causas y consecuencias con el paso del tiempo, cómo se relaciona con el COVID. Los comienzos de los nanomateriales antes de llegar a lo que es hoy en día.

1.1 Definición de los sensores

En general, un sensor es un dispositivo que convierte un fenómeno físico en una señal eléctrica. Intrínsecamente, los sensores son la interfaz entre el mundo físico y el mundo de aparatos eléctricos. La otra parte de esta interfaz está representada por actuadores, que convierten señales eléctricas en fenómenos físicos. Los sensores y actuadores actúan como extensiones de los sentidos humanos y son bastante indispensables en la vida cotidiana. Los sensores actúan como unidades primarias en la percepción de la información. Según el Comité Electrotécnico Internacional (IEC), "El sensor es la parte principal de una cadena de medición que convierte la variable de entrada" [1-2].

Existen distintos tipos de tecnologías para la medición y detección de CO₂, algunas de ellas tienen selectividad que presenta mucha estabilidad con un coste muy elevado, su coste elevado es por los materiales usados para su elaboración como es oro (Au), plata (Ag), y sin embargo la meta es realizar uno que sea funcional y económico, y para ello se hace uso de los nuevos nanomateriales que se han ido desarrollando con el pasar de los tiempos como son los óxidos de titanio (TiO₂), óxido de estaño (SnO₂), Molibdeno (Mo), es el grafeno, el nitrato de carbono (C₃N₄) es uno de los detectores más novedosos y utilizados en la actualidad en este campo, debido a su bajo coste, estabilidad química y su estructura de una capa.

1.1.1 Características de los sensores

En este apartado se va a hablar acerca de los parámetros fundamentales de los sensores y de las características que deben de poseer los sensores, las características de estos se dividen en dos grupos: Características físicas y características técnicas.

1.1.1.1 Parámetros fundamentales de los sensores

Cuando hablamos de parámetros nos referimos a aquellos elementos que tienen mayor impacto en los sensores, en este caso los parámetros fundamentales de los sensores son conformados por tres:

El primero es el rango (valores entre los que puede medir), el segundo es la resolución (la variación mínima que puede detectar) y finalmente el tercero es la sensibilidad (lo que varía la magnitud de salida en relación con la variación de la magnitud medida) [3].

1.1.1.2 Características Físicas

Un sensor se encuentra conformado por las siguientes partes:

1. Una cubierta elaborada de un material como es el SnO_2 para el sentido de gases.
2. Un electrodo que puede ser de oro (Au), plata (Ag) o cobre (Cu); normalmente cuando son lanzados al mercado son de oro para que tengan una buena conductividad.
3. De unas líneas del electrodo que sean de platino (Pt).
4. Provisto de una bobina del calentador usualmente la fabrican de aleaciones como el nicromo (Ni-Cr).
5. Un cerámico tubular.
6. Una red anti-explosiones.
7. Por un anillo de agarre o sujeción
8. Una base de resina
9. Un pasador de tubo

[4].

1.1.1.3 Características Técnicas

En este apartado se va a explicar lo que son las características técnicas que todo sensor debe contener donde se emplearan ciertas definiciones para referirnos a ellas, se utiliza la variable "X" para referirse al objeto físico que se quiere medir y la variable "Y" para referirse a la medida realizada por el sensor [5].

Según su funcionamiento del sensor distinguimos dos conjuntos de características:

- Estáticas (cuando se tiene un régimen permanente en la variable a medir o ésta varía de forma lenta) [5].

Deriva: La deriva del sensor se refiere al fenómeno de que la salida del sensor cambia con respecto al tiempo cuando la cantidad de entrada no cambia [6].

Histéresis: Se le llama así al fenómeno de que las curvas características de entrada y salida de los sensores no coincidan durante el cambio de la entrada de pequeña a grande y viceversa. En otras palabras, para las señales de entrada del mismo tamaño, la diferencia entre las señales de salida del sensor es la histéresis [6].

Linealidad: Es el grado de la relación actual de la curva entre la salida del sensor y la entrada desviada de la línea recta ajustada [6].

Respuesta del sensor: Se le llama así al tiempo que tarda la salida de un sensor en cambiar de su estado previo a un valor final ya establecido [7].

Repetitibilidad: Está definida como que tan constante es un sensor contra sí mismo. Se puede utilizar para describir la habilidad de un sensor para proporcionar el mismo resultado bajo las mismas circunstancias una y otra vez [8].

Sensibilidad: Es un indicador importante de las características estáticas. Se encuentra definida como la proporción del incremento Y de la cantidad de salida correspondiente al incremento en X de la cantidad de entrada que provoca el incremento. Ya que esta indica el cambio en la salida del sensor causado por el cambio en la unidad de

entrada. En pocas palabras, si el valor de la sensibilidad (S) es mayor, esto nos indica que el sensor es más sensible [6].

- Dinámicas (relativas a un régimen transitorio de la variable a medir) [5].

Respuesta dinámica: Es una característica que como bien nos dice su nombre se encuentra categorizada en las dinámicas, la cual consiste en la reacción de una muestra respecto al tiempo a cierta temperatura, que va desde la temperatura ambiente hasta la temperatura usada por los sensores comunes (300 °C) [9].

1.1.2 Tipos de sensores

En el siguiente trabajo se habla acerca de los sensores de gas, los cuales son usados para la detección de CO, CO₂, CH₄, entre otros gases y de los sensores químicos.

- Sensores de Gas
- Sensores Químicos

1.1.2.1 Sensores de gases

Se categorizan en dos vertientes.

Portables: son los detectores de gas portátiles o mayormente usados en equipos de seguridad y usados para monitorear la atmosfera del personal.

Fijos: son aquellos sensores que usualmente emiten advertencias, por medio de señales audiovisuales cuando se detectan gases a niveles peligrosos o a un nivel mayor a lo permitido y/o establecido.

Existen 4 tipos de sensores de gases como se muestra a continuación en la Figura 1:

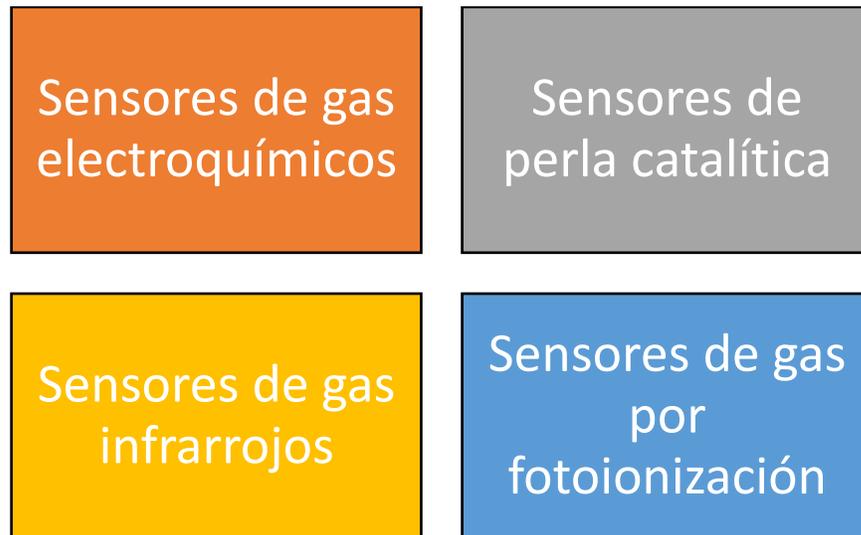


Figura 1: Tipos de sensores de gases

[10].

1.1.2.1.1 Sensores de gas electroquímicos

Son sensores encargados de medir una concentración específica de gases por oxidación o reducción del gas a un electrodo, generando un flujo de corriente positivo o negativo. Son usados típicamente para medir la concentración de un gas objetivo por medio de un circuito externo [10].

Los componentes básicos de un sensor electroquímico son: un electrodo de trabajo o de detección, un contraelectrodo y, generalmente, un electrodo de referencia. Estos electrodos se encuentran dentro de la carcasa del sensor y en contacto con un líquido electrolítico. El electrodo de trabajo está en la cara interna de una membrana de teflón que es porosa al gas, pero impermeable al electrolito [11].

1.1.2.1.2 Sensores de gas perla catalítica

Los detectores de gas catalíticos usualmente son usados para medir gases combustibles que vienen con un peligro de explosión cuando las concentraciones se encuentran entre el límite más bajo de explosión (LEL) y cuando está en el límite más alto de explosión (UEL). Los sensores catalíticos se encuentran basados sobre el principio que cuando el gas se oxida, este produzca calor, y el sensor convertirá la temperatura vía cambio al puente de Wheatstone, es decir, un tipo de circuito [10].

El puente de Wheatstone es un circuito eléctrico utilizado para medir resistencias no reconocibles, mediante el equilibrio de los brazos que se componen del puente. Se encuentran formados por cuatro resistencias que se unen en un circuito cerrado [12].

Una de las perlas del sensor catalítico consiste de un catalizador especial el cual promueve la oxidación, y el otro es tratado para inhibir la oxidación. La corriente pasa a través de bobinas hasta que alcanza la temperatura de oxidación, es decir, los 500 °C, incrementando la resistencia de la bobina de platino, hasta que esta llegue al desequilibrio del puente. El cambio de la resistencia está directamente relacionado a la concentración del gas en la atmosfera circundante, mostrando la lectura de gas en el medidor o dispositivo con indicador similar [10].

1.1.2.1.3 Sensores de gas infrarrojos

Los sensores infrarrojos son usados como una alternativa de medición de gases combustibles, estos son usados cuando no hay oxígeno presente en el ambiente, o en situaciones donde haya que medir altas concentraciones de dióxido de carbono (CO₂). Trabaja con el principio de absorción de luz, donde el cambio de la intensidad de luz absorbida es relativamente medido a la intensidad de luz a la longitud de onda de referencia. Los sensores infrarrojos estiman la diferencia de luz absorbida y reportan la concentración de gas de la absorción [10].

Su mecanismo funciona de la siguiente manera:

La luz infrarroja es absorbida como un gas objetivo que debe de pasar a través de un filtro activo. La luz infrarroja que no reacciona con las moléculas de gas objetivo va a atravesar un filtro de referencia. Especialmente, dos haces infrarrojos de diferente longitud de onda son guiados en una cámara de medición para chocar con dos detectores [13].

Sus principales desventajas son:

- Requieren altas cantidades de energía.
- Tienen una esperanza de vida limitada.
- No funcionan en ambientes con poco oxígeno.

Este tipo de sensor es más utilizado para la detección de gas metano.

1.1.2.1.4 Sensores de gas por fotoionización

La fotoionización, es la interacción de radiación electromagnética con materia resultante en la disociación de la materia en partículas cargadas eléctricamente. El ejemplo más claro es el efecto fotoeléctrico que ocurre cuando la luz brilla en una pieza de metal, causando la expulsión de electrones [14].

Un detector de gases por fotoionización hace uso de una fuente de luz ultravioleta para ionizar los gases a iones positivos y negativos que pueden ser fácilmente identificados con un detector. La ionización ocurre cuando una molécula absorbe la energía luminosa del gas. La fotoionización detecta o mide la carga de gases ionizados, con la carga estando en función de la concentración de compuestos orgánicos volátiles (VOC's) que se encuentran en la atmosfera [10].

1.1.2.2. Sensores Químicos

Los sensores químicos son dispositivos de medición que convierte una propiedad física o química de un analítico específico en una señal medible, la cual su magnitud es proporcional a la concentración del analítico [15].

1.1.2.2.1 Mecanismo de sensado químico

Su mecanismo consiste en la producción de una señal primaria de tipo eléctrico, óptico, térmico o másico. El transductor es el responsable de transformar dicha señal en otra de tipo eléctrico, la cual es más fácilmente cuantificable, medible y manipulable. La señal eléctrica producida provee información analítica sobre la muestra, el proceso o el sistema que se está investigando.

Los sensores químicos o moleculares también se denominan quimiosensores si el elemento de reconocimiento es de naturaleza sintética y biosensores si el sistema de reconocimiento utiliza un mecanismo bioquímico [16].

1.1.2.2.2 Sensores basados en nanomateriales

Sensores a base de:

transductores ópticos: Dispositivos basados en fibras ópticas, resonancia de plasmones superficiales y sensores de onda evanescente.

transductores piezoeléctricos: Son dispositivos basados en ondas acústica de volumen y dispositivos basados en onda acústica superficial.

transductores electroquímicos y eléctricos: Sensores amperométricos, sensores potenciométricos, conductimétricos o impedimétricos y de carga iónica o efecto de campo (ISFET). Los sensores electroquímicos más ampliamente utilizados se basan en la amperometría y en la potenciometría.

Las dos técnicas se diferencian en que, en el caso de los sensores amperométricos, se debe aplicar un potencial externo que provoque la reacción que tiene lugar en el electrodo, mientras que en los potenciométricos se provoca un equilibrio local en la superficie sensora, sin que sea necesario ninguna fuerza externa. En estos últimos se mide el potencial generado entre el electrodo y la solución denominado potencial de membrana en los electrodos selectivos a iones [16].

1.1.3 Ventajas y Desventajas de los sensores

Ventajas

1. Los sensores facilitan la vida del ser humano tanto en el ámbito cotidiano, industrial y el profesional.
2. Sirven para conocer la presencia o ausencia de voltaje de AC y alerta si hay fallas.
3. Algunos sensores son inmunes a condiciones ambientales duras.
4. Funcionan sin necesidad de ninguna conexión eléctrica directa a la muestra.
5. Aplicaciones en el "Internet of Things" (el internet de las cosas), es decir, la industria 4.0.
6. Existen sensores que se pueden usar de manera independiente, es decir, que tienen portabilidad.

Desventajas

1. Tienen un costo muy elevado algunos sensores, en especial aquellos que tienen selectividad o una característica en específico.
2. Se requiere de cierto conocimiento para poderlos utilizar o implementar en un sistema.
3. Falta de selectividad y alta temperatura de operación en los sensores actuales.
4. No todos los sensores son portátiles.

1.2 Necesidades de los sensores de CO₂

Los sensores son necesarios para la medición y la detección de ciertos niveles internos de dióxido de carbono, es esencial para la salud, seguridad y la eficiencia energética de los edificios. Ya que en dado

caso que haya un alto nivel esto puede ser debido a altos niveles de contaminación de cualquier tipo de escala.

1.2.1 Características y propiedades del CO₂



Figura 2: Compuesto de carbono y oxígeno.

El Dióxido de carbono (CO₂) es un gas incoloro e inodoro compuesto por un átomo de carbono y dos de oxígeno en enlaces covalentes Figura 2. El CO₂ forma parte de la naturaleza y es indispensable para la vida en la Tierra, también es uno de los principales contaminantes producidos por diferentes fuentes como exhalación humana, incendios forestales, procesos industriales, etc [17]. Como se muestra en la Figura 3. La presencia de alta concentración de CO₂ en el medio ambiente se da por uno de los grandes problemas como es la combustión de combustibles fósiles que están influenciados por muchos factores a corto y largo plazo, como el crecimiento de la población, la expansión económica, los cambios en los precios de la energía, las tecnologías nuevas, los cambios conductuales y las temperaturas estacionales. Hoy en día se habla del calentamiento global el cual es un tema muy serio a tratar, ya que al sobrecalentarse el planeta ha ido repercutiendo en la vida de los seres vivos y el medio ambiente que nos rodea, causando desastres naturales que antes no se veían [18].



Figura 3: Fuentes de emisión de CO₂

Así como también las emisiones de CO₂ producidas por los elementos químicos utilizados para accionar los cohetes de la NASA, Roscosmos, SpaceX entre otras organizaciones, los cuales son usados para las misiones espaciales (exploraciones, transporte a estaciones espaciales, turismo espacial, etc.), estas generan entre unas 1,350 toneladas por lanzamiento aproximadamente, esto debido a el queroseno empleado para el despegue y por la producción del oxígeno [19].

1.2.2 Prevención de la COVID

Así como a los seres humanos, que con el paso de los años han tenido que irse adaptando a ello teniendo como consecuencia enfermedades respiratorias que van desde cosas leves, como un resfriado común hasta graves como la nueva enfermedad COVID-19 y algunas de sus variantes como es el Ómicron que he experimentado durante cierto periodo, el cuál hoy en día es considerada una de las variantes más contagiosas que arremete contra la humanidad y para evitar el contagio se han ido desarrollando diferentes vacunas como es CanSino, Moderna, AstraZeneca, Pfizer BioNTech, etc; las cuales protegen contra esta enfermedad porque inducen inmunidad contra el virus SARS-Cov-2 que la causa, es decir, reducen el riesgo de que cause síntomas y tenga consecuencias para la salud.

La inmunidad, que ayuda a las personas vacunadas a luchar contra este virus en caso de infección, reduce la probabilidad de que contagien a otras personas y, por tanto, también protege al usuario. Este fenómeno es de suma importancia porque permite proteger a los grupos que corren más riesgo de presentar síntomas graves de la COVID-19, como los profesionales de la salud, los ancianos y las personas que presentan determinadas enfermedades. así como algunas personas y/o instituciones que han ido implementado el uso de dispositivos para la medición y detección de CO₂ en el medio ambiente al encontrarse en ciertos medios, donde se recomienda que en exteriores las partes por millón deben de ser de 420 a 450 [20].

Ojo que en este punto la contaminación del aire también toma un papel importante debido a que en el sitio es muy elevada este rango puede variar. En cambio, en lugares cerrados una concentración de CO₂ de 600 ppm representa que el 0.5% de ese aire ha sido ya respirado por otros y es un riesgo asumible. En caso de que la concentración de CO₂ supere las 800 partes por millón (1.0% aire ya respirado), se recomienda incrementar la ventilación o disminuir el aforo hasta que se sitúe por debajo de ese indicador [21].

1.3 Tecnología existente (Problemas)

En estos momentos la tecnología actual de los sensores no cuenta con portabilidad de sensores, esto debido a que los sensores en su normalidad requieren ser operados en 300 °C, es decir, se requiere de una fuente mayor a 5 volts para que estos lleguen a operar en un sistema. Uno de los mayores problemas de los sensores de gases es el alto coste que llegan, debido a los materiales o a la selectividad de ellos, por ello el precio que se maneja en el mercado de los sensores comerciales es muy alto. Otros de los grandes problemas es que hablamos de tecnología que técnicamente es nueva, ya que no tiene mucho tiempo desde su invención.

1.4 Antecedentes de los nanomateriales

Esta disciplina comenzó su auge gracias al físico teórico estadounidense Richard Feynman, considerado el padre de la "nanociencia", quién en 1959 propuso la fabricación de productos a base de un reordenamiento de átomos y moléculas, en 1965 fue galardonado con el Premio Nobel de Física. Escribió un artículo que analizaba cómo las computadoras al trabajar con átomos individuales podrían consumir muy poca energía y conseguir velocidades increíbles [22].

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala. Cuando se manipula la materia a la escala tan minúscula de átomos y moléculas, demuestra fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto, científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, dispositivos y sistemas novedosos y poco costosos con propiedades únicas [22].

En la actualidad la nanotecnología no está definida concretamente, aunque en términos generales abarca estructuras, aparatos y sistemas diseñados que tienen una escala de entre 1 y 100 nanómetros. Los materiales de este tamaño presentan propiedades únicas que afectan las reacciones físicas, químicas y biológicas [23].

La revolución nanotecnológica se asocia a la "fabricación molecular" cuya viabilidad tendría un impacto enorme en nuestras vidas, en las economías, los países y en la sociedad en general en un futuro no lejano. Entre los efectos destacan sus potenciales impactos en la medicina, la biología, el medioambiente, la informática, la construcción. En la actualidad los principales avances prácticos ya se dan en algunos campos: nanopartículas, nanotubos. Y también el debate sobre sus beneficios y riesgos [22].

1.5 Estado del arte de sensores de SnO₂

A lo largo de los tiempos ha habido diferentes métodos empleados por varios autores para sintetizar polvos de SnO₂ para aplicaciones de sensado de gases. Las características más importantes de los polvos sintetizados de SnO₂ recientemente por diferentes autores van desde los materiales precursores reactantes utilizados, el tamaño promedio del SnO₂ cristalino y sus sensibilidades correspondientes provistas en una tabla.

Tabla 1: Tabla del estado de arte de diferentes estudios

Estado	Material	Temperatura	Concentración	Referencia
Películas	SnO ₂ modificado con películas de Zeolite	450 °C	20 a 10,000 ppm H ₂ , CO, CH ₄ , C ₃ H ₈ , y C ₂ H ₅ OH	[24]
Películas	SnO ₂ y Cr-SnO ₂	400 °C	-	[25]
Impresión de pantalla	Pt-decorado SnO ₂	350 °C	100 ppm H ₂	[26]
Películas	SnO ₂ -TiO ₂ con recubrimiento de CuO	100 – 190 °C	200 ppm CO y H ₂	[27]
Películas	(rGO)-cargado de SnO ₂	100 – 300 °C	Varias concentraciones de C ₂ H ₂	[28]

En este trabajo se hizo uso de películas preparadas a partir de nanocompuestos de SnO₂, mediante diferentes métodos, pero principalmente el uso de pirolisis, esto se explica mejor en el Capítulo 2 en el apartado 2.2 “Desarrollo Experimental”; de las cuáles se obtuvieron diferentes muestras, las cuales fueron operadas a diferentes temperaturas (100 – 300 °C).

Como se puede ver en la tabla anterior (Tabla 1) ninguna muestra fue expuesta a dióxido de carbono (CO₂), en cambio las nuestras si, por lo que esto significa que hemos innovado en un nuevo sector, además que se realizaron con una concentración entre 1 – 100 partes por millón (ppm).

CAPITULO 2

MATERIALES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se va a hablar acerca de los nanomateriales empleados para la fabricación de los sensores (C_3N_4 , SnO_2 , Ba y Pb), así como también el desarrollo experimental de estos, el mecanismo de sensado y el medio utilizado para la deposición de las películas.

2.1 Materiales empleados para la fabricación de sensores

Para la fabricación de los sensores se hizo el uso de diferentes sustancias o materiales como puede ser la urea (CH_4N_2O), principalmente para obtener el nitruro de carbono (C_3N_4) por cierto método, después el óxido de estaño puro (SnO_2), así como también de los agentes que se utilizaron para el dopaje del SnO_2 como el bario (Ba) y plomo (Pb).

2.1.1 Óxido de Estaño (SnO_2)

El SnO_2 es un material semiconductor, transparente y de gran estabilidad química y mecánica. Se compone de un átomo de estaño y dos de oxígeno como se muestra en la Figura 4. Sólo tiene una fase estable en una disposición tetragonal de los átomos conocida como rutilo o casiterita [29].



Figura 4: Estructura de Lewis del óxido de estaño.

2.1.1.1 Propiedades del óxido de estaño

El óxido de estaño (SnO_2) es un material multifacético que tiene diversos usos en tecnología optoelectrónica, lo que lleva a una literatura casi inagotable. SnO_2 también ha sido propuesto como un material de ánodo alternativo con altas densidades de energía y capacidad estable relacionado en baterías de iones de litio. El óxido de estaño es una

brecha de banda ancha nativa de tipo n semiconductor ($E_g = 3,6 \text{ eV}$) y sus propiedades eléctricas dependen en gran medida de su estequiometría (Sn: O), de la naturaleza y cantidad de impurezas o dopantes presentes, y de su tamaño, así como forma de nanoestructuras [30-32]. SnO_2 es invariablemente deficiente en anión (oxígeno); y oxígeno las vacantes son las principales responsables de hacer disponibles los electrones libres para la conducción. Proceso [33], lo que hace que SnO_2 sea adecuado para aplicaciones de detección de gas [1].

El óxido de estaño también ha sido uno de los primeros sensores considerados y todavía ha mostrado una muy alta sensibilidad hacia muchos gases reductores diferentes, como H_2 , CO, C_3H_8 , H_2S , otros hidrocarburos y alcoholes [34-35]. El gas de película delgada o gruesa de los sensores producen estructuras compactas, que pueden limitar la sensibilidad del sensor [36-37]. Su la sensibilidad se puede mejorar aún más aumentando el área de superficie. Por lo tanto, hemos utilizado gránulos de SnO_2 en nuestro trabajo, que se componen de polvos de SnO_2 nanoestructurados porosos con una alta relación superficie/volumen y tamaño de cristalito pequeño. Los pellets de estas características se conducen a un fácil transporte de gas e interesantes propiedades eléctricas [1].

2.1.2 Urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)

Quizá nunca hayas oído hablar de él, pero este compuesto químico está en la lista de productos que escasean en el mundo y puede tener importantes repercusiones en las cadenas de suministro. Así es se está hablando acerca de la urea, que es un compuesto químico cristalino e incoloro ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), en la Figura 5 se puede apreciar la estructura de Lewis que este tiene, es uno de los fertilizantes más populares y los precios mundiales de los fertilizantes se han disparado desde el año pasado a niveles no vistos en más de una década, según el Banco Mundial. La principal materia prima para obtener este compuesto es el gas, que mediante un proceso químico se convierte primero en amoníaco y luego se deshidrata para formar urea que tiene propiedades similares a la melanina, cianamida, tiourea que son materiales económicos, usados para sintetizar C_3N_4 mediante la pirolisis [38].

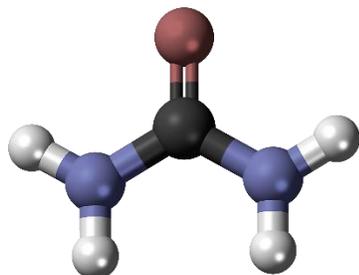


Figura 5: Estructura de Lewis de la Urea.

2.1.2.1 Usos que se les da a la urea

Debido a su alto contenido en nitrógeno, la urea preparada comercialmente se utiliza en la fabricación de fertilizantes agrícolas. La urea se utiliza también como estabilizador en explosivos de carbono celulosa y es un componente básico de resinas preparadas sintéticamente.

Asimismo, se usa en los piensos para rumiantes. Es una fuente de nitrógeno no proteico que puede aprovechar la flora bacteriana que vive en el sistema digestivo de los rumiantes para producir proteínas, que nutren a su huésped. Es mucho más barato que las proteínas de origen vegetal, y aunque consumen calorías para convertir la urea en proteína, resulta más rentable. Se puede utilizar otras fuentes de nitrógeno no proteico, como el amoníaco o nitratos, pero la urea es más segura: las vacas eliminan por la saliva la urea producida por su metabolismo y así la pueden aprovechar. La leche de vaca también contiene urea [39].

2.1.3 Nitruro de Carbono (C₃N₄)

Es un material compuesto principalmente de nitrógeno (N) y carbono (C), es un semiconductor de banda ancha (por ejemplo, 2.5 – 3.0 eV). Su actividad como fotocatalizador puede mejorarse o modificarse de manera fácil mediante la introducción de otros elementos o metales de transición [40].

2.1.3.1 Propiedades del nitruro de carbono (C₃N₄)

Posee gran conductividad eléctrica, superior a la del cobre, hasta entonces el mejor conductor conocido en el año 2004. Con el tiempo se

ha demostrado que es un material más resistente que el acero y el mejor conductor de calor conocido, entre otros atributos [41].

2.1.3.2 Usos del nitruro de carbono (C_3N_4)

Los usos que se le dan en la actualidad van desde fotocatalizador: para oxidación de contaminantes y colorantes, y para la producción de hidrógeno a partir del agua; Tiene usos como semiconductores orgánicos para optoelectrónica. También para la elaboración de celdas fotovoltaicas transparentes, las cuales son instaladas en edificios y automóviles, por ello este nanomaterial sirve para la absorción de rayos UV. Finalmente tiene usos como catalizador de reacciones orgánicas específicas y retardante de fuego [40].

2.1.4 Bario (Ba)

El bario es un elemento químico de aspecto blanco plateado con número atómico 56. Su símbolo es Ba y pertenece al grupo de los metales alcalinotérreos y su estado habitual en la naturaleza es sólido [42].

2.1.4.1 Propiedades del bario (Ba)

Los metales alcalinotérreos, entre los que se encuentra el bario, tienen propiedades entre las que está el ser blandos, coloreados y tener una baja densidad. Los elementos como el bario tienen una baja energía de ionización. Todos los metales alcalinotérreos forman compuestos iónicos a excepción del berilio [42].

El punto de fusión del bario es de 727.85 °C. El punto de ebullición del bario es de 1870.85 °C [42].

2.1.5 Plomo (Pb)

El plomo es un metal pesado, de color azulado, que al empañarse adquiere una tonalidad gris mate [43].

2.1.5.1 Propiedades del plomo (Pb)

Tiene una densidad de 11.35, es tóxico, flexible, inelástico, es el menos tenaz de todos los metales existentes y se funde con facilidad a 327.4 °C. Cuando se coloca en papel deja una mancha grisácea. Es relativamente resistente al ataque de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, pero se disuelve con lentitud en ácido nítrico. Posee un comportamiento

anfótero, es decir, reacciona con ácidos, formando sales ácidas, pero también con bases, formando sales metálicas y óxidos [43].

Industrialmente, sus compuestos más importantes son los óxidos de plomo y el tetraetilo de plomo, aunque también forma aleaciones a partir de los siguientes metales: Estaño, cobre, arsénico, antimonio, bismuto, cadmio y sodio [43].

2.1.5.2 Usos del plomo (Pb)

El plomo tiene diversos usos en el campo de la desintoxicación de diferentes sustancias, células, subcélulas, plantas, etc.

2.2 Desarrollo experimental

1.- Se realizó una lluvia de ideas para saber el tema a tratar, luego de esto se discutió que es lo que se va a mejorar y/o innovar, en este caso se acordó en realizar un compuesto utilizando como base la urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) para obtener nitruro de carbono (C_3N_4) con diferentes capas de óxido, como puede ser de estaño (SnO_2), de estaño dopado con bario ($\text{SnO}_2:\text{Ba}$), de estaño dopado con plomo ($\text{SnO}_2:\text{Pb}$), se decidió hacer la adición de los óxidos de estaño con el fin de disminuir los espacios en las películas que se desean formar y para que puedan absorber de mejor manera la carga.

2.- Para ello primero se debió de realizar la limpieza de los instrumentos para manejar las sustancias, para ello se utilizó agua corriente, acetona, agua destilada, etanol y jabón, los utensilios utilizados fueron:

Tabla 2: Tabla de los utensilios utilizados para la elaboración del C_3N_4 .

Nombre del Utensilio	Capacidad	Cantidad
Agitadores magnéticos	-	2 pzas
Crisol	-	2 pzas
Espátulas	-	2 pzas
Pinzas de disección	-	2 pzas
Pipetas	-	3 pzas
Mufla	-	1 pza
Vaso de Precipitado vidrio	50 ml	1 pza
Vaso de Precipitado plástico	50 ml	1 pza

Tabla 3: Tabla de las sustancias que se utilizaron durante la elaboración.

Nombre de la Sustancia	Nomenclatura	Cantidad
Ácido Nítrico	HNO_3	10 ml
Agua Destilada	H_2O	20 ml
Urea granular	CH_4N_2O	10 g

3.- Comenzamos poniendo 10g de urea en un crisol, que debe de ser puesto en un horno o mufla durante 10 min a $80\text{ }^{\circ}C$, este proceso se realiza para secar completamente la urea, es decir, quitarle la humedad que pueda estar presente en el medio ambiente. Una vez finalizado este proceso nuevamente ponemos la urea en la mufla, pero en este caso a $450\text{ }^{\circ}C$ durante 3 horas, el compuesto debe de quedar algo así Figura 6. Luego de esto hay que limpiar el sólido que se formó con ácido nítrico Figura 7, y luego para remover el ácido usamos agua destilada aproximadamente 20 ml, una vez finalizado esto debemos de poner en la mufla el compuesto resultante a $80\text{ }^{\circ}C$ durante 24 horas, pasado este tiempo hay que retirarlo de la mufla y pesar el resultante, el resultante fue de .7g de nitruro de carbono.



Figura 6: Urea después de 3 horas en la mufla

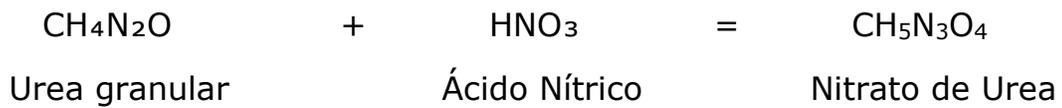
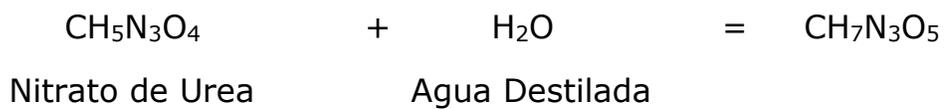


Figura 7: Urea lavada con ácido



4.- Una vez hecho esto se preparó el óxido de estaño y de plomo, así como sus variantes, para ello se requirió de los siguientes instrumentos:

Tabla 4: Tabla de los utensilios utilizados para el manejo de las sustancias.

Nombre del Utensilio	Capacidad	Cantidad
Agitadores magnéticos	-	2 pzas
Buretas	-	2 pzas
Papel PH	-	1 paq
Parrilla eléctrica	-	2 pzas
Pinzas de agarre	-	2 pzas
Soporte universal	-	2 pzas
Vaso de Precipitado	1000 ml	2 pzas
Vaso de Precipitado	500 ml	2 pzas

Tabla 5: Tabla de las sustancias que se utilizaron durante este paso.

Nombre de la Sustancia	Nomenclatura	Cantidad
Ácido Clorhídrico	HCl	200 ml
Agua Destilada	H ₂ O	600 ml
Alcohol n propílico o Propanol	C ₃ H ₈ O	150 ml
Cloruro de Bario Dihidratado	BaCl ₂ .2H ₂ O	1.47 gr
Cloruro de Estaño Dihidratado	SnCl ₂ .2H ₂ O	51.12 gr
Etilenglicol	C ₂ H ₆ O ₂	240 ml
Hidróxido de Amonio	NH ₄ OH	60 ml
Nitrato de Plomo	Pb (NO ₃) ₂	2.37 gr

Así como también hay que tener a la mano agua destilada y etanol para limpieza de los utensilios.

1era parte de la preparación de los nanomateriales:

Se realizó la siguiente mezcla de nitrato de amonio (NH_4NO_3) con ácido clorhídrico (HCl), para ello debemos de usar un agitador magnético, un recipiente de plástico, dos espátulas, pipetas y una parrilla eléctrica. Se inició con la colocación de nitrato de amonio con 250 ml de agua destilada en un recipiente plástico.

Se vertió en el vaso de precipitado 200 ml de agua destilada y 50 ml de alcohol n propílico y se agitó por 15 min a 60 revoluciones por minuto en la primera solución (**solución A**). Después se agregaron 17.04 gr de cloruro de estaño dihidratado ($\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en la **solución A**, dando como resultado una segunda solución (**solución B**). Agregar 1.47 gr de cloruro de bario dihidratado ($\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) más 20 ml de agua destilada obteniendo una tercera solución (**solución C**). Agitar las tres soluciones A, B y C durante una hora.

Después se agregó 80 ml de etilenglicol, 25 min después se agregaron 20 ml de NH_4OH por goteo. se dejaron agitar por 3 hrs. Pasadas las 3 horas se retiró de la parrilla y se dejó sedimentar.

2da parte de la preparación de los nanomateriales:

Nuevamente se depositó en un vaso de precipitado 200 ml de agua destilada y 50 ml de alcohol n propílico y se dejó agitar por 15 min a 60 rpm (**solución A**). Después se agregaron 17.04 gr de $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ siguiendo con la agitación de la **solución A**. Pasando estos pasos se procedió a pesar 2.37 gr de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y se agregó directamente a la **solución B**. Después la **solución C**, se dejó agitar durante 1 hr. Posteriormente agregamos 80 ml de etilenglicol y dejamos agitar por 25 min, pasado este tiempo añadimos por medio de goteo 20 ml de NH_4OH una vez terminado de verter esto, dejamos agitar por 3 hrs pasado este tiempo retiramos de la parrilla y dejamos sedimentar.

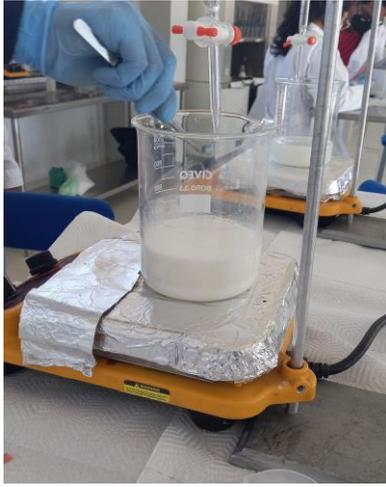


Figura 8: Mezcla homogénea de la solución A y B

3era parte de la preparación de los nanomateriales:

En el vaso de precipitado se depositaron 200 ml de agua destilada y 50 ml de alcohol n propílico y se dejaron agitar durante 15 min a 60 rpm en la **solución A**. Después se agregaron 17.04 gr de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ siguiendo con la agitación de la **solución A**. Se dejó agitar durante 1 hr la **solución B**. Después agregamos 80 ml de etilenglicol y dejamos agitar por 25 min, pasado este tiempo se añadió mediante la técnica de goteo 20 ml de NH_4OH , una vez terminado de verter nuevamente se dejó agitar por 3 hrs, pasado este tiempo retiramos de la parrilla y dejamos sedimentar.

5.- Al finalizar esto se deberán de colocar todas las muestras en tubos de ensaye a los cuales se les tienen que agregar etilenglicol y ponerlas a ultrasonicar con el fin de que llegue a la viscosidad deseada, para ello se le agregó a cada muestra 1 ml de etilenglicol, luego de esto se pusieron a ultrasonicar durante 30 min, una vez pasado este tiempo hay que retirarlos de la tina ultrasónica y comprobar su viscosidad, en este caso no se llegó a lo esperado así que nuevamente se agregó etilenglicol (2 ml), después se mezclaron bien los compuestos, esto debido a que algunos mantenían una estructura granular en vez de

líquida, otra vez se va a ultrasonicar por 30 min y se va a repetir el mismo procedimiento de comprobación de la viscosidad, en caso de que no repitan los intervalos de 30 min, luego otros 30 min. Figura 9 y 10.



Figura 9: Muestras después de ultrasonicar (un ángulo)



Figura 10: Muestras después de ultrasonicar (otro ángulo)

6.- Una vez teniendo todas las muestras podemos ir preparando los vidrios donde se van a colocar las muestras, para ello se realizaron varios cortes en vidrios de diferentes proporciones, hasta que estos queden en pedazos pequeños, una vez esto hay que limpiarlos con etanol, agua destilada, ácido clorhídrico, acetona, al final hay que dejarlos en un matraz y sellarlos con Parafilm, para que los vidrios no sean afectados por la temperatura del medio ambiente o cualquier otro agente externo, así como también para mantener los vidrios frescos.

7.- Ahora podemos realizar la técnica de "drop casting" o goteo para depositar las películas, esta técnica consiste en usar una parrilla eléctrica, unas pinzas de disección, una pipeta, un termómetro, una mufla, unas servitoallas, los vidrios, entre otras cosas. Iniciamos poniendo la parrilla a 100 °C, en este caso esta parrilla no era programable así que para eso se usó el termómetro, en cuanto la parrilla este por casi los 90 °C comenzamos a depositar las películas o gotas de las diferentes muestras en vidrios, una vez depositada la primer gota debemos de poner a calentar el vidrio con la muestra a 100

°C para que se solidifique la muestra, después colocamos otra gota y volvemos a poner la muestra a 100 °C, y seguimos con la misma dinámica hasta que en total hayamos colocado tres gotas, al finalizar esto debemos de ponerle contactos de plata a todas las películas de las muestras, una vez se hayan secado los contactos podemos continuar introduciendo las películas en una mufla a 300 °C, se recomienda poner todas las muestras al mismo tiempo, para que de esta forma no se pierda tiempo, al terminar este proceso podremos observar cómo algunas películas tendrán ciertos cambios en su estructura física Figura 11; Finalmente hay que guardar todas las muestras en cajas de Petri Figura 12, para evitar que cualquier agente externo las afecte antes de sensorlas.



Figura 11: Muestras recién salidas de la mufla



Figura 12: Muestras en cajas de Petri

Tabla 6: Tabla de las muestras totales

Nombre de la Muestra	Reactivo O Precursor	Agente dopante	Compuesto	Nomenclatura	Coloración	Rendimiento
Nitruro de Carbono	Carbono y Nitrógeno	-	-	C_3N_4	Beige	0.7 g
Óxido de Estaño	Estaño	-	-	SnO_2	Blanca	7.452 g
Óxido de Estaño dopado con Bario	Estaño	Bario	-	$SnO_2: Ba$	Blanca	6.774 g
Óxido de Estaño dopado con Plomo	Estaño	Plomo	-	$SnO_2: Pb$	Blanca	7.541 g
Nitruro de Carbono combinado con Óxido de Estaño	Carbono y Nitrógeno	-	Óxido de estaño	$C_3N_4 + SnO_2$	Beige	-
Nitruro de Carbono combinado con Óxido	Carbono y Nitrógeno	Bario	Óxido de estaño	$C_3N_4 + SnO_2: Ba$	Blanca con café	-

de Estaño dopado de Bario						
Nitruro de Carbono combinado con Óxido de Estaño dopado de Plomo	Carbono y Nitrógeno	Plomo	Óxido de estaño	$C_3N_4 + SnO_2$: Pb	Amarillenta	-

8.- Finalmente se realizaron diversos análisis para poder comprobar los diferentes aspectos de las muestras, para ello primero se realizó un Análisis de la Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, el cual se encarga de detectar la morfología de la muestra gracias a la amplificación de su lente. Después se usó el análisis Raman para ver qué porcentaje de los nanocompuestos se encuentran presentes en las diferentes muestras analizadas, esto se realiza en base a la respuesta del sensor a cierta temperatura y finalmente se realizó un proceso de sensado de gases a diferentes temperaturas con el fin de caracterizar las muestras.

2.3 Características del dispositivo

Para realizar la detección de CO_2 se requiere de un dispositivo el cual podemos ver el esquema en la Figura 13, que este provisto de un controlador de temperatura o controlador PDI, un cerámico, una placa de resistencia de calentamiento (resistencia), una cámara de vacío o cámara de detección de gases, gases para realizar la simulación o medición del entorno (CO_2), este debe de tener un controlador de flujo masico para saber en todo momento que concentración se le está administrando a la muestra, una salida de aire, un termopar, un multímetro, contactos o sondas, una computadora para traducir los datos y contenerlos (sistema de adquisición de datos), un porta muestras, un sistema de bombeo, en este caso se planeó realizar una modificación del equipo para facilitar y proteger las muestras, debido a que el equipo anterior podía causar ciertos daños a los contactos haciendo que las muestras no sean detectables y/o legibles al multímetro, teniendo como consecuencia la repetición de poner los contactos en las muestras [44].

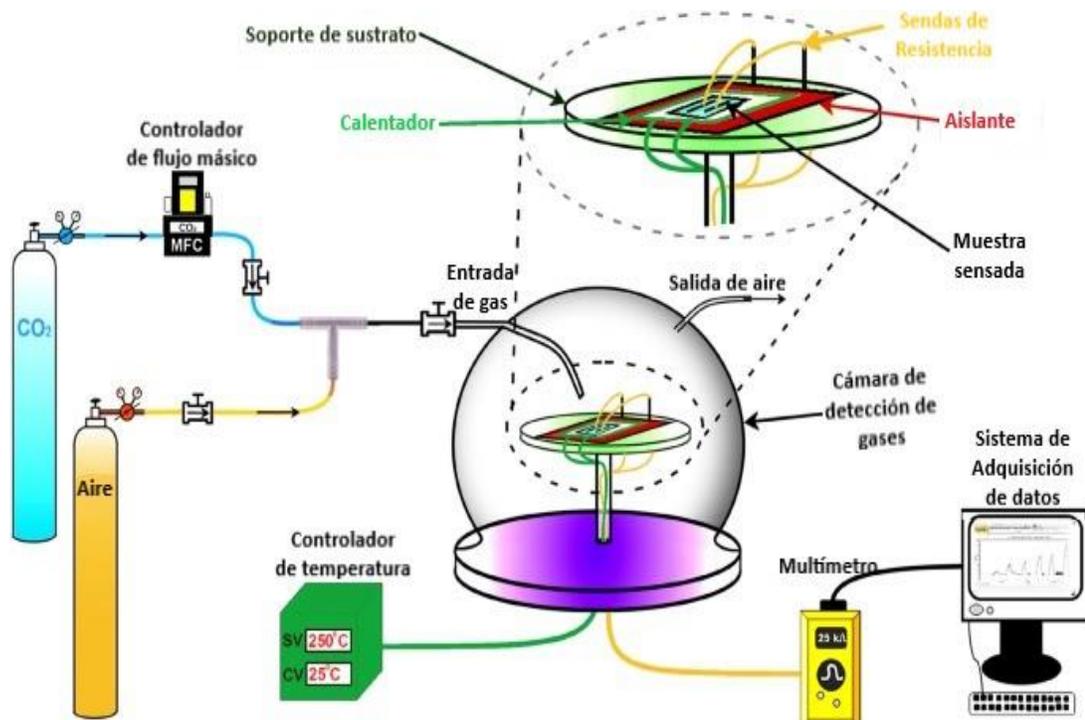


Figura 13: Esquema de las partes que conforman el dispositivo para operar las muestras

2.4 Método de deposición de las películas

El método empleado para la deposición de las diferentes películas de las muestras fue el "drop casting" Figura 14, el cual es considerado uno de los métodos más ambiguos y sencillos, debido a que este consiste en que una vez que tengamos la muestra con la consistencia y viscosidad deseada, podemos tomar una pipeta o gotero para extraer parte ellas y una vez esto realizar la deposición de las películas.

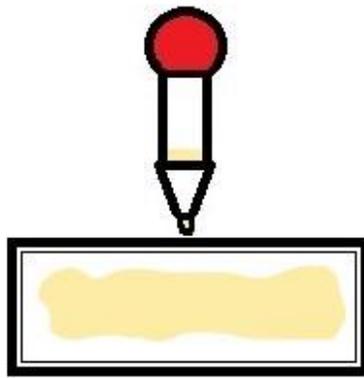
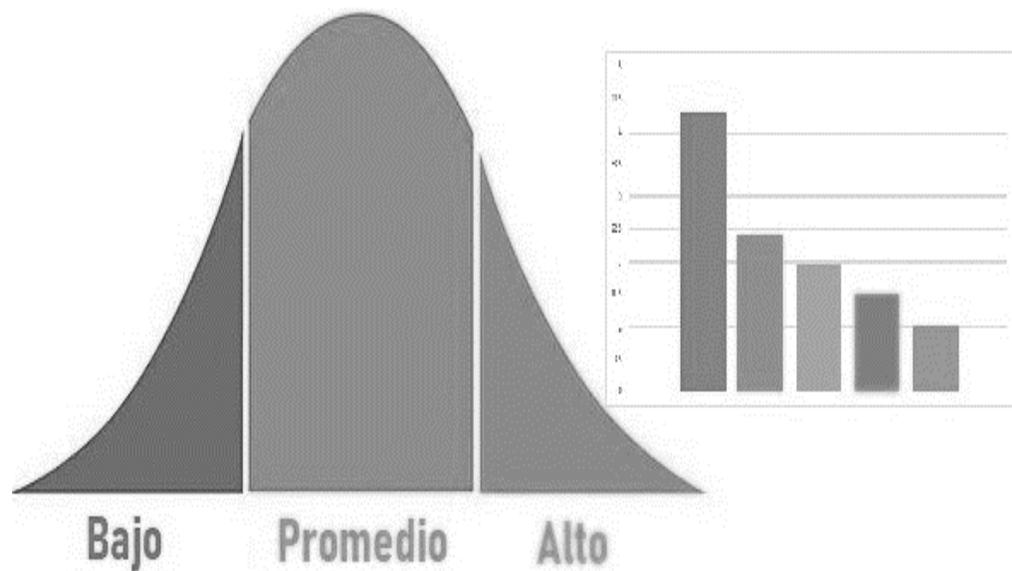


Figura 14: Representación del método "drop casting"

CAPITULO 3



RESULTADOS

3.1 Resultados

En este apartado se describen las características a analizar de las diferentes muestras, así como también se realiza un análisis de los gráficos.

3.1.1 Análisis de la Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

La siguiente técnica es mejor conocida como High Resolution Transmission Electro Microscopy (HRTEM), es una herramienta para la caracterización de las nanoestructuras, proveyendo un amplio rango de diferentes modos de imagen, así como también para acceder a la información de la composición elemental y la estructura electrónica con alta sensibilidad. A medida que la investigación de materiales comienza progresivamente a centrarse cada vez más en optimizar la función del material y en el comportamiento a nanoescala, la información precisa a esta resolución se hace cada vez más esencial. Entrega la información estructural más detallada posible en orden para caracterizar fundamentalmente las muestras hasta su organización atómica. Esto es invaluable para la investigación de nanomateriales, ya que las variaciones e inconsistencias estructurales menores pueden generar cambios sustanciales en las propiedades del material [45].

Esta acción se produce cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra. Que una vez que los electrones colisionan con la muestra, en base a su grosor y al tipo de átomos que la conforman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre un dispositivo de carga acoplado (CCD) [46].

Su función principal de esta técnica es determinar la estructura morfológica de las muestras, el tamaño de partícula de estos y sus defectos.

En base a esto se realizó el siguiente estudio de adsorción a temperatura ambiente para compuestos orgánicos volátiles (VOC's) de óxido de estaño (SnO_2) puro y dopado (Ba y Pb) Figura 15.

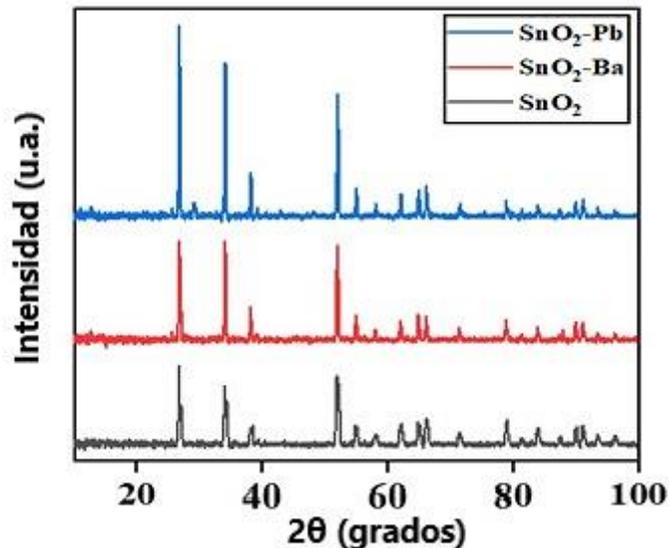


Figura 15: Estudio de adsorción de las muestras operando a temperatura ambiente.

SnO₂

Las siguientes imágenes que se presentan a continuación pertenecen a la muestra del óxido de estaño (SnO₂) a diferentes distancias medidas en nanómetros.

En la siguiente imagen de una muestra de óxido de estaño Figura 16 a), se puede apreciar que esta muestra presenta una estructura compacta con una morfología amorfa, la cual presenta un tamaño de partícula de 200 nm.

En cambio, en la Figura 16 b), 16 c) y 16 d) se observa la muestra ya mencionada, pero vista a 50 nm desde diferentes ángulos, donde aún se aprecia como todas las partículas son de diferentes tamaños al igual que amorfas.

En la siguiente figura 16 e) se observa la muestra de SnO₂ a 20 nm, que como se puede ver sus partículas siguen siendo diferentes, pero más similares, algunas con morfología circular, ovalada y amorfa.

En la figura 16 f) se presenta la muestra anterior en una distancia de 10 nm, en la cual se ve como una partícula tiene una forma entre hexagonal y octagonal, mientras que el resto circular.

Finalmente, la figura 16 g) a 5 nm enseña la partícula más pequeña de toda la muestra, de la cual tiene características similares a un octágono o a un círculo deforme y como podemos ver esta es cristalina, ya que si miras bien la imagen se logra ver la partícula detrás de ella, es decir, se transparenta.

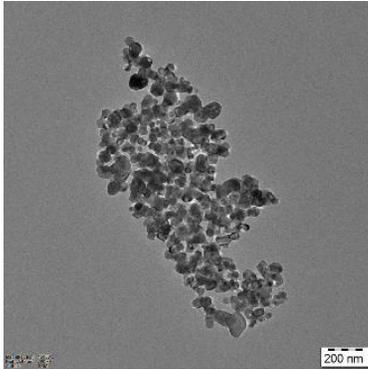


Figura 16 a): SnO₂ 200 nm

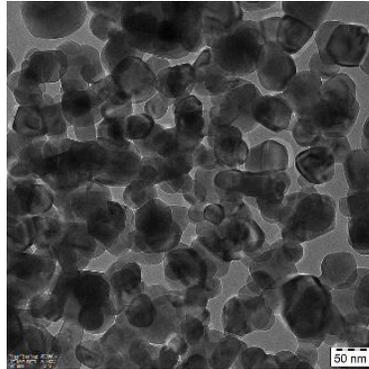


Figura 16 b): SnO₂ 50 nm

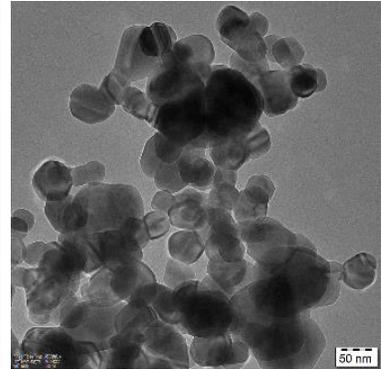


Figura 16 c): SnO₂ 50 nm

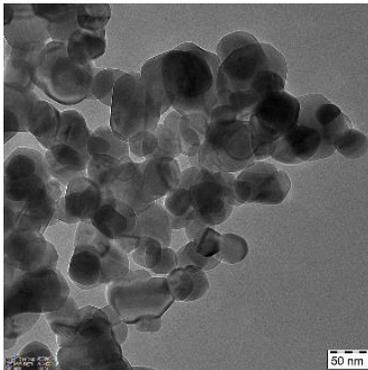


Figura 16 d): SnO₂ 50 nm

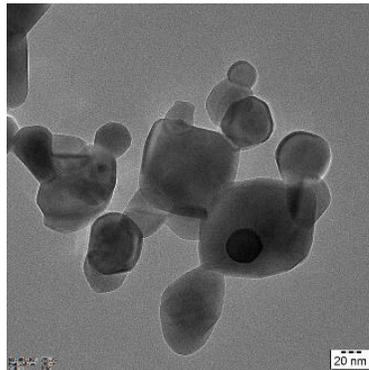


Figura 16 e): SnO₂ 20 nm

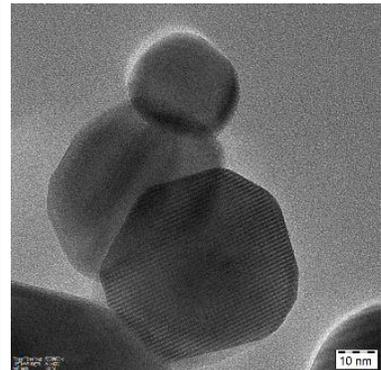


Figura 16 f): SnO₂ 10 nm

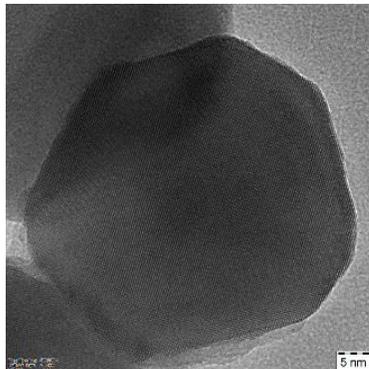


Figura 16 g): SnO₂ 5 nm

SnO₂: Ba

A continuación, se presentan todas las muestras del óxido de estaño dopado de bario (SnO₂: Ba) a diferentes escalas.

La Figura 17 a) presenta la muestra de SnO₂: Ba en una escala de 200 nm, donde se pueden ver las partículas que tienen diferentes formas, que estas al estar en conjunto conforman la muestra en su totalidad.

En la Figura 17 b) se encuentra la muestra ya mencionada a 100 nm de escala, que al igual que la Figura anterior se aprecian unas partículas de variadas formas que también al estar unidas estas forman una figura amorfa.

De acuerdo a la Figura 17 c) donde se muestran las partículas en una escala de 20 nm, de manera que esto auxilia en que se puedan ver con mayor nitidez y definición, dando origen a una figura amorfa. En cambio, en la Figura 17 d) se presenta la misma muestra al igual que la anterior a una escala de 20 nm, pero en un ángulo diferente, donde podemos rescatar que se puede identificar como la morfología de la mayoría de las partículas es cristalina, ya que estas permiten ver la partícula detrás de ellas.

La imagen que le sucede a esta es la Figura 17 e), donde se ve como aquellas partículas que fueron captadas tienen la misma forma y presentan una morfología cristalina, ya que permite el paso de la luz a través de ellas.

Por último, se presenta dos imágenes a 5 y 2 nm de escala, las cuales se exponen en las Figuras 17 f) y 17 g) respectivamente, donde como en el caso anterior se encuentran varias partículas con las características ya mencionadas, al igual que otras que no permitían el paso de la luz.

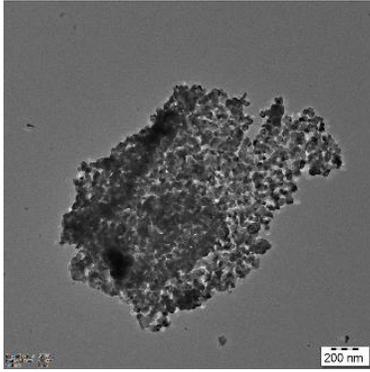


Figura 17 a): SnO₂: Ba 200 nm

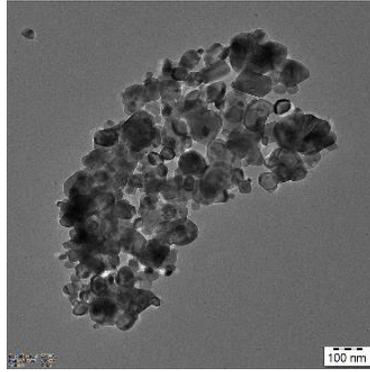


Figura 17 b): SnO₂: Ba 100 nm

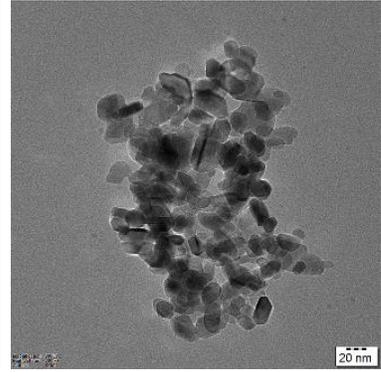


Figura 17 c): SnO₂: Ba 20 nm

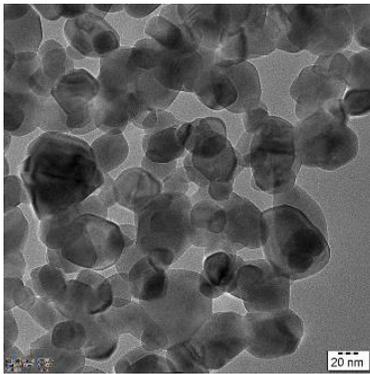


Figura 17 d): SnO₂: Ba 20 nm

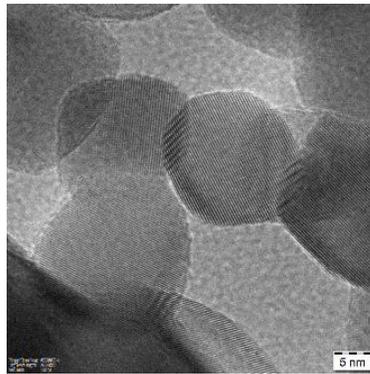


Figura 17 e): SnO₂: Ba 5 nm

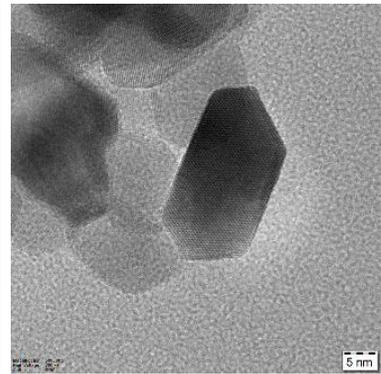


Figura 17 f): SnO₂: Ba 5 nm

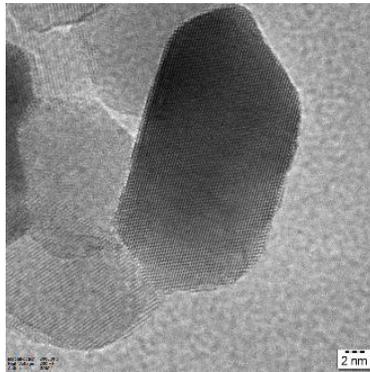


Figura 17 g): SnO₂: Ba 2 nm

SnO₂: Pb

Para finalizar se realizó el análisis al óxido de estaño dopado de plomo (SnO₂: Pb).

Se presenta el siguiente caso de la muestra ya dicha vista desde 200 nm en la Figura 18 a), donde se aprecian dos figuras desiguales amorfas con una coloración negra, por lo cual esto nos dice que no permiten el paso de la luz.

Después se realizaron los siguientes análisis a una escala de 100 nm como se presenta en la figura 18 b) y 18 c), que estas al ser analizadas se puede ver notablemente como la primera posee una estructura cristalina a diferencia de la segunda que es más sólida, por otra parte, en la segunda hay elementos con un tamaño de partícula menor, las cuales se presentan a continuación en la Figura 18 d) a 50 nm donde se observan estructuras amorfas y de ahí hasta lo que es la Figura 18 g) donde se ve la partícula con el menor tamaño de todas, vista desde 5 nm con una morfología rectangular cristalina.

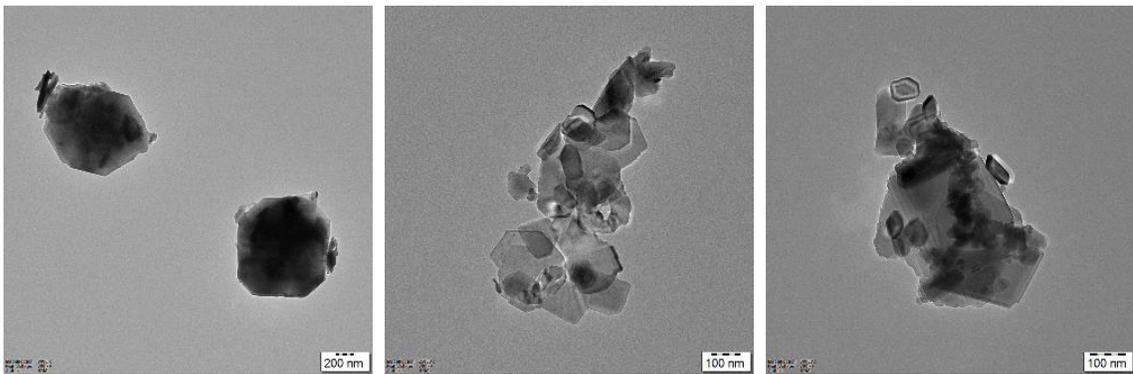


Figura 18 a): SnO₂: Pb 200 nm

Figura 18 b): SnO₂: Pb 100 nm

Figura 18 c): SnO₂: Pb 100 nm

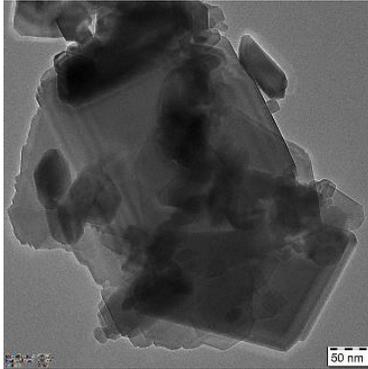


Figura 18 d): SnO₂: Pb 50 nm

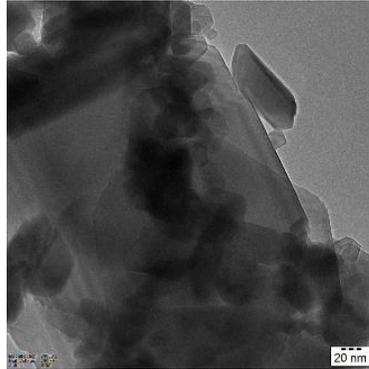


Figura 18 e): SnO₂: Pb 20 nm

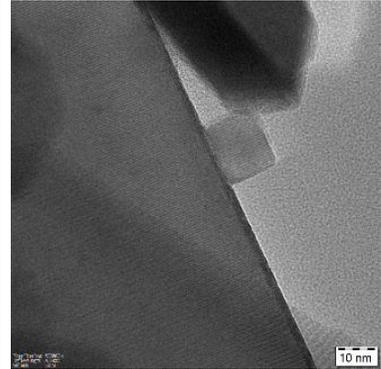


Figura 18 f): SnO₂: Pb 10 nm

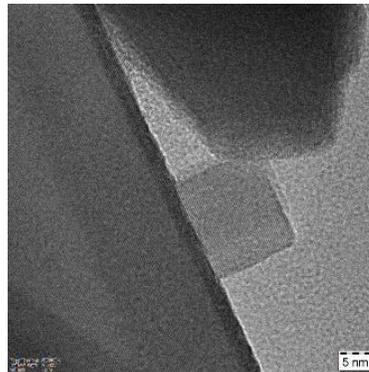


Figura 18 g): SnO₂: Pb 5 nm

Desafortunadamente al realizar el HRTEM con las muestras de nitruro de carbono (C₃N₄) y sus demás variantes (dopadas), no dio resultado alguno, debido a que a la hora de que se realizó la sintetización de todos los nanomateriales, el resultante del nitruro de carbono fue del 10% con respecto al del óxido de estaño.

3.1.2 Análisis del Espectro de Raman

Es una técnica basada en la resonancia de las moléculas al recibir vibraciones mediante el uso de la luz para generar movimiento molecular. Los fotones de la luz son absorbidos por la muestra y luego estos son reemitidos. Su función principal es la de proporcionar información sobre la composición química de la sustancia, pero también sobre la cristalinidad, el polimorfismo o los cambios en la presión y la temperatura [47].

Un espectro Raman es una poderosa herramienta para la investigación de materiales. El cual requiere un microscopio Confocal Raman.

Una vez hecho el análisis de Raman, continuamos con la interpretación de los datos obtenidos. De esta forma generamos una gráfica con esos datos, como la que se aprecia a continuación.

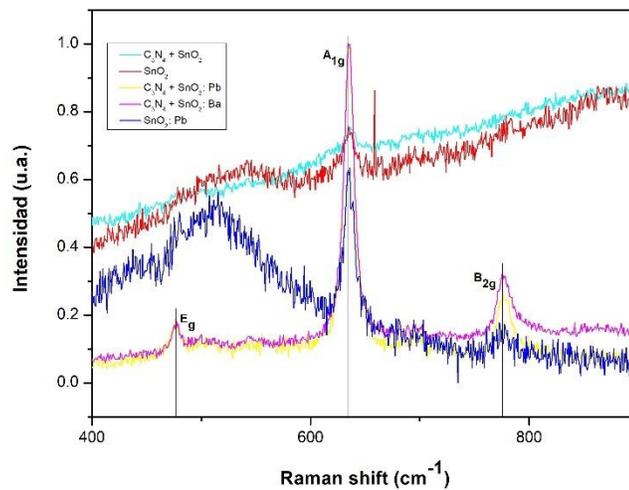


Figura 19: Espectro del Raman de cinco muestras.

La siguiente Figura 19 muestra la evolución del espectro del Raman del C₃N₄, SnO₂ y sus diferentes variantes dopadas (bario y plomo), así como también sus compuestos. Donde el pico Raman a los 477 cm⁻¹ corresponde al modo E_g, el cual se encuentra relacionado con la

vibración del oxígeno en el plano del oxígeno. Los picos Raman detectados a los 630 cm^{-1} y 773 cm^{-1} corresponden al A_{1g} and B_{2g} , respectivamente donde ambas se encuentran relacionadas a la expansión y contracción del enlace de SnO.

La disminución de la intensidad de estos dos picos con el incremento del contenido F en los patrones del SnO_2 puede ser debido a la disminución del tamaño de grano, porque los modos A_{1g} y B_{2g} son sensibles al tamaño de grano.

3.1.3 Sensado de gases

La Técnica utilizada para el análisis de las muestras es la del sensado de gases para poder analizar cómo se comporta en el exterior la muestra y en base a que características se va a realizar.

A continuación se presenta la Tabla 7, que muestra los conceptos que se irán viendo durante este capítulo.

Tabla 7: Abreviados de los conceptos

Concepto	Abreviatura
Respuesta Dinámica	RD
Respuesta del Sensor	RS
Tiempo de Respuesta	TR
Tiempo de Recuperación	TRec
Repetitibilidad	R

3.1.3.1 Respuesta Dinámica (RD)

Las siguientes gráficas se refieren a la respuesta dinámica del sensor, donde nos van a mostrar cómo se fueron comportando todas las muestras (C_3N_4 , SnO_2 , SnO_2 : Ba, SnO_2 : Pb, $C_3N_4 + SnO_2$, $C_3N_4 + SnO_2$: Ba, $C_3N_4 + SnO_2$: Pb) durante su operación, es decir, como fue la carga desde sus comienzos en su operación, en concentraciones de 5 – 100 ppm, algunos en diferentes temperaturas, etc.

Próximamente se presentan tres gráficos en base a diferentes temperaturas (300 – 100 °C).

En la Figura 20 se presentan siete muestras (C_3N_4 , SnO_2 , SnO_2 : Ba, SnO_2 : Pb, $C_3N_4 + SnO_2$, $C_3N_4 + SnO_2$: Ba y $C_3N_4 + SnO_2$: Pb) con sus respectivos RD, de acuerdo a esta gráfica se observa que solo cuatro de las muestras como es: SnO_2 : Ba, $C_3N_4 + SnO_2$, $C_3N_4 + SnO_2$: Ba y $C_3N_4 + SnO_2$: Pb al estar funcionando a 300 °C de manera separada, donde las RD juegan un papel importante debido a que gracias a esto podemos apreciar que estas muestras tienen cierta similitud, la cual es que son influenciadas por el óxido de estaño (SnO_2) y un agente

dopante como es el bario y plomo, sin embargo existen sus excepciones.

Luego en la Figura 21 se presentan cinco muestras (SnO_2 : Ba, SnO_2 : Pb, $\text{C}_3\text{N}_4 + \text{SnO}_2$, $\text{C}_3\text{N}_4 + \text{SnO}_2$: Ba, $\text{C}_3\text{N}_4 + \text{SnO}_2$: Pb) con sus respectivos DR, los mejores resultados de la RD en este caso fueron de tres muestras como es del SnO_2 : Ba, SnO_2 : Pb y $\text{C}_3\text{N}_4 + \text{SnO}_2$: Ba, que estuvieron operando a 200 °C de forma individual, donde las RD que se encuentran plasmadas fueron las que se buscaban obtener y casualmente todas estas muestras también tienen un elemento en común o más, uno de ellos es el SnO_2 y otro es un agente dopante como es el bario, pero en base a lo visto las mejores muestras y las más estables son aquellas que estaban dopadas con bario, en cambio aquellas que contienen plomo presentan una pequeña diferencia en cuanto a su estabilidad. Por ello podemos decir que al dopar al óxido de estaño con ciertos componentes obtenemos resultados positivos al operar a 200 °C.

En la siguiente Figura 22 se encuentran dos muestras trabajando a 100 °C con sus respectivos RD, estas muestras tienen cierta coincidencia como puede ser la presencia de SnO_2 , que como hemos visto con anterioridad este óxido tiene un papel muy importante en la estabilidad de la carga de las muestras al estar siendo operadas con diferentes concentraciones de CO_2 desde 1 a 100 ppm.

Como se puede ver en la mayoría de las muestras se puede percibir que fueron operando de manera correcta durante el proceso de sensado de gases, una que otra presenta anomalías o discrepancias.

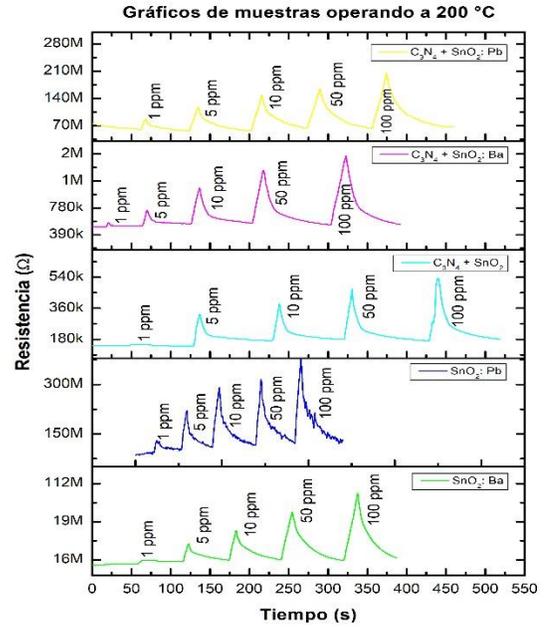
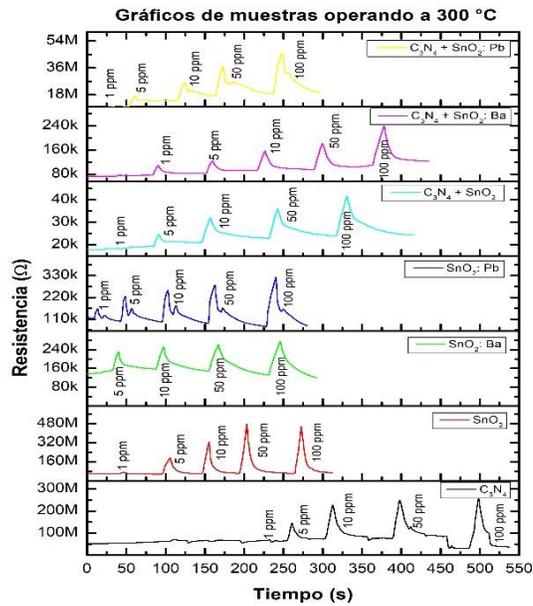


Figura 20: Respuesta dinámica de siete muestras operando a 300 °C. Figura 21: Respuesta dinámica de siete muestras operando a 200 °C.

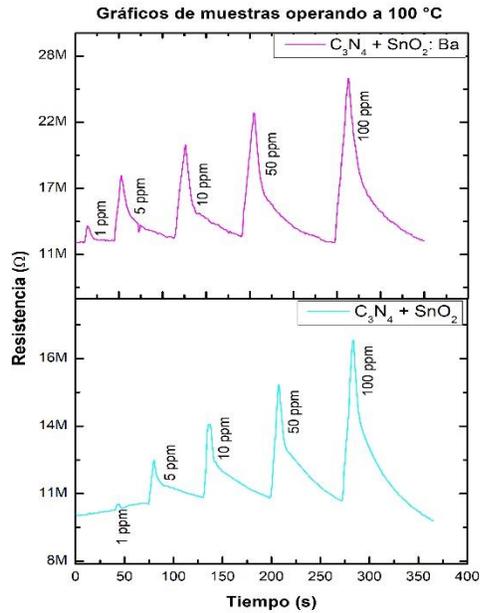


Figura 22: Respuesta dinámica de dos muestras que estuvieron operando a 100 °C.

3.1.3.2 Respuesta del Sensor (RS)

Los gráficos que se verán a continuación van en base a la respuesta del sensor vs concentración de CO₂, por ello nos vamos a referir con la denominación RS al hablar acerca de la respuesta del sensor.

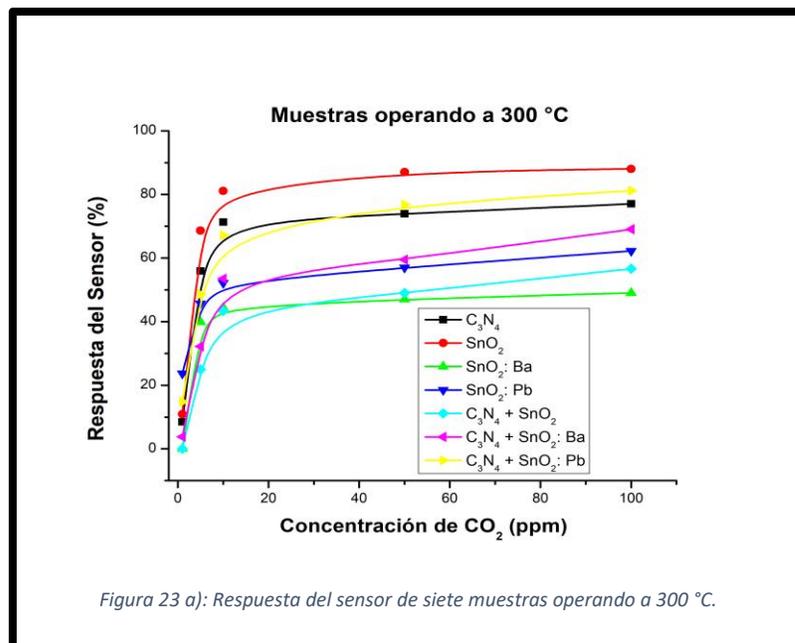
En la siguiente gráfica se muestra lo que es la RS de siete muestras a 300 °C Figura 23 a) (C₃N₄, SnO₂, SnO₂: Ba, SnO₂: Pb, C₃N₄ + SnO₂, C₃N₄ + SnO₂: Ba y C₃N₄ + SnO₂: Pb) a 300 °C, donde el SnO₂ viene representado por una línea con círculos color rojo es el que tiene el mayor porcentaje de respuesta de sensado con un porcentaje entre 10 – 90%, mientras que el SnO₂: Ba con una línea con triángulos color azul tiene el menor porcentaje de respuesta de sensado con 5 – 45%. En este caso se puede apreciar que los compuestos puros presentan una mayor RS, sin embargo, también tiene sus excepciones en ambos lados.

Como se puede apreciar en este caso cinco de las muestras se muestran en la Figura 23 b) (SnO₂: Ba, SnO₂: Pb, C₃N₄ + SnO₂, C₃N₄ + SnO₂: Ba, C₃N₄ + SnO₂: Pb) reaccionaron a la temperatura de 200 °C y al analizar la RS podemos ver como C₃N₄ + SnO₂ y el SnO₂: Pb actúan en cierto punto de la misma manera al reaccionar a la concentración de CO₂ entre 10 y 100, donde el SnO₂: Pb tiene la respuesta de sensado mayor de ambas y entre todas las muestras, también hay otras muestras que se comportan casi de la misma manera que las anteriores como es C₃N₄ + SnO₂: Ba y C₃N₄ + SnO₂: Pb, las cuales reaccionan entre 50 y 100 con una pequeña diferencia de valores (<>5).

El siguiente gráfico que se presenta en la Figura 23 c), representa la realización del sensado a 100 °C, donde se puede apreciar la RS de solo dos muestras que reaccionaron a esta temperatura, a lo que nos quiere decir que estos sensores son selectivos en cuanto a cierta temperatura, ya que normalmente este tipo de sensores reaccionan a 300 °C. En este caso la combinación de compuestos fue lo que ayudo a llegar esto.

También se puede ver que el C₃N₄ + SnO₂: Ba tiene la mayor respuesta de sensado.

De acuerdo a las siguientes afirmaciones podemos concluir que la mayoría de las muestras se saturan a 300 °C al llegar al RS porcentual de 10 – 100 ppm de CO₂, a lo cual quiere decir que las vacancias fueron ocupadas en su totalidad por ende esta llega a saturarse una vez no quedan vacancias disponibles donde ocupe un lugar el CO₂, en cambio al ver la RS registrada a 200 °C vemos como las muestras no llegan a saturarse en ninguno de sus porcentajes, además que solo dos muestras (C₃N₄, SnO₂) no reaccionan a esta temperatura. En cambio, al observar las muestras a 100 °C donde solo dos muestras reaccionaron se puede concluir que las dos muestras presentan selectividad debido a que pueden operarse a cierta temperatura, cuando normalmente este tipo de muestras son operadas a 300 °C, además que gracias a esto también pueden llegar a tener portabilidad debido a que no se requiere de una gran fuente de poder para que estas alcancen los 100 °C.



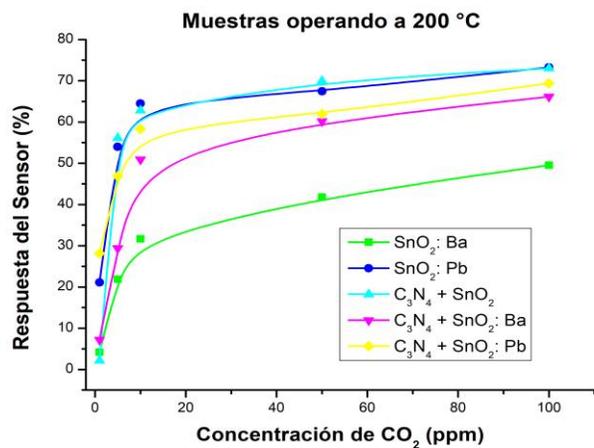


Figura 23 b): Respuesta del sensor de cinco muestras operando a 200 °C.

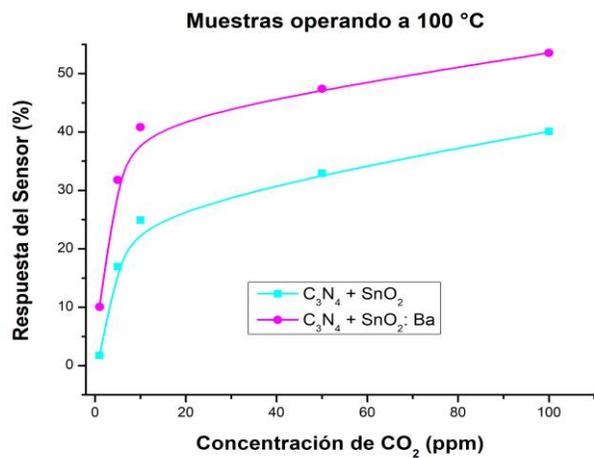


Figura 23 c): Respuesta del sensor de dos muestras operando a 100 °C.

3.1.3.3 Tiempo de Respuesta (TR)

Los siguientes gráficos analizados a continuación son en base al tiempo de respuesta vs muestra, donde el tiempo de respuesta influye de manera muy importante, ya que para que una muestra sea considerada que reacciona bien esta deberá de tener un tiempo escalar de acuerdo a cada concentración (1 – 100 ppm).

La siguiente gráfica Figura 24 a), demuestra el tiempo de respuesta de siete muestras (C_3N_4 , SnO_2 , SnO_2 : Ba, SnO_2 : Pb, $C_3N_4 + SnO_2$, $C_3N_4 + SnO_2$: Ba y $C_3N_4 + SnO_2$: Pb) que reaccionaron a 300 °C las cuales registraron diferentes tiempos de respuestas en diferentes concentraciones de CO_2 (1 – 100 ppm), iniciando con el mayor tiempo de respuesta en la primera concentración de 1 ppm, la cual tiene un tono negro en la muestra del $C_3N_4 + SnO_2$: Pb, la que le sucede es la concentración de 5 ppm con un aspecto rojizo en la muestra del SnO_2 , luego de esto viene la concentración de 10 ppm con una pigmentación azul en la muestra $C_3N_4 + SnO_2$, después viene la concentración de 50 ppm con una coloración rosa de la muestra SnO_2 : Ba y por último la concentración final (100 ppm) con una tonalidad verde de la ya mencionada muestra. Las mejores muestras registradas son las que se encuentran dopadas y las mejores de ellas contienen bario (SnO_2 : Ba y $C_3N_4 + SnO_2$: Ba), exceptuando a una que tiene plomo SnO_2 : Pb.

Continuando con el tiempo de respuesta de cinco muestras (SnO_2 : Ba, SnO_2 : Pb, $C_3N_4 + SnO_2$, $C_3N_4 + SnO_2$: Ba, $C_3N_4 + SnO_2$: Pb) a 200 °C Figura 24 b), donde se ve que no solo una de las muestras tiene el mayor tiempo, sino que dependiendo la concentración de CO_2 va ir variando respecto a las muestras. En esta gráfica el TR más alto del SnO_2 : Ba es de la concentración más baja, es decir 1 ppm que se encuentra marcado con color negro, en cambio el TR más alto de la concentración de 5 ppm y de 10 ppm es del SnO_2 : Pb que está marcada con color rojo (5 ppm) y en azul (10 ppm), el $C_3N_4 + SnO_2$: Pb tiene el TR más alto de la concentración de 50 ppm que se encuentra con una coloración rosa y finalmente el TR más alto en la concentración final (100 ppm) del $C_3N_4 + SnO_2$: Ba que presenta una color verde oscuro.

Con esto podemos concluir que las muestras dopadas ($C_3N_4 + SnO_2$: Ba y $C_3N_4 + SnO_2$: Pb) fueron las que tuvieron mejor resultado.

Luego se obtuvieron los siguientes resultados respecto al TR de dos muestras operando a 100 °C Figura 24 c), donde podemos ver nuevamente como el $C_3N_4 + SnO_2$: Ba tiene un mayor tiempo de respuesta mientras que su contraparte que no se encuentra dopado de ningún elemento es menor, en este caso podemos ver como el agente dopante ha sido de gran utilidad, debido a que gracias a este se tiene una clara diferencia en las distintas concentraciones (5-100 ppm). Se puede apreciar que el tiempo registrado de ambas muestras fue de manera escalar y continua.

Una vez analizadas las tres figuras se puede apreciar que nuevamente las muestras dopadas tienen una clara ventaja sobre las puras, aunque también existen sus excepciones.

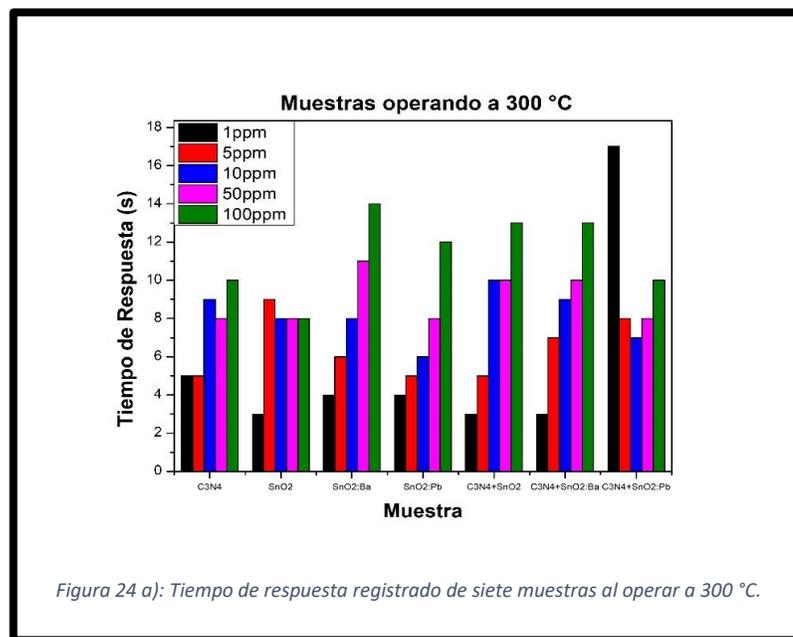


Figura 24 a): Tiempo de respuesta registrado de siete muestras al operar a 300 °C.

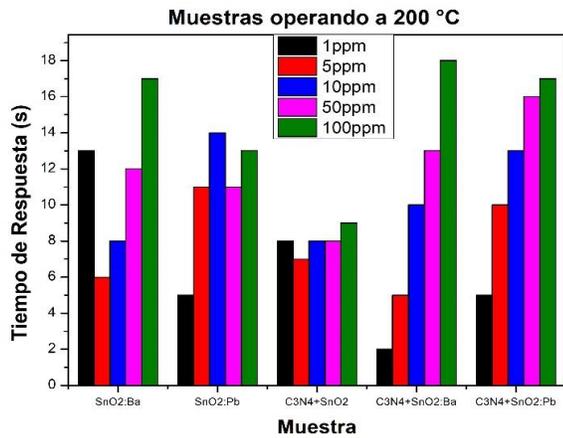


Figura 24 b): Tiempo de respuesta registrado de cinco muestras al operar a 200 °C.

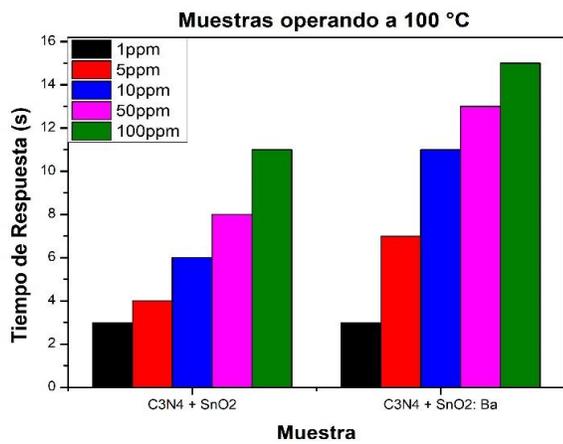


Figura 24 c): Tiempo de respuesta registrado de dos muestras al operar a 100 °C.

3.1.3.4 Tiempo de Recuperación (TRec)

Los siguientes gráficos analizados a continuación son en base al tiempo de recuperación vs muestra, donde el tiempo de recuperación influye de manera muy importante, ya que para que una muestra sea considerada que reacciona bien esta deberá de tener un tiempo escalar de acuerdo a cada concentración (1 – 100 ppm).

La siguiente gráfica Figura 25 a) expone el TRec de siete muestras (C_3N_4 , SnO_2 , SnO_2 : Ba, SnO_2 : Pb, $C_3N_4 + SnO_2$, $C_3N_4 + SnO_2$: Ba y $C_3N_4 + SnO_2$: Pb) a 300 °C, la concentración inicial (1 ppm) con un tinte negro con el menor tiempo de recuperación y el mismo es de dos muestras: C_3N_4 y SnO_2 : Ba, luego la concentración de 5 ppm con una coloración roja con el menor tiempo es de la muestra del SnO_2 : Ba,

Donde las muestras que actúan de manera correcta en su mayoría tienen SnO_2 como elemento principal y son las siguientes SnO_2 : Ba y $C_3N_4 + SnO_2$.

En la siguiente Figura 25 b), se pueden ver cinco muestras (SnO_2 : Ba, SnO_2 : Pb, $C_3N_4 + SnO_2$, $C_3N_4 + SnO_2$: Ba, $C_3N_4 + SnO_2$: Pb) reaccionando a 200 °C el RecT más corto de la concentración de 1 – 50 ppm es en la muestra del $C_3N_4 + SnO_2$: Ba los cuales tienen las siguientes coloraciones negra para 1 ppm, rojo para 5 ppm, azul para 10 ppm y rosa para 50 ppm; y en la última concentración (100 ppm) de la muestra de $C_3N_4 + SnO_2$: Pb que se representa con un color verde, lo que se puede ver es que el dopaje ha ayudado a mejorar las condiciones de las muestras.

Los mejores tiempos registrados son los dopados y nuevamente los que contienen SnO_2 como es SnO_2 : Pb y $C_3N_4 + SnO_2$: Ba.

Se registró el siguiente tiempo de recuperación durante el sensado de gases Figura 25 c) de dos muestras ($C_3N_4 + SnO_2$ y $C_3N_4 + SnO_2$: Ba) operando a 100 °C, en este caso es más importante que el tiempo de recuperación sea menor, debido a que esto quiere decir que el

nanocompuesto mantiene su estabilidad y como se puede distinguir el $C_3N_4 + SnO_2$ en las primeras concentraciones (1 - 5 ppm) es el que presenta menor tiempo y a su vez presenta el mismo tiempo de recuperación en 5 ppm que $C_3N_4 + SnO_2: Ba$, sin embargo luego de esta concentración el compuesto dopado nuevamente demuestra que lleva una ventaja sobre el que no esté dopado, ya que de 10-100 ppm es menor.

Para finalizar vemos como el TRec mayor y más estable contienen SnO_2 primordialmente, lo que quiere decir que al combinar este compuesto a otras sustancias podemos conseguir una mayor estabilidad en ellas, así como también al doparlos con plomo o bario, y una vez que analizamos todas las gráficas podemos ver como la temperatura influye de diferente forma en base a los dopajes de las muestras, aunque tiene sus excepciones.

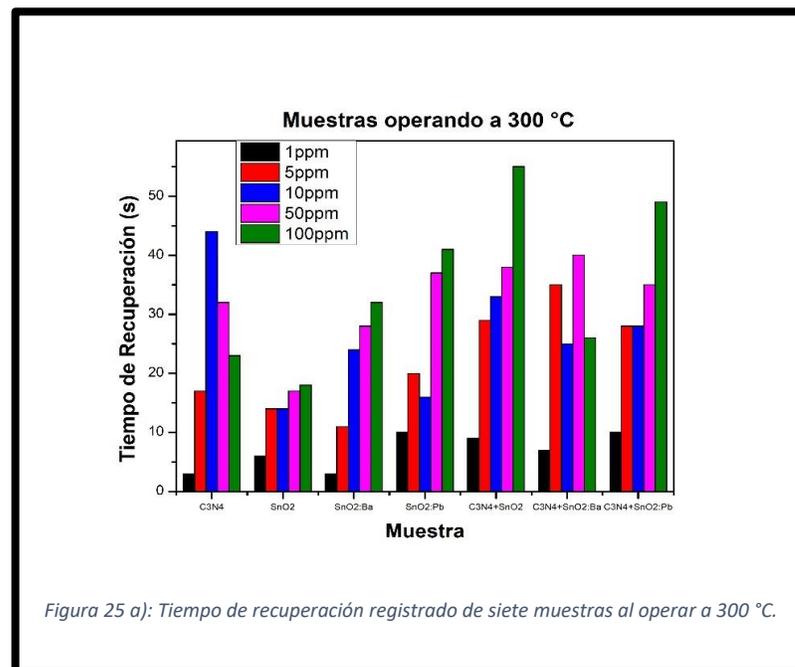


Figura 25 a): Tiempo de recuperación registrado de siete muestras al operar a 300 °C.

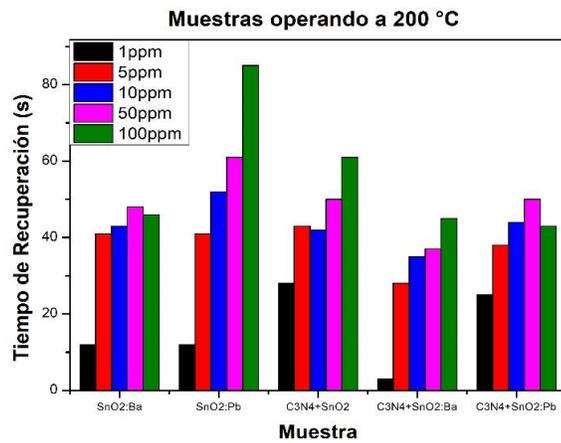


Figura 25 b): Tiempo de recuperación registrado de cinco muestras al operar a 200 °C.

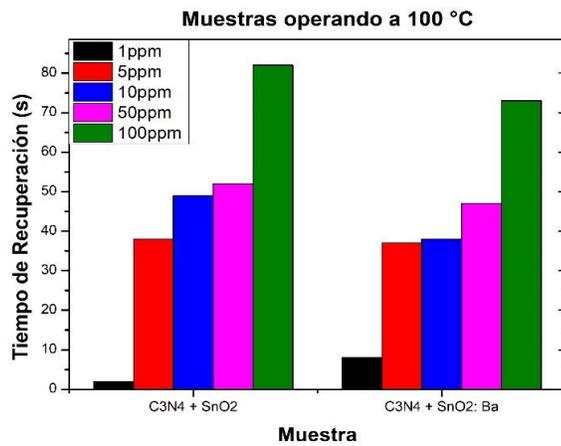


Figura 25 c): Tiempo de recuperación registrado de dos muestras al operar a 100 °C.

3.1.3.5 Repetibilidad (R)

La repetibilidad, es una medida que indica si una muestra reacciona de la misma manera, esto es para saber si las muestras pueden seguir siendo igual de funcionales que desde sus inicios (de operación) y su continuación. Para demostrar esto se realizó una comparación de todas las muestras al estar sometidas a una concentración de 100 ppm de CO_2 , para ello se repitió este proceso tres veces, de esta forma es que obtenemos lo que se conoce como la "repetibilidad" de ellas. Para ello se debe de hacer una comparación entre ciertas muestras, en este caso se realizó de acuerdo a las temperaturas de operación.

En la siguiente gráfica Figura 26 a) se presentan la repetibilidad de siete muestras (C_3N_4 , SnO_2 , SnO_2 : Ba, SnO_2 : Pb, $\text{C}_3\text{N}_4 + \text{SnO}_2$, $\text{C}_3\text{N}_4 + \text{SnO}_2$: Ba y $\text{C}_3\text{N}_4 + \text{SnO}_2$: Pb) que se encuentran operando a 300 °C, de las cuales solo podemos rescatar a: SnO_2 , SnO_2 : Ba, SnO_2 : Pb, $\text{C}_3\text{N}_4 + \text{SnO}_2$, $\text{C}_3\text{N}_4 + \text{SnO}_2$: Ba, $\text{C}_3\text{N}_4 + \text{SnO}_2$: Pb. Debido a que estas muestras si presentan cierta constancia, similitud y estabilidad en ellas, es decir, no presentan caídas o errores en ellas. En cambio, las muestras restantes presentan pequeñas alteraciones que pudieron haberse generado debido a agentes externos.

En este gráfico Figura 26 b), se pueden ver cinco muestras (SnO_2 : Ba, SnO_2 : Pb, $\text{C}_3\text{N}_4 + \text{SnO}_2$, $\text{C}_3\text{N}_4 + \text{SnO}_2$: Ba, $\text{C}_3\text{N}_4 + \text{SnO}_2$: Pb) las cuales reaccionaron a los 200 °C, algunas de estas muestras presentan irregularidades muy grandes, como es la $\text{C}_3\text{N}_4 + \text{SnO}_2$ que en esta gráfica tiene un color azul cian, esto podría ser debido a que la vida útil de este haya disminuido de manera considerable, una de las causas más acertadas sería la exposición constante al CO_2 . Así como algunos con pequeñas anomalías como es el $\text{C}_3\text{N}_4 + \text{SnO}_2$: Pb con una coloración amarilla, donde la falla que tiene fue originada por negligencia al estar manipulando la muestra. Una vez sabiendo esto podemos intuir que el resto de las muestras funcionaron de manera correcta, ya que vemos que siguen cierto patrón.

Finalmente, en la Figura 26 c), se encuentran presentes dos muestras ($C_3N_4 + SnO_2$ y $C_3N_4 + SnO_2: Ba$) a 100 °C, donde la mejor muestra es $C_3N_4 + SnO_2: Ba$, debido a que vemos que en la muestra de $C_3N_4 + SnO_2$ al hacer nuevamente la repetitibilidad, en ella se produce un incremento haciendo este que la intensidad promedio varíe con respecto a las demás.

Al analizar las gráficas en conjunto se observa que las muestras que contienen SnO_2 y las que se encuentran dopadas son aquellas que tienen un mejor rendimiento, estabilidad y vida útil.

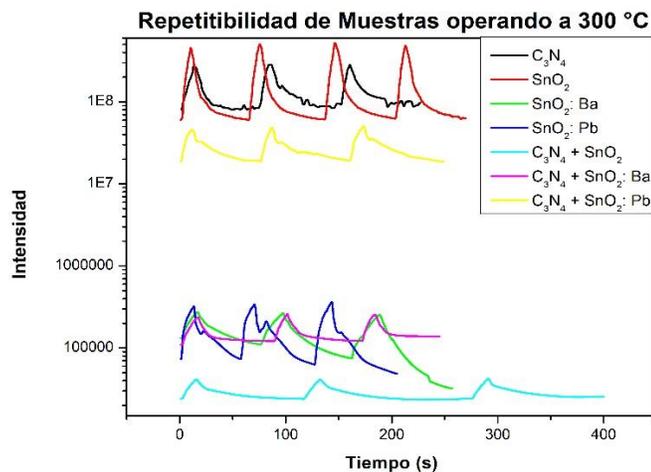


Figura 21 a): Repetitibilidad de siete muestras que estuvieron operando a 300 °C

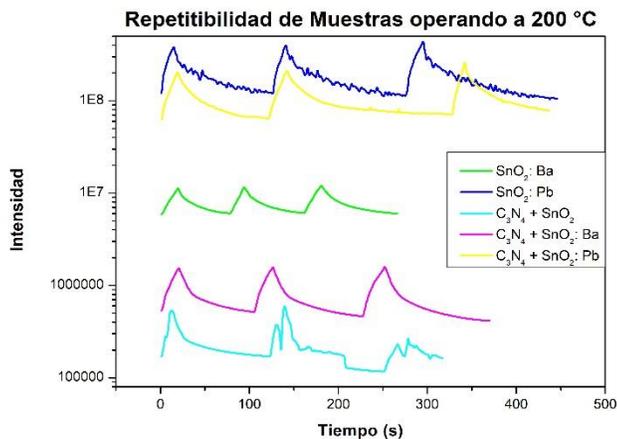


Figura 21 b): Repetitibilidad de cinco muestras que estuvieron operando a 200 °C.

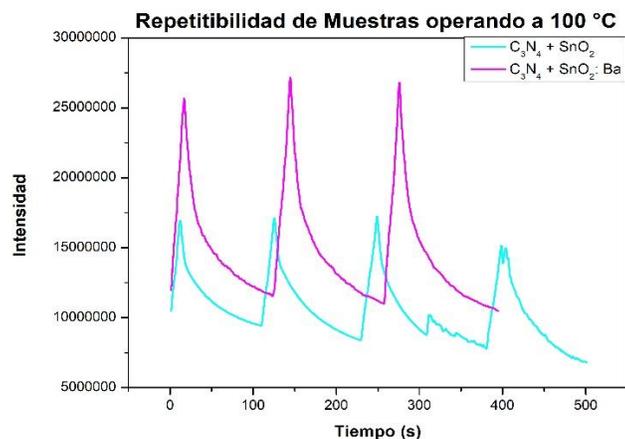


Figura 21 c): Repetibilidad de dos muestras que estuvieron operando a 100 °C.

3.2 Discusiones y análisis

En este apartado se van a analizar las discusiones que se fueron recabando durante el capítulo 1 hasta lo que es la finalización del capítulo anterior (Capítulo 3).

Como se ha mencionado con anterioridad en el [capítulo 1.5 pág. 13](#), este trabajo tiene como fin la medición del dióxido de carbono que se encuentra presente en un medio, en este caso el medio sería la campana del dispositivo, a diferencia de todos los demás autores que buscan la lectura de diversos gases presentes en ambientes de laboratorio, es decir, un ambiente artificial.

En este caso se hizo uso del nitruro de carbono, pero debido a su dificultad de síntesis y a la falta de utensilios de mayor capacidad, solo se pudo obtener una pequeña cantidad como se muestra en el [capítulo 2.1.3 pág. 17](#).

De acuerdo al análisis de la caracterización de las muestras se ha demostrado que el SnO_2 ha sido un elemento clave durante todo este proceso, debido a que ayuda a la estabilidad de la Respuesta Dinámica, tema ya visto en el [capítulo 3.1.3.1 pág. 39](#), ya que como bien sabemos la RD es un indicador de que vida útil es la que tendrán las muestras, ya que en dado caso que la estabilidad o que otro factor varíe en la muestra, esta se verá afectada. Luego vemos que también influye en el Tiempo de Recuperación donde las muestras que lo contengan tienen un tiempo mayor de recuperación y mayor estabilidad, esto se puede

consultar en el capítulo 3.1.3.4 pág. 46, después en la Repetibilidad se aprecia como aquellas muestras dotadas del óxido de estaño y sus variantes dopadas, son las que tienen los ciclos más similares a diferentes temperaturas de operación esto puede verse en la sección 3.1.3.5 pág. 48.

Después con el análisis Raman nuevamente vemos como el óxido de estaño es el que tiene un resultado positivo con respecto a las demás muestras, pero en este caso son los que son compuestos y además se encuentran dopados (bario y plomo).

Finalmente, al ver los resultados del HR-TEM se aprecia que, durante el proceso, solo tres muestras (SnO_2 , SnO_2 : Ba y SnO_2 : Pb) cumplieron con las características para la realización de este, de las cuales se aprecia que al estar siendo examinadas a 5 nm tienen una estructura morfológica cristalina.

CAPITULO 4

Conclusiones

Y

Referencias

4.1 Conclusiones

De acuerdo a todos los análisis realizados (caracterización, análisis Raman y HRTEM), se ha concluido que a la hora de fabricar sensores (puros, dopados y nanocompuestos) mediante el método de "drop casting", los que mejor responden han sido aquellos que su sintetización fue a partir del dióxido de estaño y sus variantes. Se han realizado unos testeos con estos sensores con respecto a uno comercial, dando un resultado positivo, debido a que se encuentra con valores cercanos al comercial, en este caso los sensores que se fabricaron fueron con materiales "económicos", es decir, tienen un costo mucho menor en comparación a los comerciales, así como también la sencillez de su creación, ya que fue con herramientas y equipos de menor valor, precisión, tecnología, entre otras cosas. Finalmente, en caso de que se quieran reproducir las muestras y/o sensores, se recomienda que utilicen una concentración de 10:4 y 10:5, donde el 10 corresponde al óxido de estaño, y el 4 - 5 es del nitruro de carbono.

4.2 Referencias Bibliográficas:

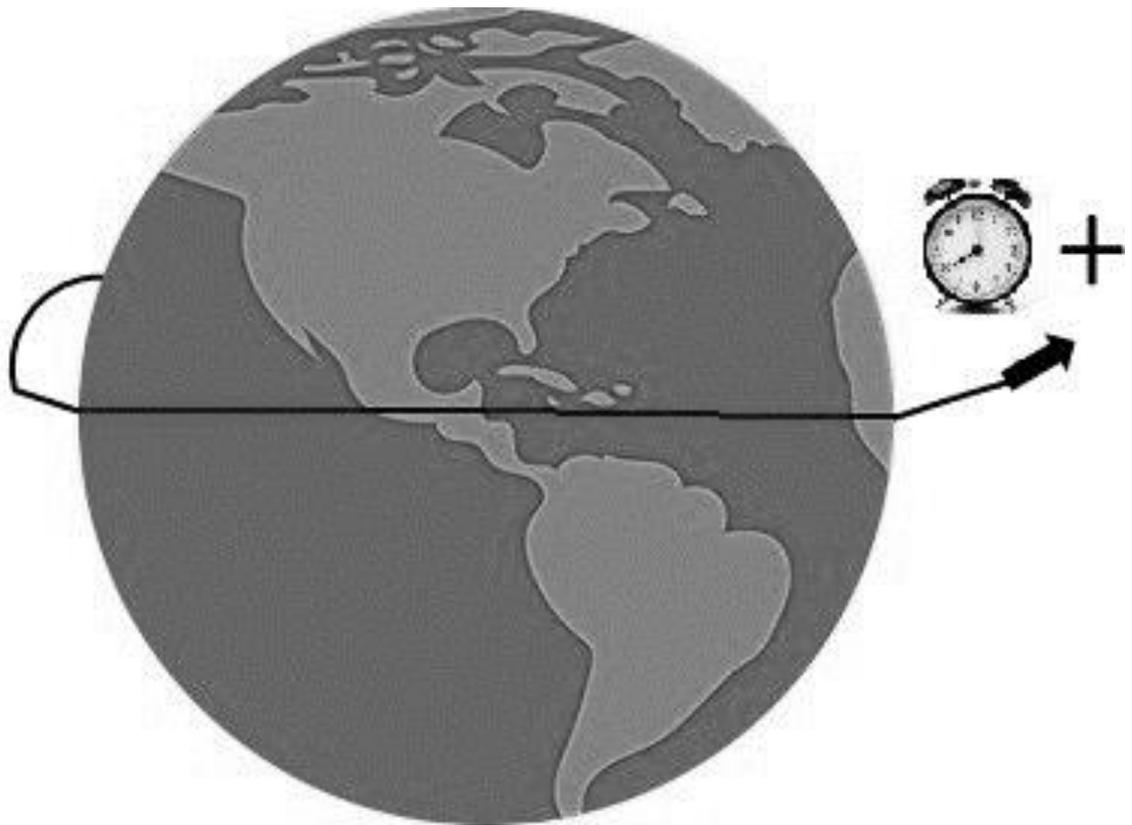
- [1] Tangirala, V. K. K. (2015). Synthesis and characterization of chemical sensors based on ceramic pellets of tin oxide nanoparticles activated by Cu, Pd and Pt= Síntesis y caracterización de sensores químicos basados en pastillas cerámicas de nanopartículas de óxido de estaño activadas con Cu, Pd y Pt.
- [2] Kim, D. W., Oh, S. G., & Lee, J. D. (1999). Preparation of Ultrafine Monodispersed Indium– Tin Oxide Particles in AOT-Based Reverse Microemulsions as Nanoreactors. *Langmuir*, 15(5), 1599-1603.
- [3] Junta de Andalucía, Sensores, <http://www.juntadeandalucia.es/averroes/centros-tic/21700290/helvia/aula/archivos/repositorio/0/46/html/sensores.html>
- [4] Tangirala, V. K. K. (2015). Synthesis and characterization of chemical sensors based on ceramic pellets of tin oxide nanoparticles activated by Cu, Pd and Pt= Síntesis y caracterización de sensores químicos basados en pastillas cerámicas de nanopartículas de óxido de estaño activadas con Cu, Pd y Pt.
- [5] Alberto Brunete, Pablo San Segundo y Rebeca Herrero, Introducción a la Automatización Industrial, (2020).
- [6] What are the static and dynamic characteristics of the sensor?, characteristics, ALLICDATA, <https://www.allicdata.com/news/sensor/what-are-the-static-and-dynamic-characteristics-of-the-sensor.html>
- [7] Ghezali, Khaoula. (2020), https://www.researchgate.net/post/What_is_different_between_sensitivity_and_response_for_gas_sensor2/5fd8484eea0725722329487a/citation/download
- [8] TI Precision Labs , 1.1 Sensor accuracy error and repeatability, (2019), <https://training.ti.com/ti-precision-labs-temperature-sensors-sensor-accuracy-error-and-repeatability#:~:text=Repeatability%20is%20defined%20as%20how,plus%20or%20minus%201%20LSB.>
- [9] dynamic response, Definition, <https://www.collinsdictionary.com/us/dictionary/english/dynamic-response>
- [10] How many types of gas detectors are there?, Main Types of gas Detectors, Liam, (2020), <https://newcastlesafetyservicing.com/types-of-gas-detectors/#:~:text=In%20this%20article%2C%20we'll,infrared%20sensors%20and%20photoionization%20sensors>
- [11] ¿Cuáles son los tipos de sensores comunes en la detección de gas?, Sensores Electroquímicos, Industrial Scientific, <https://www.indsci.com/es/blog/blog/what-are-the-common-sensor-types-in-gas-detection>
- [12] Puente de Wheatstone, Definición, https://es.wikipedia.org/wiki/Puente_de_Wheatstone
- [13] NevadaNano, (2021), <https://nevadanano.com/benefits-dangers-of-infrared-gas-sensors/>

- [14] photo-ionization, Definition, The Editors of Encyclopaedia Britannica, <https://www.britannica.com/science/photo-ionization>
- [15] Chemical Sensor, Definition, Toshiyuki Ohashi and Liming Dai, ELSEVIER, <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/chemical-sensor>
- [16] Sensores Químicos, Clasificación, Universidad de Ibagué, <https://sites.google.com/a/unibague.edu.co/sensores-quimicos/home>
- [17] Emisiones de dióxido de carbono, principales fuentes, EPA, <https://espanol.epa.gov/la-energia-y-el-medioambiente/emisiones-de-dioxido-de-carbono>
- [18] Dióxido de Carbono (CO₂), ¿Qué es?, Instituto para la Salud Geombiental, [https://www.saludgeoambiental.org/dioxido-carbono-co2#:~:text=El%20di%C3%B3xido%20de%20carbono%20\(CO2,la%20vida%20en%20la%20Tierra.](https://www.saludgeoambiental.org/dioxido-carbono-co2#:~:text=El%20di%C3%B3xido%20de%20carbono%20(CO2,la%20vida%20en%20la%20Tierra.)
- [19] ¿Cuál es la huella de carbono de los viajes espaciales?, Calculando la huella de carbono, John Armstrong, <https://ee-ip.org/es/article/cual-es-la-huella-de-carbono-de-los-viajes-espaciales-1786>
- [20] Enfermedad por el coronavirus (COVID-19): Vacunas, ¿Qué vacunas existen y ventajas proporcionan estas?, Organización Mundial de la Salud, [https://www.who.int/es/emergencias/diseases/novel-coronavirus-2019/question-and-answers-hub/q-a-detail/coronavirus-disease-\(covid-19\)-vaccines?adgroupsurvey={adgroupsurvey}&gclid=EAlaIQobChMIjtWit-aK9gIVNqnnCh1a8AFgEAAAYASAAEgJZdvD_BwE](https://www.who.int/es/emergencias/diseases/novel-coronavirus-2019/question-and-answers-hub/q-a-detail/coronavirus-disease-(covid-19)-vaccines?adgroupsurvey={adgroupsurvey}&gclid=EAlaIQobChMIjtWit-aK9gIVNqnnCh1a8AFgEAAAYASAAEgJZdvD_BwE)
- [21] Bióxido de Carbono (CO₂) Y COVID-19, Interpretación de las lecturas, Dr. Jesús H. del Río Martínez, <https://www.anahuac.mx/mexico/noticias/Bioxido-de-carbono-CO2-y-COVID-19#:~:text=Una%20concentraci%C3%B3n%20de%20CO%E2%82%82%20de,y%20es%20un%20riesgo%20asumible.>
- [22] Nanotecnología, Origen y Definición, Felipe Díaz del Castillo R., http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/Introduccion%20a%20los%20nanomateriales.pdf
- [23] Nanotecnología, Escala, NIOSH, <https://www.cdc.gov/spanish/niosh/topics/nanotecnologia.html#:~:text=La%20nano tecnolog%C3%ADa%20no%20est%C3%A1%20definida,reacciones%20f%C3%ADsicas%20y%20biol%C3%B3gicas.>
- [24] Montserrat Vilaseca, Joaquin Coronas, Albert Cirera, Albert Cornet, Joan Ramon Morante and Jesus Santamaria, Gas detection with SnO₂ sensors modified by zeolite films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol.125, 1 (2007), 99-110.
- [25] Giovanna Ghiotti, Anna Chiorino and Federica Prinetto, Chemical and electronic characterization of pure SnO₂ and Cr-doped SnO₂ pellets through their different response to NO, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol.25, 1-3 (1995), 564-567.
- [26] Xi-Tao Yin, Wen-Dong Zhou, Jing Li, Qi Wang, Fa-Yu Wu, Davoud Dastan, Dong Wang, Hamid Garmestani, Xiang-Min Wang, Ștefan Țălu, A highly sensitivity and

- selectivity Pt-SnO₂ nanoparticles for sensing applications at extremely low level hydrogen gas detection, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.805, (2019), 229-236.
- [27] Moon, W.J., Yu, J.H. & Choi, G.M. Selective Gas Detection of SnO₂-TiO₂ Gas Sensors. *J Electroceram* 13, (2004), 707–713.
- [28] Jin, L.; Chen, W.; Zhang, H.; Xiao, G.; Yu, C.; Zhou, Q. Characterization of Reduced Graphene Oxide (rGO)-Loaded SnO₂ Nanocomposite and Applications in C₂H₂ Gas Detection. *Appl. Sci.* (2017), 7, 19.
- [29] Delgado, R Sensores de gases basados en óxidos de estaño: una aproximación electroquímica. Diss. Tesis doctoral Universidad de Barcelona, (2001), 164.
- [30] J. Z. Jiangy, R Liny, W. Linz, K. Nielsenx, S. Morupy, K. Dam-Johansenz and R. Clasenk. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30, 10, (1997), 1459–1467.
- [31] H. Taib and C.C. Sorrell. *Materials Science Forum*, 561-565, (2007), 969-972.
- [32] M. Batzill. *Sensors*. 6, (2006), 1345.
- [33] J. Oviedo, M.J. Gillan, *Surf. Sci.*, 463, (2000), 93.
- [34] I. S. Mulla, N. S. Ramgir, Y. K. Hwang and J. S. Chang. *J. Ind. Eng. Chern.*, 10, 7, (2004), 1242-1256.
- [35] N. Yamazoe, J. Fujigami, M. Kishikawa and T. Seiyama. *Surf Sci.*, 335, (1979), 86.
- [36] J. Haines and J. M. Léger. *Phys. Rev. B*. 55, (1997), 11144.
- [37] P. K. Giri, S. Bhattacharyya, D. K. Singh, R. Kesavamoorthy, B. K. Panigrahi, and K. G. M. Nair. *J. Appl. Phys.* 102, (2007).
- [38] Qué es la urea, el imprescindible químico que amenaza con disparar todavía más la escasez global, Qué está ocurriendo, *BBC News Mundo*, <https://www.bbc.com/mundo/noticias-59579203>, (2021).
- [39] Urea, Usos, *Quimica.es*, <https://www.quimica.es/enciclopedia/Urea.html>.
- [40] Nitruro de carbono polimérico, Definición y Aplicaciones, *2Dto3D*, <https://www.2dto3dmaterials.com/es/nitruro-de-carbono-polimerico/>.
- [41] Nitruro de carbono grafitico: nuevo material para producir combustibles, hidrógeno y biosensores, *Propiedades*, https://www.cronica.com.mx/notas-nitruro_de_carbono_grafitico_nuevo_material_para__producir_combustibles_hidrogeno_y_biosensores-1054960-2017.html.
- [42] Bario, Definición y Propiedades, <https://elementos.org.es/bario>.
- [43] PB (PLOMO Y COMPUESTOS), ¿Qué es?, ECHA, <https://prtr-es.es/pb-plomo-y-compuestos,15610,11,2007.html#:~:text=El%20plomo%20es%20un%20metal,con%20lentitud%20en%20%C3%A1cido%20n%C3%ADtrico>.
- [44] Lozano-Rosas, R., Lamas, D.G., Sánchez-Ochoa, F. et al. CO₂ sensing properties of WO₃ powder: experimental and theoretical studies. *Appl. Phys. A* 127, 815 (2021).
- [45] HRTEM and HRSTEM: Atomic Resolution TEM and STEM Imaging, HRTEM, <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/imaging-using-hrstem.html>.
- [46] UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALENCIA, Microscopia electrònica de transmissi3n, <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753329normalc.html>.

[47] Guía de espectroscopía Raman, ¿Qué es la espectroscopia Raman?, <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/infrared-and-raman/raman-spectrometers/what-is-raman-spectroscopy.html>.

CAPITULO 5



TRABAJO A FUTURO

5.1 Trabajo a Futuro

Como trabajo a futuro a mencionar es el siguiente:

La realización de un análisis más exhaustivo y detallado a todos los sensores.

Se planea realizar un cambio en el porcentaje de los nanomateriales, en especial al nitruro de carbono (C_3N_4).

Rediseño de una parte del dispositivo, ya se encuentra en proceso, no se ha terminado su realización debido a contratiempos.