



Centro de Investigación en
Materiales Avanzados, S.C.



CONACYT

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Trabajo de tesis para obtener el grado de:

Doctorado en Ciencia de Materiales

Titulada:

**“Síntesis y caracterización de SnO₂ macroporoso
usando microesferas de polimetilmetacrilato”**

Presenta:

M.C. José Luis Mendoza Castellanos

Asesor:

Dr. Francisco Paraguay Delgado

Agosto del 2022

Chihuahua, Chihuahua, México.

*Dedicado a mi madre, que sin ella no sería lo que soy
ahora*

Agradecimientos

Esta tesis es la culminación de una importante etapa en mi vida, gracias a todos los que estuvieron presentes.

A mi familia en general por el apoyo y motivación, pero sobre todo a mi padre y hermano por su ayuda incondicional y el ánimo que me dieron para seguir adelante y a mi madre que, aunque no se encuentre presente, su influencia sigue conmigo y porque mucho de lo que soy ahora es por ella.

A mis amigos y compañeros de laboratorio que con su ayuda en distintas maneras me han hecho crecer académicamente y como persona.

Al Dr. Francisco Paraguay Delgado por brindarme su apoyo tanto en el ámbito académico como personal y hacerme crecer en ambos. El camino fue difícil, pero lo logramos.

Al personal técnico y administrativo del CIMAV. En especial a: Ernesto Guerrero (DRX), Karla Campos (Microscopia), Cesar Leyva (Microscopia), Raúl Ochoa (Microscopia) y Luis de la Torre (UV-Vis e IR), siendo su colaboración importante para este trabajo.

A mis sinodales: El Dr. Cesar Cutberto Leyva, Dr. Luis Fuentes Cobas y Dr. Gabriel Alonso Núñez por su crítica constructiva, lo cual permitió mejorar mi trabajo de manera significativa.

Por ultimo y no menos importante al CONACYT por el apoyo económico.

Resumen

En el presente trabajo de tesis se obtuvieron recubrimientos macroporosos de dióxido de estaño (SnO_2) y dopado con Flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) por el método "Doctor Blade". Como sal precursora se utilizó Tetracloruro de estaño pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y como dopante Fluoruro de amonio (NH_4F). Las esferas de Polimetilmetacrilato (PMMA) obtenidas mediante polimerización por emulsión se utilizaron como platilla para obtener el material macroporoso de SnO_2 y $\text{SnO}_2:\text{F}$. Los métodos de secado usados después del depósito de los recubrimientos fueron de gran importancia y cruciales para evitar la formación de imperfecciones y grietas en los recubrimientos, se propusieron dos: un secado en un sistema cerrado (SC) y un sistema abierto (SA). Ambos procesos de secado fueron seguidos de tratamientos térmicos para eliminar la plantilla de PMMA. Por último, se midió la resistencia eléctrica en aire de los materiales, obteniendo 40,855 y 5,921 Ω para el SnO_2 y $\text{SnO}_2:\text{F}$, respectivamente. Los materiales obtenidos muestran una ligera sensibilidad al exponerse a 500 ppm de CO lo que los hace candidatos para el sensado de este gas y algunos otros.

Abstract

In the present thesis, macroporous coatings of tin dioxide (SnO_2) and doped with Fluorine ($\text{SnO}_2:\text{F}$) were obtained by the "Doctor Blade" method. Tin tetrachloride pentahydrate ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) was used as precursor salt and ammonium fluoride (NH_4F) as dopant. Polymethylmethacrylate (PMMA) spheres obtained by emulsion polymerization were used as a template to obtain the macroporous material of SnO_2 and $\text{SnO}_2:\text{F}$. The drying methods used after the deposition of the coatings were a great importance and crucial to avoid the formation of imperfections and cracks in the coatings, two ways to dried were used: a drying in a closed system (SC) and an open system (SA). Both drying processes were followed by heat treatments to remove the PMMA template.

Finally, the electrical resistance in the air for both materials was measured, obtaining 40.855 and 5.921 Ω for SnO₂ and SnO₂:F, respectively. The obtained materials show slightly sensitivity when they were exposed to 500 ppm of CO, which makes them adequate candidates for sensing this gas and some others.

Contenido

1. Introducción	8
1.2 Hipótesis.....	10
1.3 Objetivo general.	10
1.4 Objetivos específicos.	10
2. Fundamentos teóricos.	11
3. Metodología experimental	12
3.1 Síntesis de microesferas de PMMA.....	12
3.2 Síntesis de SnO₂ macroporoso	13
3.3 Mediciones de resistencia eléctrica	16
3.3.2 Medición de la resistencia comercial.....	17
3.4 Obtención de recubrimientos para sensores de gases	17
3.5 Variación de resistencia eléctrica al detectar CO con los recubrimientos de SnO₂ y SnO₂: F.....	18
3.6 Técnicas de caracterización.....	19
3.6.1 MEB y MO	19
3.6.2 MET.....	20
3.6.3 DRX.....	20
3.6.4 TGA.....	20
3.6.5 Raman	20
3.6.6 BET	20
3.6.7 Sensado de gases	20
4. Resultados y discusión.....	21

4.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	21
4.2 Microscopia óptica (MO) y MEB de recubrimientos	25
4.3 Microscopia electrónica de transmisión (MET)	27
4.4 Difracción de rayos X (DRX)	28
4.5 Análisis Termogravimétricos (TGA)	31
4.6 Espectroscopia RAMAN	33
4.7 Análisis de área superficial BET	34
4.8 Espectroscopia IR.	35
4.10 Mediciones de la resistencia eléctrica: resistencia comercial, SnO₂ y SnO₂:F.	
38	
5. Conclusiones	44
6. Sugerencias para trabajos futuros.	44
Bibliografía	44

Lista de figuras

Figura 1. Configuración de los materiales para la síntesis de microesferas de PMMA por polimerización por emulsión: a) vista general, b) controlador de temperatura, c) posición de termocupla, d) posición del termómetro y termocupla y e) al concluir la polimerización.....	13
Figura 2. Síntesis del SnO ₂ macroporoso	15
Figura 5. Microesferas de PMMA de los a) P1, b) P2, c) P3, d) P4, e) P5 y f) P6.	22
Tabla 7. Condiciones de síntesis de PMMA de la serie P.	22
Figura 6. Micrografías tomadas por MEB de los diámetros de esfera de los síntesis de PMMA A1 hasta A7 sintetizados, a) hasta f) respectivamente.....	23
Figura 8. Diámetro de esfera del PMMA vs cantidad de surfactante.	24
Figura 9. Micrografías por tomadas por microscopio óptico de recubrimientos de SnO ₂ macroporoso.....	26
Figura 10. Imágenes SEM de recubrimientos macroporosos SnO ₂ . Muestra seca en el sistema abierto a) y b) para Sn1. Secados en un sistema cerrado c) y d) para Sn7, e	

imágenes en e) y f) para Sn6, con distribución de precursores por DC y DB, respectivamente.	27
Figura 11. a), c) y d) Morfología macroporosa y b) patrón de difracción del recubrimiento Sn2.	28
Figura 12. Patrones de difracción de los recubrimientos a) Sn4, Sn5, Sn6 y la muestra de referencia T400 y b) gráficos de refinamiento Rietveld, respectivamente.	30
Figura 13. DRX de recubrimientos sin tratamiento térmico.	31
Figura 14. Análisis TGA del PMMA, SnO ₂ macroporoso y SnCl ₄ ·5H ₂ O.	32
Figura 15. Análisis por espectroscopia Raman de recubrimientos de SnO ₂ macroporoso.	34
Figura 16. a) Análisis BET y b) distribución de tamaño de poros de los recubrimientos de SnO ₂ macroporoso (Sn4 y Sn5) y la referencia (T400).	35
Figura 17. Análisis FTIR de los recubrimientos de SnO ₂ macroporoso, T400 y PMMA.	36
Figura 18. Análisis EDS de los recubrimiento de SnO ₂ macroporoso a) sin y b) con dopaje con flúor.	37
Figura 19. Resistencia eléctrica en aire de la resistencia comercial.	38
Figura 20. Resistencia eléctrica en aire de una película delgada de SnO ₂ con alambres de NiCr 35, 37 y 38 a diferentes temperaturas.	39
Figura 22. Resistencia eléctrica de la película de SnO ₂ , con morfología macroporosa sin y con dopaje con fluor en aire.	42
Figura 23. Medición de resistencia eléctrica de CO con SnO ₂ macroporoso dopado con fluor.	43

Lista de tablas

Tabla 1. Uso del SnO ₂ con o sin morfología macroporosa en la detección de gases. ..	11
Tabla 2. Condiciones de síntesis de los recubrimientos de SnO ₂ macroporosos	16
Tabla 3. Parámetros del tratamiento térmico en aire aplicado a una película SnO ₂ en aire con NiCr 38 y 35.	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 4. Parámetros del tratamiento térmico en aire aplicado a una película de SnO ₂ en aire con NiCr 37	16
Tabla 5. Parámetros del tratamiento térmico en aire del SnO ₂ con una resistencia comercial	17

Tabla 6. Condiciones de temperatura y entrada de gases para la medición de resistencia eléctrica con CO.	19
Tabla 8. Condiciones de síntesis de PMMA de las series A y B.....	25
Tabla 9. Datos cristalográficos de recubrimientos de SnO ₂ por análisis Rietveld	31

1. Introducción

El dióxido de estaño o SnO₂ es un óxido semiconductor (OS) tipo n, ampliamente usado en diferentes aplicaciones, como lo son: sensado de gases [1], fotocátalisis [2], celdas solares [3], diodos [4], etc. Por ejemplo, en la detección de gases se ocupan los electrones libres del material para ionizar el oxígeno en la superficie de este y detectar el gas analito [5]. Por otro lado, en la fotocátalisis al incrementar el área superficial dándole un carácter macroporoso, aumenta la capacidad de degradación del material [6].

Es un compuesto químico no equilibrado estequiométricamente, esta característica proviene de electrones libres procedentes de las vacancias de oxígeno. Dichos electrones ionizan el oxígeno en la superficie del material a partir de los 80 °C, como en las siguientes reacciones [7], los cuales podrán reaccionar químicamente con gases objetivo en el medio ambiente:

- a. $(O_2)_{ads} + e^- + (sitio) = (O_2)^-_{ads}$
- b. $(O_2)_{gas} + 2e^- + 2(sitio) = 2O^-$
- c. $(O_2)_{gas} + 2(sitio) + 4e^- = 2O^{2-}$

Posteriormente, para incrementar la capacidad del SnO₂ para sensar gases o en aplicaciones fotocatalítica se implementa la morfología macroporosa. Dicha morfología dota al SnO₂ de una mayor área superficial cambiando el comportamiento del mismo. Por ejemplo, en la Tabla 1, el SnO₂ con morfología porosa mejora la eficacia de los sensores de gases al aumentar sensibilidad de estos hacia los gases respecto a que si no tuvieran esta morfología [8]. Por otro lado, los fotocatalizadores usan esta forma para mejorar la cinética de reacción, degradando a mayor velocidad compuestos orgánicos [¡Error! Marcador no definido.]. Por lo tanto, se concluye que la morfología macroporosa incrementa el número de electrones en un OS tipo-n.

Sin embargo, para obtener dicha morfología, se necesita emplear plantillas poliméricas sintetizadas por la polimerización por emulsión [9,10].

Varios investigadores han estudiado el uso de plantillas poliméricas para sintetizar SnO₂ macroporoso [11,12]. Por ejemplo, Wang, J et al emplearon una plantilla de poliestireno para generar la morfología y mejorar el sensado de OS hacia el metanol [13]. Otra investigación fue la realizada por Xing, R. et al, donde aplicando esta morfología a partir de una plantilla de PMMA, mejoraron la sensibilidad del SnO₂ hacia el formaldehído. Estos resultados son producto de la ampliación del área superficial en el SnO₂, incrementando la superficie de adsorción del OS para el oxígeno en el medio ambiente.

Por otra parte, la incorporación del F amplía la carga eléctrica del SnO₂. El dopaje, que es la sustitución de un átomo en concentraciones no más del 0.01% del total del compuesto químico por otro, altera sus propiedades [14]. En este caso, un átomo de mayor número de electrones incrementa los mismos en el OS, mejorando aplicaciones como la electrónica y el sensado de gases [15]. Este parámetro junto con la morfología macroporosa tienen influencia sobre un parámetro, la resistencia eléctrica.

La resistencia eléctrica del SnO₂ está influenciada por la morfología macroporosa y el dopado con flúor. Al usar la morfología macroporosa en el SnO₂, incrementamos el número de sitio de adsorción del oxígeno en el medio ambiente, las cuales son ionizadas por electrones. Dichas cargas provenientes de las vacancias de oxígeno y del dopado con flúor, inducidas por medio de energía calorífica, disminuyen la resistencia eléctrica del OS tipo-n [16,17]. Por último, cuando el oxígeno ionizado reacciona con un gas, las cargas se liberan, volviendo a disminuir la resistencia eléctrica. Sin embargo, estas mejoras se pueden ver afectadas por un defecto, las grietas.

Un secado rápido genera grietas en el SnO₂ macroporoso [18,19]. La rápida evaporación durante un secado abierto (SA) disminuye velozmente el volumen de los recubrimientos (segregación de sólidos), formando los defectos e interrumpiendo el flujo de electrones en el material. Por lo tanto, se investigó el método de distribución "Doctor Blade" y el secado en un sistema cerrado (SC) para reducir la aparición de grietas. Primero, el método "Doctor

Blade” disminuye el grosor del recubrimiento macroporoso y, en consecuencia, la contracción de este [20]. Por otro parte, el proceso de secado en un SC reduce la velocidad de evaporación de estos, evitando la rápida pérdida de volumen del SnO₂. [21, 22].

En conclusión, en el siguiente trabajo de tesis se plantea la obtención de SnO₂ y SnO₂:F con morfología macroporosa. Esta morfología incrementa el área superficial generando una mayor sensibilidad del material en el proceso de sensado de gases. Por otro lado, al disminuir la resistencia eléctrica del SnO₂ empleando un dopaje de flúor, se aumenta aún más la sensibilidad del OS al poder ionizar un mayor número de oxígenos. Además, se propone el uso de la técnica “Doctor Blade” para obtener recubrimientos macroporosos.

1.1 Justificación.

El SnO₂ es un semiconductor muy versátil. Su carácter semiconductor tipo-n lo hace un buen candidato en la fotocatalisis, la electrónica, el sensado de gases, entre otros. Podemos sintonizar sus propiedades ópticas y eléctricas al modificar distintos parámetros del material. Por ejemplo, al dotar este material con morfología macroporosa e incorporando F, se incrementará el área superficial y la carga electrónica, respectivamente. Las dos modificaciones mencionadas anteriormente potencian las capacidades del SnO₂ en las aplicaciones mencionadas. Además, en el presente trabajo se discuten los métodos para la obtención de recubrimientos macroporosos del SnO₂ y se proporciona nueva información para investigaciones similares.

1.2 Hipótesis.

Obtener el SnO₂ con morfología macroporosa y el dopaje con Flúor aumentarán el área superficial y disminuirán la resistencia eléctrica.

1.3 Objetivo general.

Sintetizar y caracterizar el SnO₂ macroporoso dopado con F con el propósito de incrementar el área superficial y disminuir la resistencia eléctrica.

1.4 Objetivos específicos.

- i. Sintetizar microesferas de PMMA usando la polimerización por emulsión.
- ii. Obtener el SnO₂ macroporoso determinando parámetros idóneos.

- iii. Disminuir la aparición de grietas en recubrimientos de SnO₂.
- iv. Disminuir la resistencia eléctrica al dopar el SnO₂ con F.
- v. Caracterizar los materiales sintetizados
- vi. Medir la respuesta eléctrica en función de la temperatura de los materiales obtenidos en aire y CO.

2. Fundamentos teóricos.

La morfología macroporosa incrementa el área superficial del SnO₂. *Hyodo et al.* sintetizaron recubrimientos macroporosos de SnO₂ mediante el dip-coating para perfeccionar la detección del semiconductor al H₂ y a los NO_x; [23,24]. Por otra parte, *Bulemo et al.* doparon con platino el SnO₂ macroporoso para una mayor detección del ácido sulfhídrico (H₂S), destacando una sensibilidad ($S=R_a/R_g$) de 105.1 hacia una concentración del 5% del gas [25].

En general, la incorporación del F como dopante se ha utilizado en el SnO₂ para mejorar sus capacidades. Otro ejemplo es la investigación de *Chaisitsak et al.* que doparon dicho compuesto con flúor para perfeccionar la sensibilidad de este al gas licuado del petróleo, teniendo su principal resultado a 300 °C [26]. Por otro lado, *Mwathe et al.* al hacer el mismo compuesto, obtuvieron una resistividad de 0.0075 Ω/cm, más bajo que los 0.5992 Ω/cm del SnO₂ sin el elemento dopante [27].

Tabla 1. Uso del SnO₂ con o sin morfología macroporosa en la detección de gases.

Referencia	Sensibilidad (Ra/Rg)		Área Superficial (m ² /g)	Concentración y gas.
	SnO ₂	Macroporoso		
[28]	15~ a 312°C -	90 a 312°C -	52.2	500 ppm de metanol
[29]	10~ a 250°C -	600~ a 220°C	46	100 ppm de formaldehído

3. Metodología experimental

3.1 Síntesis de microesferas de PMMA

El PMMA se obtuvo mediante polimerización por emulsión [30,31]. Todos los reactivos utilizados fueron de la marca Sigma Aldrich. Metacrilato de metilo (MMA) al 99 %, persulfato de amonio (PA) al 98 % y dodecilsulfato sódico (SDS) al 99 %.

La Fig. 1a muestra el sistema utilizado en la polimerización. En el matraz de 3 bocas se colocan 150 ml de agua tridestilada, manteniendo a 400 rpm. Se mantiene una atmosfera inerte de Argón con un flujo de 100 ml/min; luego se inició el calentamiento de temperatura ambiente hasta 65 °C por medio de la manta calefactora (Fig. 1b). Se preparan 3 dispersiones con los reactivos involucrados en la polimerización y se llevan a 65 °C: 0.3434 g de PA disuelto en 10 mL de H₂O; 10 mL de SDS y 42 mL de MMA cada uno por separado. Primero se añadió el SDS y se mantuvo en agitación por 20 min, luego el MMA y se mantiene en agitación por 30 minutos. La solución resultante es transparente como se muestra en la Fig. 1d. A continuación, se dosifica y agrega lentamente el PA usando una jeringa (Fig. 1a), iniciando la reacción de polimerización. A partir de este momento se mide el tiempo de polimerización para la síntesis de las microesferas, cuyos datos están registrados en las Tablas 7 y 8. Un cambio de color traslucido a un blanco lechoso en la solución, indica la formación de las microesferas de PMMA (Fig. 1e). Posteriormente se enfría la solución a temperatura ambiente, para luego lavarse y centrifugarse a 5000 rpm durante una hora con agua tridestilada. La pasta resultante se seca a 70 °C obteniendo un polvo de color blanco. Una vez terminada todas las síntesis, se discutió la influencia de la cantidad de surfactante (SDS) en el diámetro de las microesferas y otros parámetros.

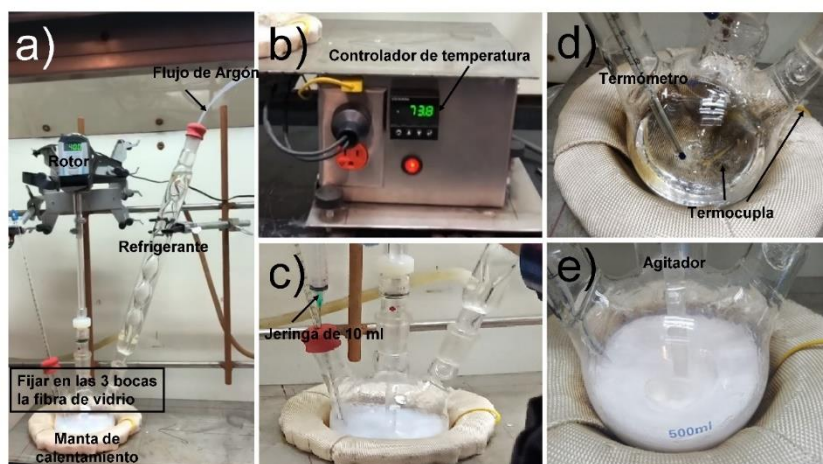


Figura 1. Configuración de los materiales para la síntesis de microesferas de PMMA por polimerización por emulsión: a) vista general, b) controlador de temperatura, c) posición de termocupla, d) posición del termómetro y termocupla y e) al concluir la polimerización.

Se realizaron 4 síntesis de microesferas de PMMA etiquetándolas como: P, A, B y T. En la serie P se mantiene constante el contenido de SDS (0.0055 g) con excepción de la muestra P3 (0.055 g). En la serie A, se modificó el surfactante empleando 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5 Y 5.5 veces la masa micelar crítica (MCM). En la serie B, solo se controló los tiempos de agitación, se usó 2, 3, 4 y 5 veces la MCM del surfactante.

3.2 Síntesis de SnO_2 macroporoso

Se emplearon dos métodos para obtener recubrimientos macroporosos: *Drop coating (DC)* y *Doctor Blade (DB)* sobre portaobjetos. Se preparó una dispersión de las microesferas de PMMA y $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua tridestilada al 0.5 M. La Fig. 2a muestra 1 g de microesferas de PMMA, las cuales se dispersaron en 6 mL de la solución precursora (Fig. 2b). Ambos componentes se homogeneizaron en un baño ultrasónico obteniendo la dispersión precursora (Fig. 2c). Después, con el método DC se depositó entre una a tres gotas (0,05 y 0,15 mL) sobre un sustrato de vidrio empleando una pipeta Pasteur (Fig. 2d). Posteriormente, con el método DB se obtuvo un recubrimiento homogéneo (Fig. 2e).

Los recubrimientos obtenidos se secaron en un sistema abierto (SA) y sistema cerrado (SC). El SA mantiene los recubrimientos expuestos al ambiente como se muestra en la Fig. 2f. Por otra parte, el SC se logra dentro de una caja Petri cerrada (Fig. 2g). Tras el proceso de secado a temperatura ambiente, los recubrimientos se sometieron a un tratamiento térmico en 3 etapas con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. En la primera etapa, se elevó la temperatura a ~100 °C por 1 hora. Después, en la segunda etapa la temperatura subió hasta ~300 °C por 1 h; comenzando la degradación el PMMA. Por último, en la tercera etapa entre 400 y 500 °C por 1,5 h; se eliminaron las microesferas de PMMA (Fig. 2h).

A partir de los métodos anteriores, se obtuvieron los recubrimientos Sn1, Sn2, Sn3, Sn4, Sn5, Sn6 y Sn7. La Tabla 2 muestra los parámetros empleados, además, con el propósito de tener una referencia, se sintetizaron partículas de SnO₂, nombrándolas T400. Este se obtuvo aplicando un tratamiento térmico de 400 °C a 1,5 g de SnCl₄.5H₂O en el interior del horno durante 1 h.

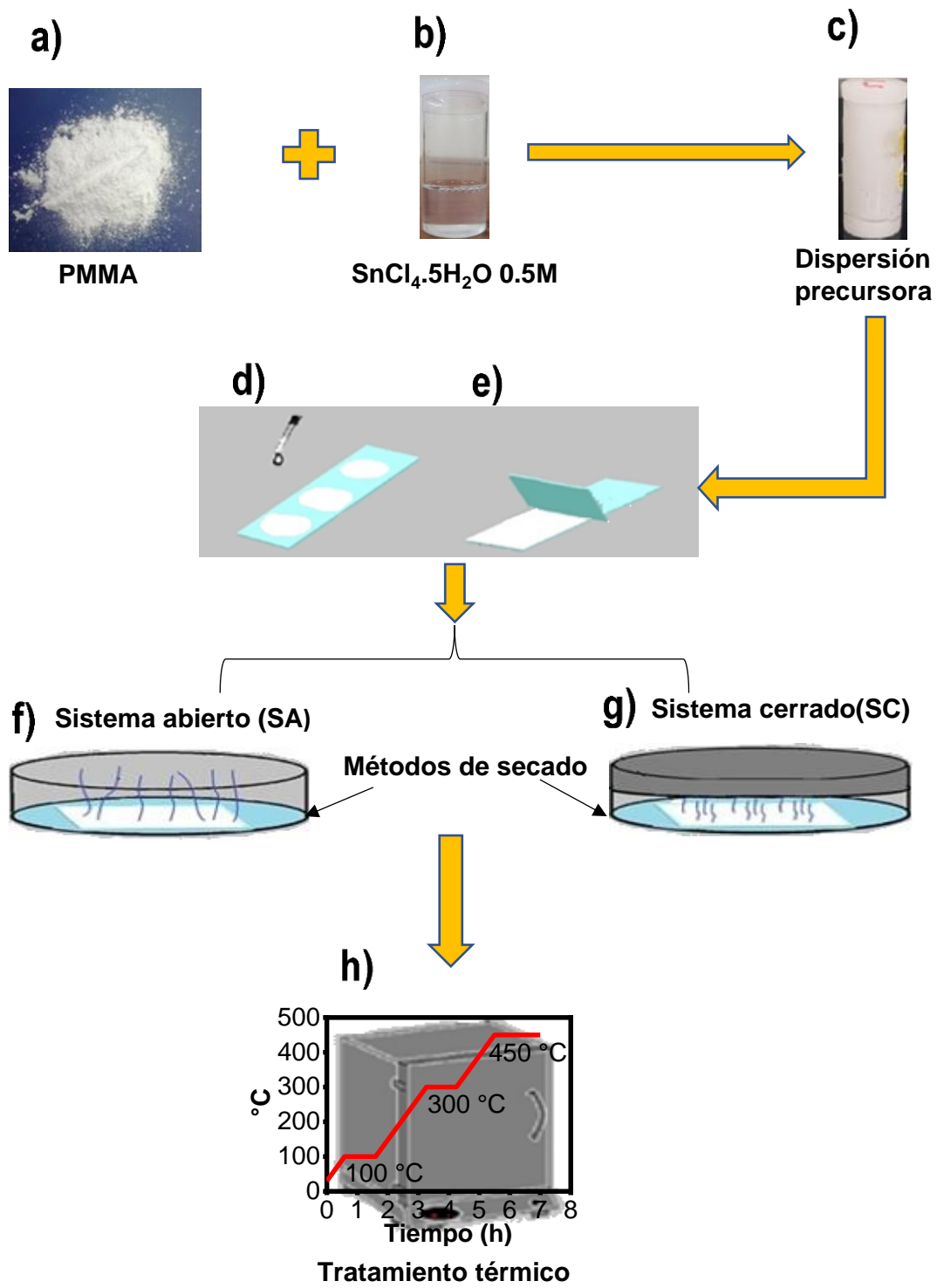


Figura 2. Síntesis del SnO_2 macroporoso

Tabla 2. Condiciones de síntesis de los recubrimientos de SnO₂ macroporosos

Etiqueta	Método y tipo de secado	Solución SnCl ₄ ·5H ₂ O	Tratamiento térmico (°C)
Sn1	(DC-SA)	1.0	450
Sn2	(DC-SC)	0.5	400
Sn3	(DB-SA)	1.0	450
Sn4	(DC-SA)	0.5	400
Sn5	(DB-SA)	1.5	500
Sn6	(DB-SC)	0.5	400
Sn7	(DB-SA)	0.5	450

3.3 Mediciones de resistencia eléctrica

Se calculó la resistencia eléctrica de una película de SnO₂ calentada con alambres de nicromo (NiCr) calibres 35, 37 y 38. Primero, es importante tener el adecuado alambre de nicromo para suministrar energía al OS. Entonces, cada prueba realizada involucró una película de SnO₂ sobre electrodos de oro fijados a un sustrato de vidrio y alambres de nicromo (Fig. 3). Después, empleando los alambres calibres 38 y 35 con una resistencia de 17.2 Ω y 11.4 Ω, se usaron para calentar hasta 100 y 300 °C, donde ambos alambres se rompieron (Tabla 3). Posteriormente, a 300 y 350 °C, se probó el alambre calibre 37 (NiCr 37) de 14.6 Ω el cual mantuvo una firmeza en cada temperatura. Por lo tanto, este último alambre se seleccionó para las siguientes mediciones de resistencia eléctrica (Tabla 4).

Tabla 3. Parámetros del tratamiento térmico en aire aplicado a una película SnO₂ en aire con NiCr 38 y 35.

Ciclos programados:	1	Tiempo Temp rampa B (s):	600 s
Temperatura máxima [SP] (C):	100 y 300 °C	Temperatura min (C):	30 °C
Tiempo temp rampa A (s):	600 s	Tiempo Temp cte. (s):	600 s

Tabla 4. Parámetros del tratamiento térmico en aire aplicado a una película de SnO₂ en aire con NiCr 37

Ciclos programados:	1	Tiempo Temp rampa B (s):	600 s
Temperatura máxima [SP] (C):	300 y 350 °C	Temperatura min (C):	25 °C
Tiempo Temp rampa A (s):	600 s	Tiempo Temp cte. (s):	600 s

3.3.2 Medición de la resistencia comercial.

Con el propósito de calibrar la medición de la resistencia eléctrica, se obtuvo parámetro de una resistencia comercial de 100 K Ω . Para esto, la resistencia fue ensamblado en la cámara de sensado de gases. (Fig. 3). una vez instalada y bajo las condiciones de la Tabla 5, se midió la resistencia eléctrica, determinando su valor nominal conocido. Con ello, se validó la correcta medición.

Tabla 5. Parámetros del tratamiento térmico en aire del SnO₂ con una resistencia comercial

Ciclos programados:	1	Tiempo temp rampa B (s):	20 s
Temperatura máxima [SP] (C):	150 °C	Temperatura min (C):	26 °C
Tiempo temp rampa A (s):	300 s	Tiempo Temp cte. (s):	300 s

3.4 Obtención de recubrimientos para sensores de gases

Se plantea un método alternativo para la obtención de recubrimientos sobre sensores de gases. Este proceso experimental se divide en 3 fases: la colocación del alambre de oro, la dispersión del PMMA en la solución precursora y la formación del SnO₂. En la primera fase, se añadió el alambre de oro a los electrodos, con pasta de oro, etanol y un clip. Primero, la pasta de oro se diluyó con etanol, usando esta para cubrir la punta de clip. Después, se adhiere el alambre de oro en la parte gruesa de los electrodos con la pasta de oro diluido en el clip, repitiendo el paso con un segundo alambre de oro. Al final, se le aplicó un tratamiento térmico de 550 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min~ y un tiempo de permanencia de 15 min. Por último, se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente.

En la segunda fase se formaron 2 dispersiones de PMMA con soluciones a 0.5M de SnCl₄-5H₂O: sin y con NH₄F. Para ambas dispersiones, los procesos de formación son iguales a los vistos en las Figs. 1a, 1b y 1c. Sin embargo, para la 2da dispersión se añadió 5 % en moles de NH₄F para dopar el SnO₂. Después, estas se agitaron mecánicamente por 5 minutos, finalizando con 5 minutos de vibración un baño ultrasónico, homogenizando las mismas.

Se sintetizaron los recubrimientos de SnO₂ y SnO₂:F. Para cada tipo, se depositó una gota de dispersión en la zona blanca (Fig. 3). Posteriormente, los recubrimientos se secaron en una caja Petri abierta por una hora para eliminar el HCl, terminando con un secado en un SC por 7 días. Después del secado, se les aplicó un tratamiento térmico de 400°C para eliminar el PMMA, formando los recubrimientos de SnO₂ macroporoso sin y con dopaje de flúor.

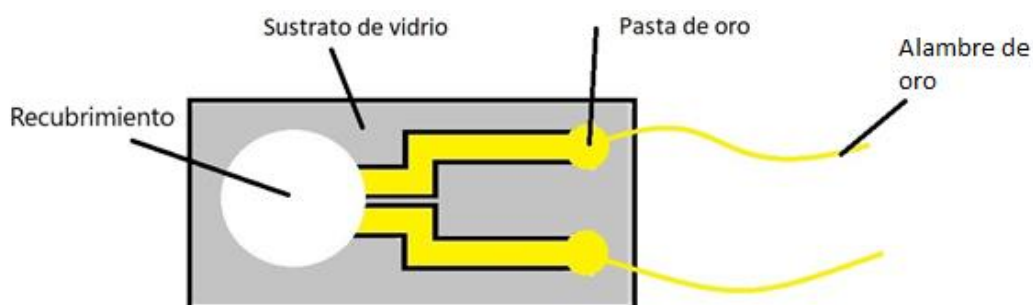


Figura 3. Distribución del recubrimiento de SnO₂ macroporoso y colocación alambres de oro sobre los electrodos de oro.

3.5 Variación de resistencia eléctrica al detectar CO con los recubrimientos de SnO₂ y SnO₂: F.

Se midió la resistencia eléctrica en aire y CO de los recubrimientos de SnO₂ y SnO₂:F. Primero, dentro de la cámara de sensado de gases (Figs. 4a y 4b), se colocó el sensor con SnO₂ macroporoso. Después, se midió la resistencia eléctrica en atmosfera de aire para ambos recubrimientos con un tratamiento térmico de 350 °C emulando las condiciones de la Tabla 4 en presencia de aire. Posteriormente, bajo las condiciones de la Tabla 6, se calculó el mismo parámetro en el recubrimiento de SnO₂:F en presencia del CO. Primero, se ensambló el recubrimiento de SnO₂:F en la cámara de sensado de gases. Después, se programó las condiciones de temperatura y la entrada de gases, como se ve en la Tabla 6, verificando que las líneas de entrada y salida de gases de la cámara de sensado estuvieran abiertas. Finalmente, se inició el ciclo de tratamiento térmico, así como los de CO y aire

seco a la cámara. Una vez terminado el proceso anterior, se deja enfriar el recubrimiento.

Tabla 6. Condiciones de temperatura y entrada de gases para la medición de resistencia eléctrica con CO.

Condiciones de temperatura	
Ciclos Programados:	1
Temperatura máx. [SP] (°C):	200
Tiempo temp rampa A (s):	600
Tiempo temp rampa B (s):	600
Temperatura min (°C):	24
Tiempo temp cte. (s):	7800

Condiciones de entrada de aire seco y CO	
1er entrada de aire seco (s):	3600
Ciclos programados de CO y aire seco:	3
Entrada de CO de 100 o 500 ppm (s):	300
Intervalos de aire entre entradas de CO (s):	900

a)



b)



Figura 4. El ensamblado de los recubrimientos en la cámara de sensado de gases.

3.6 Técnicas de caracterización

3.6.1 MEB y MO

La morfología y análisis elemental EDS de los recubrimientos de SnO₂ se caracterizaron empleando el microscopio óptico de transmisión Carl Zeiss y microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL modelo JSM-7401F.

3.6.2 MET

Las paredes de forma macroporosa, tamaño de partícula y difracción de electrones de área selecta (DEAS) se obtuvieron mediante microscopio electrónico de transmisión (MET) modelo JEM2200FS trabajando a 200 kV.

3.6.3 DRX

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se adquirieron con el difractómetro modelo PANalytical X'pert Pro entre 20 y 80 °, con un paso de 0,03 en la configuración geométrica de Bragg Brentano y los patrones se refinaron por el método de Rietveld utilizando el software Fullprof.

3.6.4 TGA

El análisis termogravimétrico (TGA) de la sal precursora, el PMMA y un recubrimiento pretratado se realizó con el equipo SDT Q600 desde temperatura ambiente hasta 600 °C en atmósfera de aire.

3.6.5 Raman

Los espectros Raman fueron adquiridos por el espectrómetro Micro Raman Horiba LabRam HR VIS-633 utilizando un láser verde ($\lambda=532$ nm) en un rango de 100 a 800 cm^{-1} . Los espectros se etiquetaron mediante la notación de Mulliken basada en la teoría de grupos.

3.6.6 BET

El área superficial y distribución de tamaño de poro de los materiales se determinó se obtuvo mediante la teoría BET (Brunauer, Emmett y Teller) con el Quantachrome Autosorb1c que emplea adsorción de nitrógeno.

3.6.7 Sensado de gases

La medición de la resistencia eléctrica se midió empleando un mezclador de gases Environics y empleando un software del mismo nombre para suministrar los gases a la cámara de sensado, un circuito eléctrico para suministrar energía y el software SGPD para la programación de ciclos de temperatura.

4. Resultados y discusión

4.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El PMMA obtenido mediante la polimerización por emulsión y secado presenta una morfología esférica. Dicha morfología es debido a que el persulfato de amonio en un medio acuoso a 65 °C forma dos moléculas con un radical libre cada una (NH_4SO_4^-), comenzando la polimerización del MMA dentro de la micela. Una vez completada la reacción, la micela con MMA pasa a ser una microesfera de PMMA, representado en las Figuras 5, 6 y 7 de las series de síntesis P, A y B, respectivamente. Además, El acomodo de las microesferas y los huecos entre las mismas permitieron que el $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se distribuya alrededor del polímero y con el tratamiento térmico queda el SnO_2 macroporoso.

Podemos observar que el SDS influye en el diámetro de esfera del PMMA obtenido. La tabla 7 describe los parámetros y diámetro de esfera de la serie P (Figura 5). La falta de relación de dicho diámetro con los parámetros se debe que no hubo un control de los parámetros de la síntesis. Por otra parte, se observa en la Fig. 8 y Tabla 8 las síntesis A y B con diámetros de esfera similares. Al tener 65 °C, las micelas son afectadas por las repulsiones electrostáticas e interacciones lipofílicas del surfactante y el efecto de solvatación [32,33]. Hasta los 0.0165 g (3 veces la MCM), la repulsión electrostática derivada de los grupos sulfato maximiza el área superficial para alejar a los grupos polares del surfactante. Esto decreció el tamaño de la

micela, teniendo más efecto que las atracciones lipofílicas, que minimizan el área superficial para evitar el contacto entre la parte no polar del SDS con el agua [34]. Por otro lado, al estar el medio acuoso con 4 veces la MCM del surfactante, la solvatación, descrito como la interacción molecular del solvente con las moléculas o iones de un soluto, sea menor. Este fenómeno permite al surfactante reorganizarse, reformar micelas y en consecuencia aumentar los diámetros. Sin embargo, a partir de una concentración 5 veces la MCM, se repite predominancia de la repulsión electrostática, reduciendo el tamaño de la micela. En conclusión, a diferencia de la Tabla 7, la masa de surfactante determinó el cambio en el tamaño de la micela y, en consecuencia, el diámetro de las esferas del PMMA obtenidos.

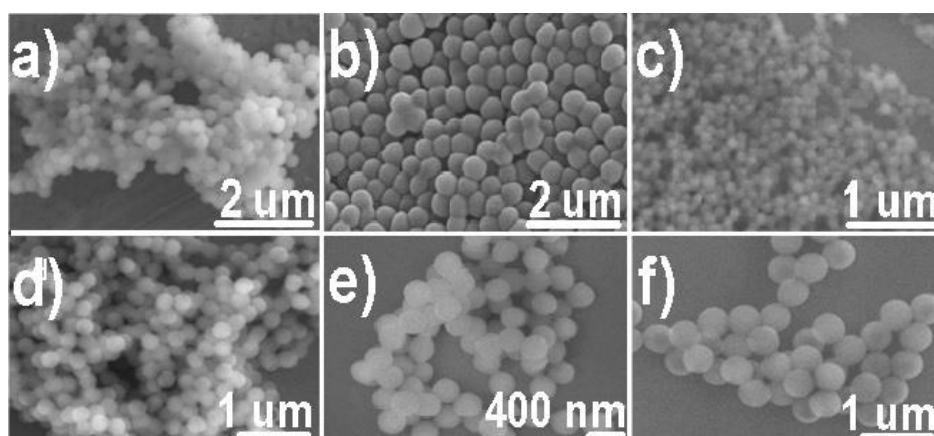


Figura 5. Microesferas de PMMA de los a) P1, b) P2, c) P3, d) P4, e) P5 y f) P6.

Tabla 7. Condiciones de síntesis de PMMA de la serie P.

Síntesis de PMMA	T. síntesis (° C)	Tiempo de polimerización (min)	Diámetro de la microesfera (nm)
P1	70	150	273+25
P2	70	209	494+59
P3	80	185	120+19
P4	75	111	252+19
P5	83	71	360+14
P6	80	71	415+20

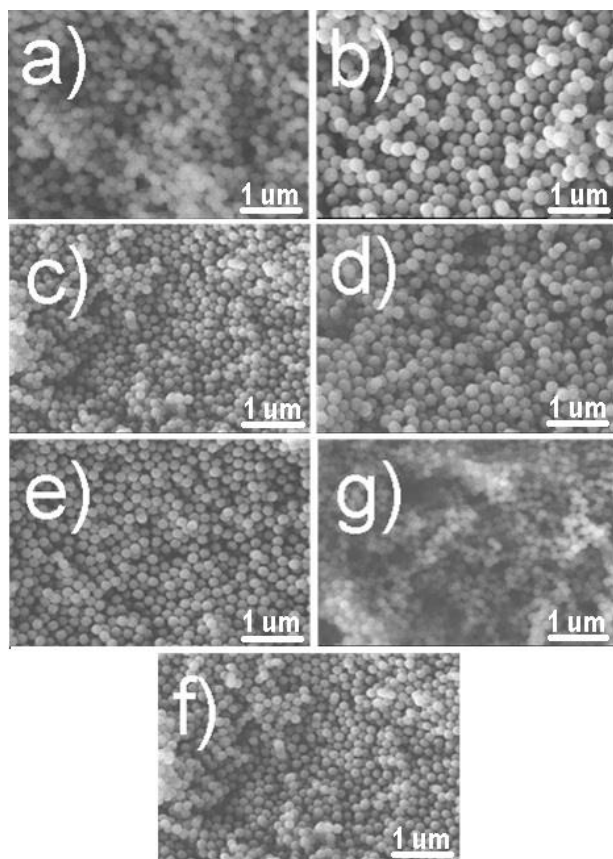


Figura 6. Micrografías tomadas por MEB de los diámetros de esfera de los síntesis de PMMA A1 hasta A7 sintetizados, a) hasta f) respectivamente.

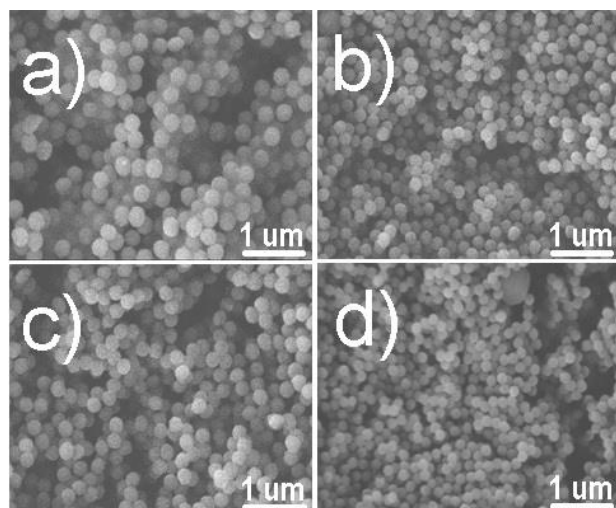


Figura 7. Micrografías tomadas por MEB de los diámetros de esfera de la síntesis de PMMA B1 - B4 sintetizados desde a) hasta d), respectivamente.

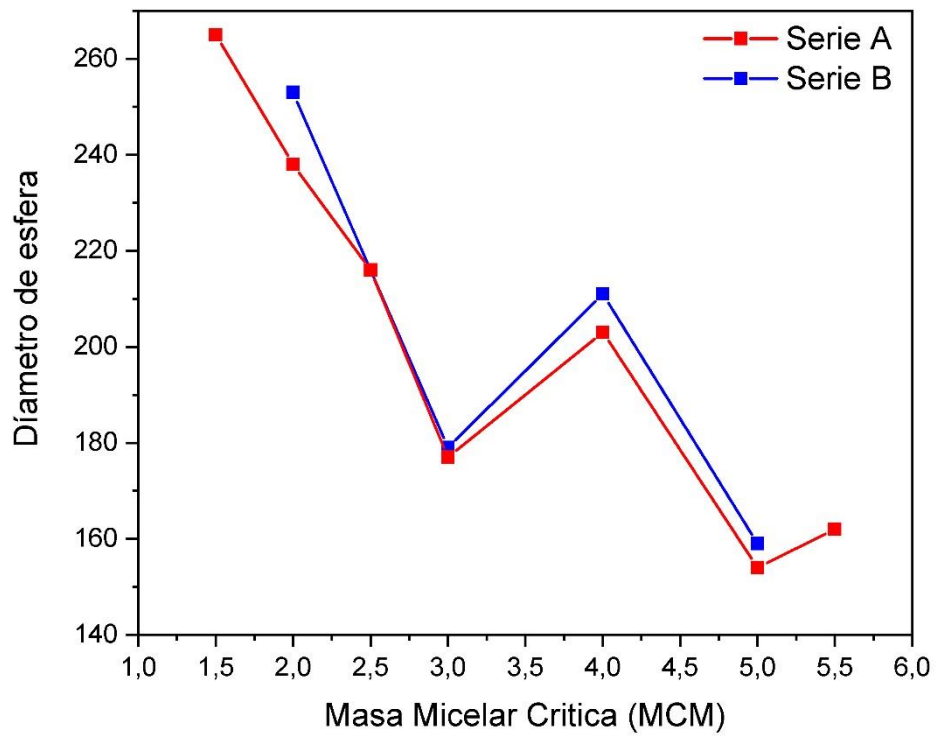


Figura 8. Diámetro de esfera del PMMA vs cantidad de surfactante.

Tabla 8. Condiciones de síntesis de PMMA de las series A y B.

Síntesis	MCM	T. síntesis (° C)	Diámetro de la microesfera (nm)
A1	1.5	75	265+16
B1	2	80	238+14
A2	2	68	253±15
A3	2.5	72	216±14
B2	3	75	177±08
A4	3	68	179±19
B3	4	76	203±09
A5	4	66	211±10
B4	5	76	154±10
A6	5	68	159±09
A7	5.5	72	162±12

Nota: El tiempo de síntesis para las series A y B fue de 1 h.

4.2 Microscopía óptica (MO) y MEB de recubrimientos

Las micrografías obtenidas de los recubrimientos revelan la morfología macroporosa y la presencia de grietas. Las figuras 9a y 9b muestran recubrimientos obtenidos con un proceso DC-SA. La alta presencia de grietas se atribuye al uso del SA. Después, con el uso de la metodología DB-SC, se disminuyó el espesor y la velocidad de evaporación de los recubrimientos, reduciendo la aparición de grietas (Fig. 9c y 9d). Esto debido a la disminución de la contracción de volumen del recubrimiento de SnO₂ durante el secado, decreciendo la formación de este defecto.

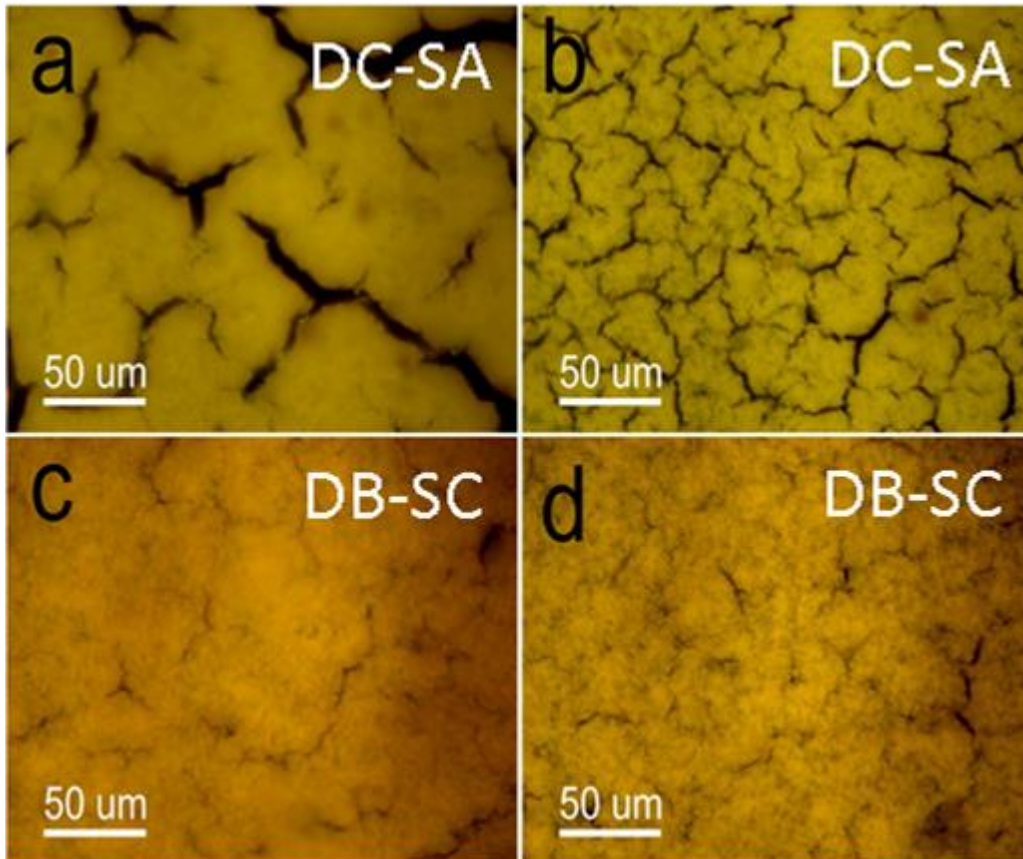


Figura 9. Micrografías por tomadas por microscopio óptico de recubrimientos de SnO₂ macroporoso

Por otro lado, en las micrografías tomadas por SEM, al cambiar de un método DC a DB (Figs. 10a y 10c) y de un secado SA a SC (Figs. 10c y 10e), se eliminaron gradualmente la aparición de las grietas. Por otro lado, las Figs. 10b, 10d y 10f aparecieron grietas a nivel microscópico, representando un rango de mejora para futuras investigaciones.

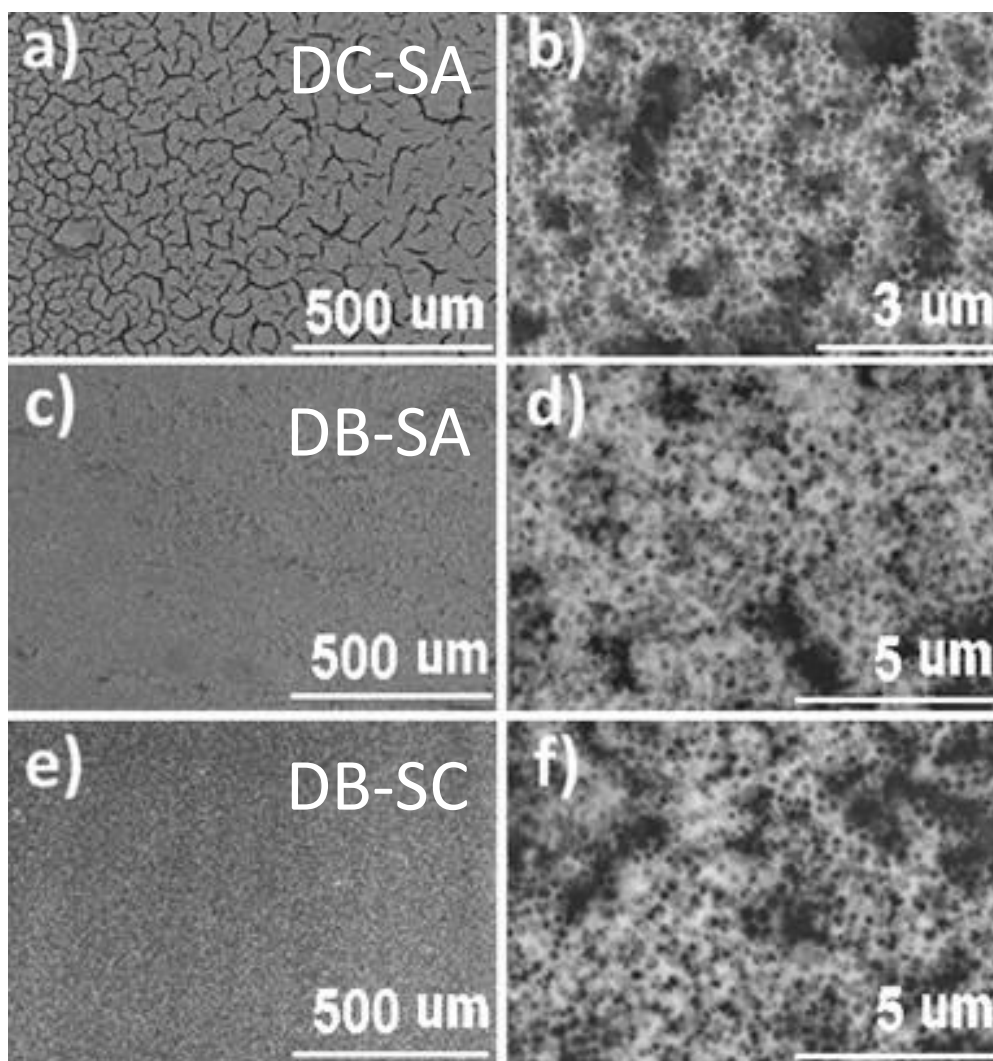


Figura 10. Imágenes SEM de recubrimientos macroporosos SnO₂. Muestra seca en el sistema abierto a) y b) para Sn1. Secados en un sistema cerrado c) y d) para Sn7, e imágenes en e) y f) para Sn6, con distribución de precursores por DC y DB, respectivamente.

4.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

El uso de las microesferas de PMMA generó un recubrimiento poroso 3D en el SnO₂. La Fig. 11a muestra una imagen donde se observa la forma esférica de los macroporos por el uso de la plantilla polimérica. La Fig. 11b muestra mejor la disposición macroporosa y las nanopartículas cristalinas que construyeron las paredes, revelando huecos interconectados entre los poros del recubrimiento. La Fig. 11c muestra la distribución de tamaños de poro, los cuales tienen tamaños de 312 ± 35 nm. Por otra parte, la Fig. 11c muestra una imagen de alta resolución donde podemos ver la presencia de cristales

nanométricos. La Fig. 11d muestra el patrón de difracción de electrones (SAED) con un carácter policristalino, el cual fue indexado correctamente para el SnO₂ [35]. Las imágenes obtenidas y los patrones de difracción de electrones nos muestran que los recubrimientos tienen nanopartículas y paredes cristalinas. Las imágenes obtenidas por TEM, se midieron los diámetros de los poros, y la distribución de las estadísticas de datos se grafica en la Fig. 11e con 312 ± 35 nm. En la misma figura se midieron los diámetros de cristal de las partículas, presentando el histograma de la Fig. 11f con un tamaño promedio de 6 ± 0.8 nm. Estos datos revalidan que el SnO₂ macroporoso tiene un tamaño de partícula nanométrico y, en consecuencia, contribuyen al área superficial del OS.

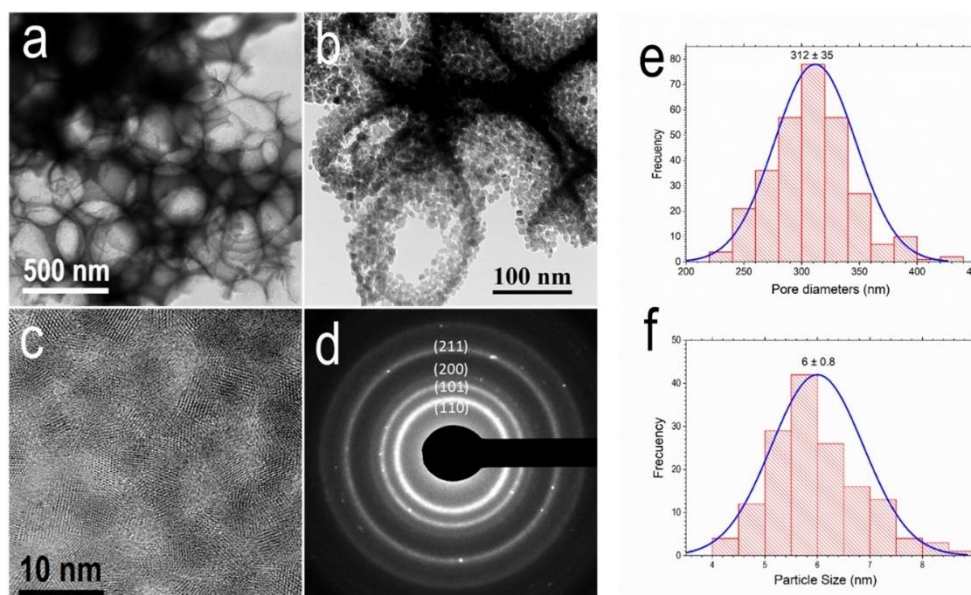


Figura 11. a), c) y d) Morfología macroporosa y b) patrón de difracción del recubrimiento Sn2.

4.4 Difracción de rayos X (DRX)

Los recubrimientos macroporosos de SnO₂ se estudiaron mediante difracción de rayos X. La Figura 12a muestra los patrones adquiridos para las muestras S4, S5, S6 y T400. Todos los patrones mostrados fueron indexados con la carta JCPDS número 0041-1445, que pertenece a la estructura cristalina de la casiterita, forma mineral del SnO₂ y que coincide con el SAED tomado por MET de la Fig. 11f. Además, el ancho de la altura media de los picos de difracción (FWHM) son amplios para todas las intensidades, relacionado directamente con un tamaño de cristalita pequeño. La Fig. 12b presenta los refinamientos de Rietveld con un valor de parámetro de precisión (χ^2) alrededor

de 2, por lo que los resultados obtenidos son precisos. Posteriormente, la Tabla 9 expone un tamaño aparente del cristalita para muestras macroporosas más pequeño que la muestra T400. Este hecho concluye que la morfología macroporosa disminuye el tamaño de cristal. Sin embargo, queda estudiar el desarrollo del fenómeno.

La formación de SnO_2 es proporcional a la temperatura. Las Figs. 12a y 13 presentan el DRX del SnO_2 con menor y mayor intensidad en sus picos, respectivamente. Esto se debe a que los recubrimientos antes y después del tratamiento térmico, existe una reacción de oxidación al estar expuestos al aire (ecuación 1). Sin embargo, al comparar la intensidad de los picos de SnO_2 en ambas figuras muestran que la Fig. 12a, que el recubrimiento sintetizado a 400 °C tiene índices de Miller más intensos que los DRX de la Fig. 13 que está a temperatura ambiente. Entonces, a una mayor temperatura formara un mayor número de cristales que a temperatura ambiente. Por otra parte, durante el secado en sistema abierto (SA), se percibió el olor *sui generis* del HCl, confirmando la reacción de oxidación.

La tensión en los recubrimientos de SnO_2 macroporoso fueron analizados por el método Rietveld. Los valores de deformación del SnO_2 macroporoso, determinados mediante el método de Stokes y Wilson [28] utilizando el programa Fullprof, que maneja el refinamiento de Rietveld, el valor esta alrededor de 1 %, el doble que la muestra T400 (0.47 %). Esto confirma que la morfología macroporosa y las posibles vacancias generadas, resultando en una mayor tensión en el SnO_2 . Esta afirmación se basa en el informe de Khaenamkaew et al. quien dijo que los resultados con respecto a la temperatura y su relación con la deformación no están claros [29]. Por otro lado, Dolabella et al. demostraron que los cambios en las distancias interplanares promueven la deformación del material. Además, junto a la Tabla 9, se corrobora la influencia de la morfología macroporosa sobre el cristal del SnO_2 [30].

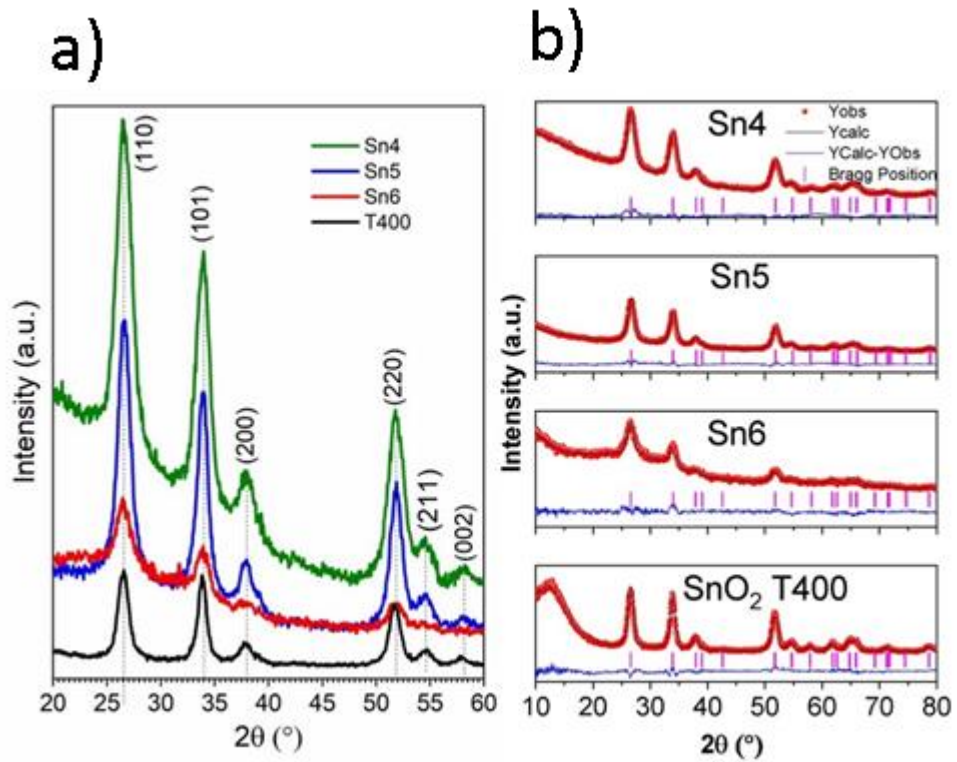


Figura 12. Patrones de difracción de los recubrimientos a) Sn4, Sn5, Sn6 y la muestra de referencia T400 y b) gráficos de refinamiento Rietveld, respectivamente.

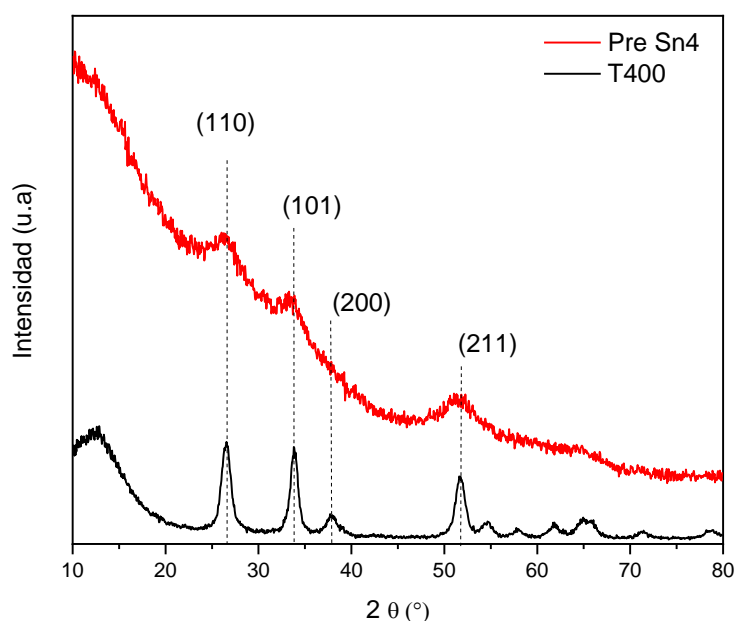


Figura 13. DRX de recubrimientos sin tratamiento térmico.

Tabla 9. Datos cristalográficos de recubrimientos de SnO₂ por análisis Rietveld

Recubrimiento	X ²	a=b (Å)	c (Å)	Tamaño de cristalita (Å)	Tensión (%)
Sn4	2.03	4.741	3.182	47	0.94
Sn5	2.03	4.736	3.185	72	0.87
Sn6	1.44	4.751	3.176	69	1.04
T400	1.44	4.748	3.188	73	0.46

4.5 Análisis Termogravimétricos (TGA)

La Fig. 14 muestra los TGA de la sal precursora (SnCl₄), las microesferas de PMMA y el recubrimiento PreTT Sn4. La pérdida de masa del PMMA permanece sin cambios hasta 267 °C, a esta temperatura comienza a separarse en monómeros [36, 37]; seguido de la reacción de combustión entre 267 y 400 °C, para terminar, convirtiéndose en CO₂ y CO [38]. La desintegración del SnCl₄·5H₂O comenzó con la pérdida del agua adsorbida y posteriormente a 117 °C, la eliminación del agua ligada. Después, a 160 °C, se elimina la sal residual (SnCl₄), transformándose en SnO₂, y con una masa constante.

En el caso de la dispersión seca del precursor, tanto el PMMA como el SnCl₄·5H₂O influyen en la descomposición térmica. Primero, se pierde el agua adsorbida a 100 °C, seguido de la fundición del SnCl₄·5H₂O a 117 °C, iniciando el proceso de descomposición según la siguiente reacción:



Además, el SnO₂, al tener un peso molecular más bajo que el SnCl₄, representa una disminución en la masa total de SnO₂ reportada a 160 °C [39, 40], permaneciendo constante en las regiones posteriores debido a su punto de fusión de 1630 °C [41]. Luego, en la región III a 300 °C, las esferas de PMMA comienzan a quemarse y terminan desapareciendo a 400 °C. Entonces, al formarse el SnO₂ macroporoso, se eliminó el polímero en la región IV, por lo que el tratamiento térmico debe realizarse después de 400°C. Finalmente, con los resultados obtenidos, se determinaron los parámetros adecuados para los tratamientos térmicos usados en la obtención del SnO₂ macroporoso.

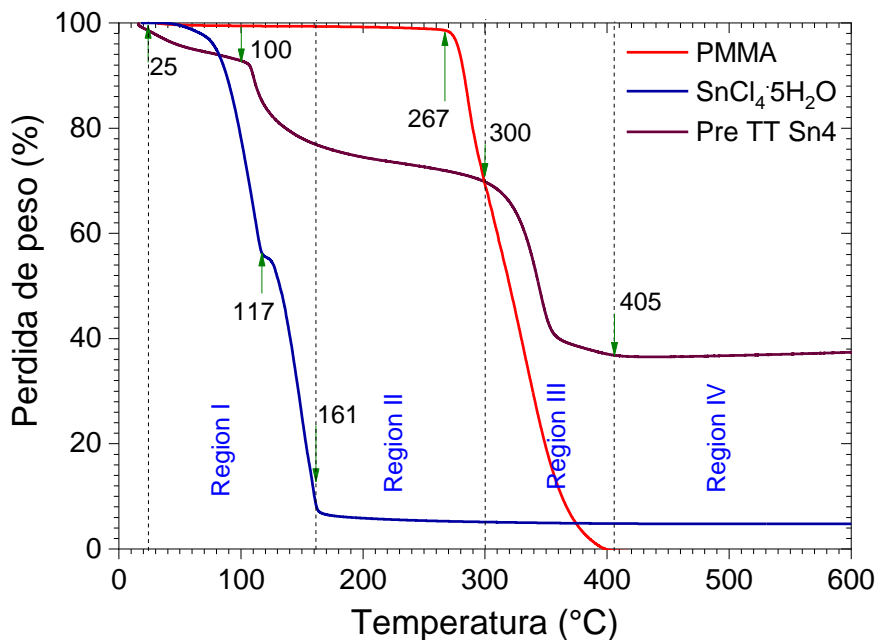


Figura 14. Análisis TGA del PMMA, SnO₂ macroporoso y SnCl₄·5H₂O

4.6 Espectroscopia RAMAN

Los recubrimientos de SnO₂ se estudiaron mediante espectroscopia Raman. La Fig. 15 muestra los espectros adquiridos para las muestras de Sn2, Sn4 y Sn6. El SnO₂ tiene 18 modos de vibración, donde E_g, A_{1g} y B_{2g} en 474, 629 y 771 cm⁻¹, respectivamente son los modos activos en Raman, propios de la presencia del SnO₂ y que, debido a las amplias intensidades, se concluye que las partículas son nanométricas [¡Error! Marcador no definido.,42]. Además, se puede afirmar que al aplicar temperaturas de calcinación a partir de los 400 °C y en presencia del polímero, forma nano partículas de SnO₂. Por otro lado, varios artículos reportan que la presencia de picos en 255 y 311 cm⁻¹ están presentes en materiales nanométricos [43,44,45]. Además, estos picos posiblemente aparecen por la vibración E_u, solo activo en IR, pero presentes en los espectros Raman por efecto del tamaño nanométrico de las partículas [42]. Por otra parte, el recubrimiento sintetizado podría tener defectos estructurales como la tensión determinada por XRD. Además, los modos de vibración a 132 y 200 cm⁻¹ pertenecen a los índices B_{1g} y A_{1g} de SnO y el pico en 573 cm⁻¹ de SnO₂, indican vacancias [42,46,47], proporcionándole electrones extra.

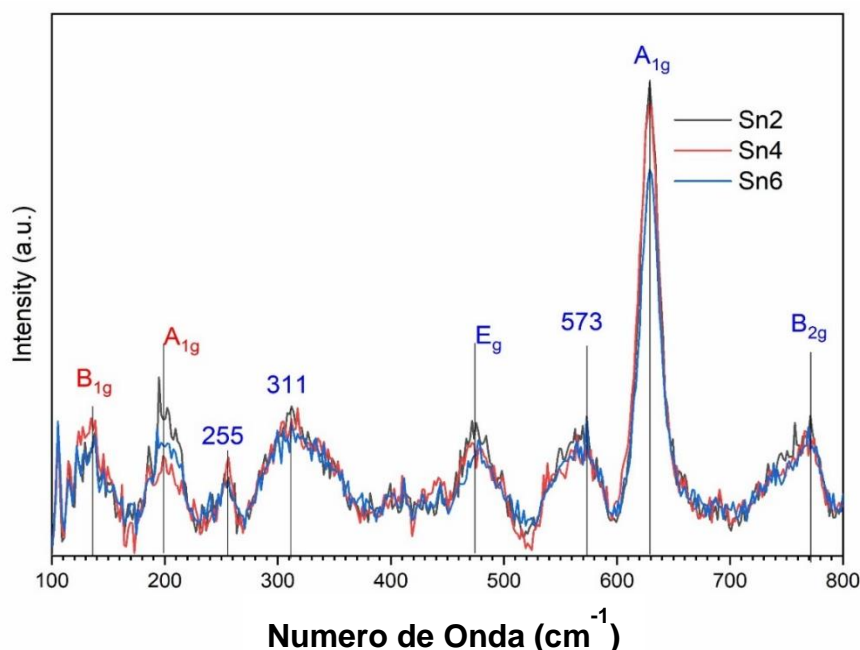


Figura 15. Análisis por espectroscopia Raman de recubrimientos de SnO₂ macroporoso.

4.7 Análisis de área superficial BET

Las muestras Sn4, Sn5 y T400 de la Figura 16a tienen un área superficial de 87, 81 y 17 m²/g, respectivamente. Con estos resultados, se observa un aumento 4 veces mayor de área superficial respecto a la muestra T400. Esto se debe a mayor exposición de la superficie del SnO₂ por la eliminación de las microesferas de PMMA y a los mesoporos formado entre las partículas del SnO₂ comprobada con la isoterma de sorción tipo IV (Fig. 17a) [48,49]. Esto se ve en el radio promedio y volumen de los poros entre las partículas de SnO₂. En el caso del radio, este es mayor en los materiales macroporosos Sn4 y Sn5 que en T400, siendo de 95, 102 y 15.5 Å, respectivamente. Por otra parte, el volumen de poro respectivo de esta muestra es casi 2 veces mayor en los recubrimientos macroporosos del SnO₂ que la referencia, siendo de 0.2 y 0.12 cm³/g, respectivamente. Estos datos dan a entender que la mayor exposición de superficie en el SnO₂ macroporoso se da más a nivel microscópico que en macroscópico. Además, el hecho anterior corrobora una relación proporcional entre la histéresis y el tamaño de poros microscópicos. En adición, la Fig. 15 concuerda con la Fig. 11b de la caracterización por MET, que revelo una histéresis propia de materiales mesoporosos proveniente de las nanopartículas formadas en los macroporos. Al final, esto proporcionó el aumento del área superficial en los recubrimientos de SnO₂.

En la figura 16b, se muestra la distribución de tamaño de poros. Las muestras Sn4 y Sn5 exponen que su mayor aporte de volumen total de poro proviene de mesoporos entre 30 a 43 Å. Por otra parte, el material de referencia (T400), la mayor parte de estos pertenece a poros 600 Å, que es mayor que las muestras porosas. Por lo tanto, Al existir esta diferencia, se concluyó que el incremento del área superficial proviene del aumento en el volumen total de poros, permitiendo una mayor exposición del área superficial del SnO₂.

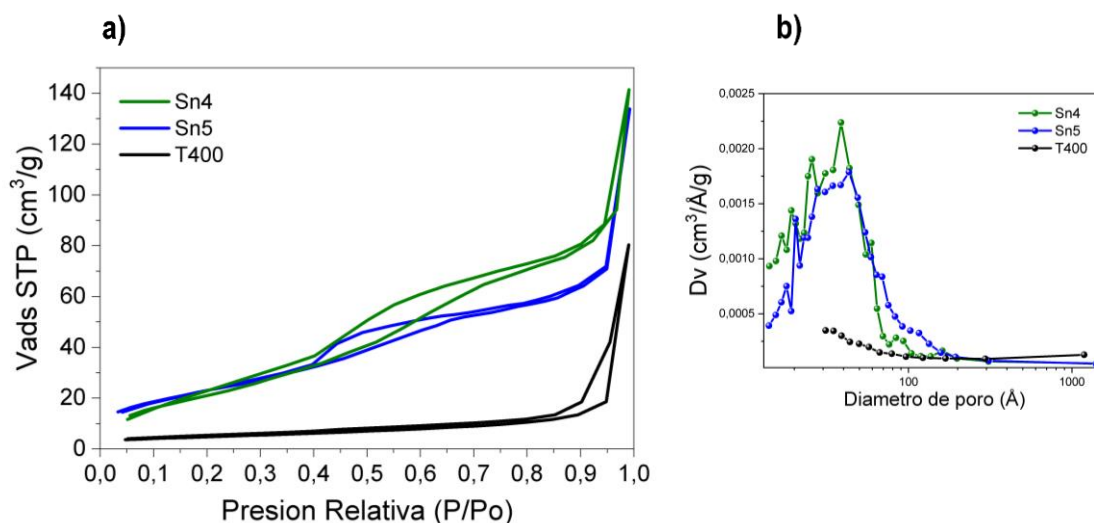


Figura 16. a) Análisis BET y b) distribución de tamaño de poros de los recubrimientos de SnO₂ macroporoso (Sn4 y Sn5) y la referencia (T400)

4.8 Espectroscopia IR.

En la Figura 17 se muestra los espectros del PMMA y recubrimientos macroporosos (Sn3 y Sn6). Se investigó la existencia de trazas del polímero en el SnO₂ macroporoso, posible causa de las grietas [50]. Las especies químicas como el C=O y C-O en 1726 y 1145 cm⁻¹ que son propias del PMMA no están presentes en los recubrimientos macroporosos Sn3 y Sn6. Por lo tanto, se puede afirmar que el tratamiento térmico eliminó las microesferas de PMMA, descartando la sospecha de trazas de este en los recubrimientos y que causen la formación de grietas. En adición, el PMMA al ser una masa relativamente pequeña, permite su eliminación, siendo difícil en mayores dimensiones. Respecto al SnO₂ macroporoso, se presentaron los picos 507 y 459 cm⁻¹, pertenecientes a los enlaces Sn-O [51]. Las diferencias de la posición de los picos se pueden atribuir a los tratamientos térmicos a 450 y 500 °C. Sin embargo, el perfil de ambos espectros es similar porque uno y otro siguen la misma reacción química (ecuación 1).

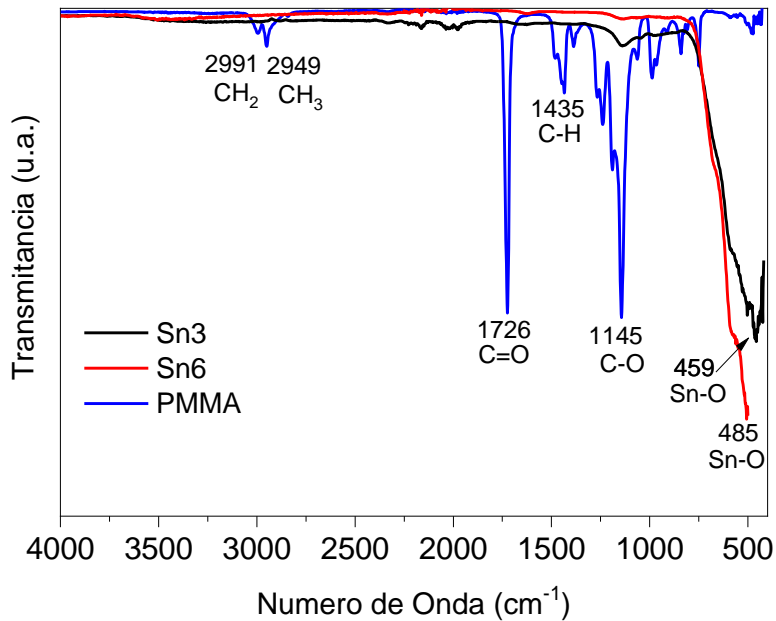


Figura 17. Análisis FTIR de los recubrimientos de SnO₂ macroporoso, T400 y PMMA.

4.9 Análisis elemental EDS

La Figura 18a muestra los espectros EDS del SnO₂ macroporoso. Observamos la presencia de O y Sn donde la relación del estaño y el oxígeno es de 1:1.37, cuando debería ser de 1:2. Esta proporción se debió a la formación de vacancias, los cuales afectan el número de oxígenos en los nanocristales en el SnO₂. Estos defectos permiten que electrones del Sn se encuentren libre dentro del semiconductor. Por otra parte, se corrobora la presencia del flúor en el SnO₂ macroporoso. Esto se observa en la Fig. 18b, que al caracterizar el recubrimiento por EDS en la Fig. 19, se observa únicamente 3 átomos: Sn, O y F, producto de la síntesis del SnO₂ y la incorporación con flúor en el recubrimiento. Aunque la caracterización no prueba si el flúor está dopado en el mismo, corrobora la presencia de este, posiblemente estando incorporado en la configuración molecular de manera inerte, aceptando o donando electrones [52].

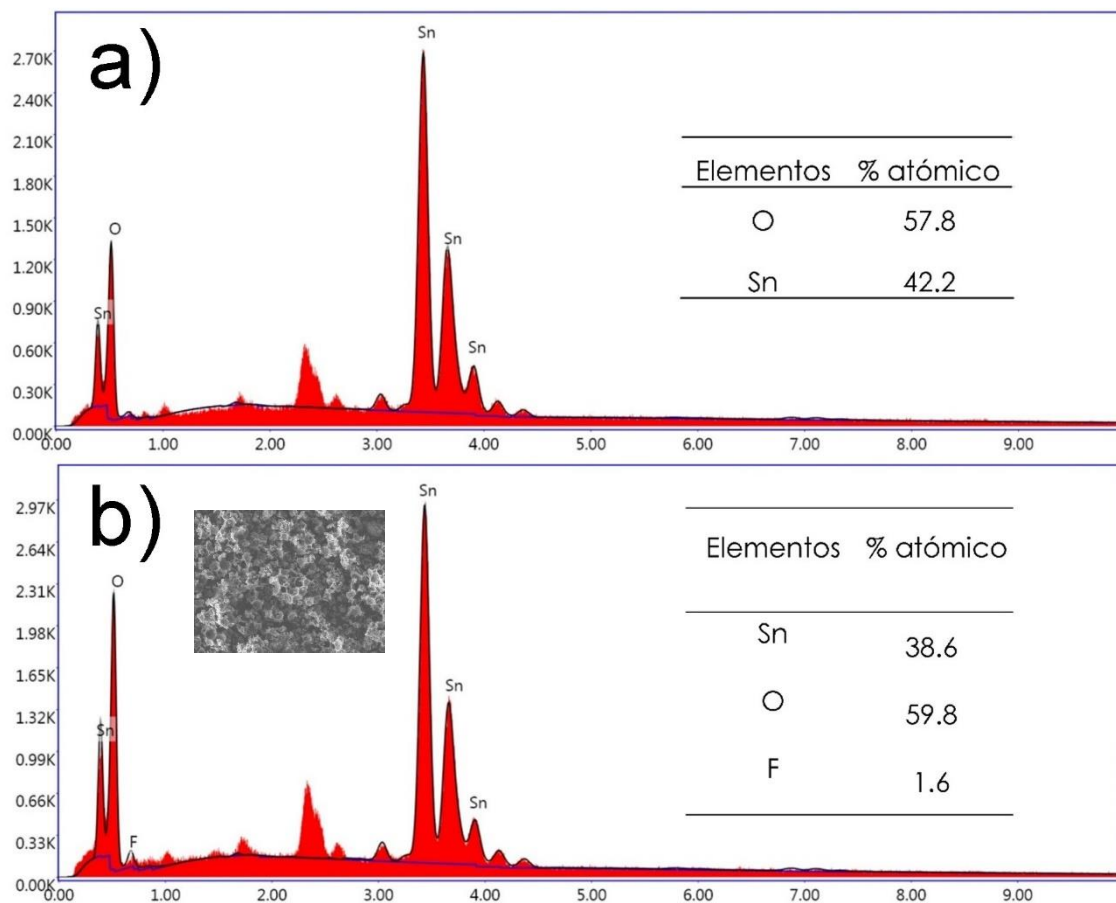


Figura 18. Análisis EDS de los recubrimiento de SnO₂ macroporoso a) sin y b) con dopaje con flúor

4.10 Mediciones de la resistencia eléctrica: resistencia comercial, SnO₂ y SnO₂:F.

Se realizaron tratamientos térmicos en aire a una resistencia comercial para determinar su resistencia eléctrica y calibrar el equipo. La Fig. 19 muestra la gráfica T vs RE la cual corrobora una resistencia eléctrica de ~100 kΩ, valor nominal de la resistencia comercial. Este resultado corrobora el funcionamiento del circuito eléctrico de la cámara de sensado de gases, debido a que el valor de la RE comercial es el medido garantizando que las mediciones de resistencia eléctrica siguientes fueran correctas.

Se probaron alambres de nicromo. Los resultados de las Figs. 20 y 21 indican que de los 3 calibres de alambres de nicromo (35, 37 y 38) exponen que solo el nicromo 37 resistió hasta 350 °C. Por otra parte, los calibres 35 y 38 solo resistieron hasta 300 °C, rompiendo su respectivo alambre al no soportar el voltaje que paso a través de estos, quedando descartados.

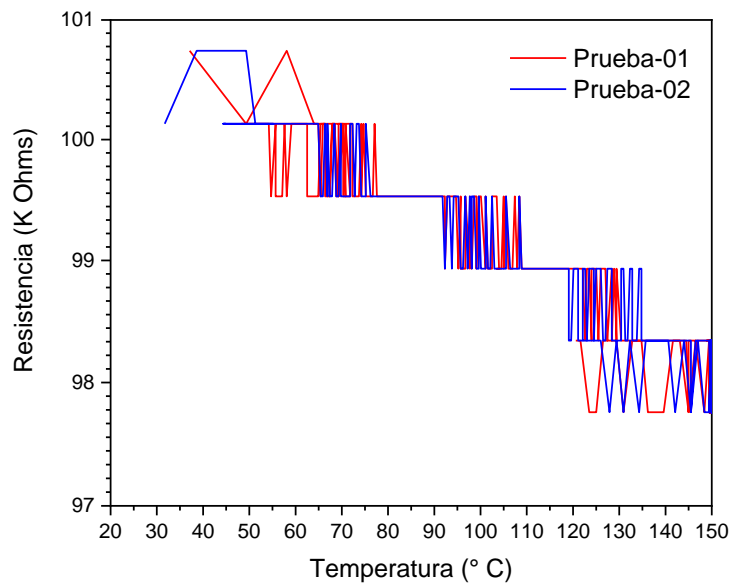


Figura 19. Resistencia eléctrica en aire de la resistencia comercial.

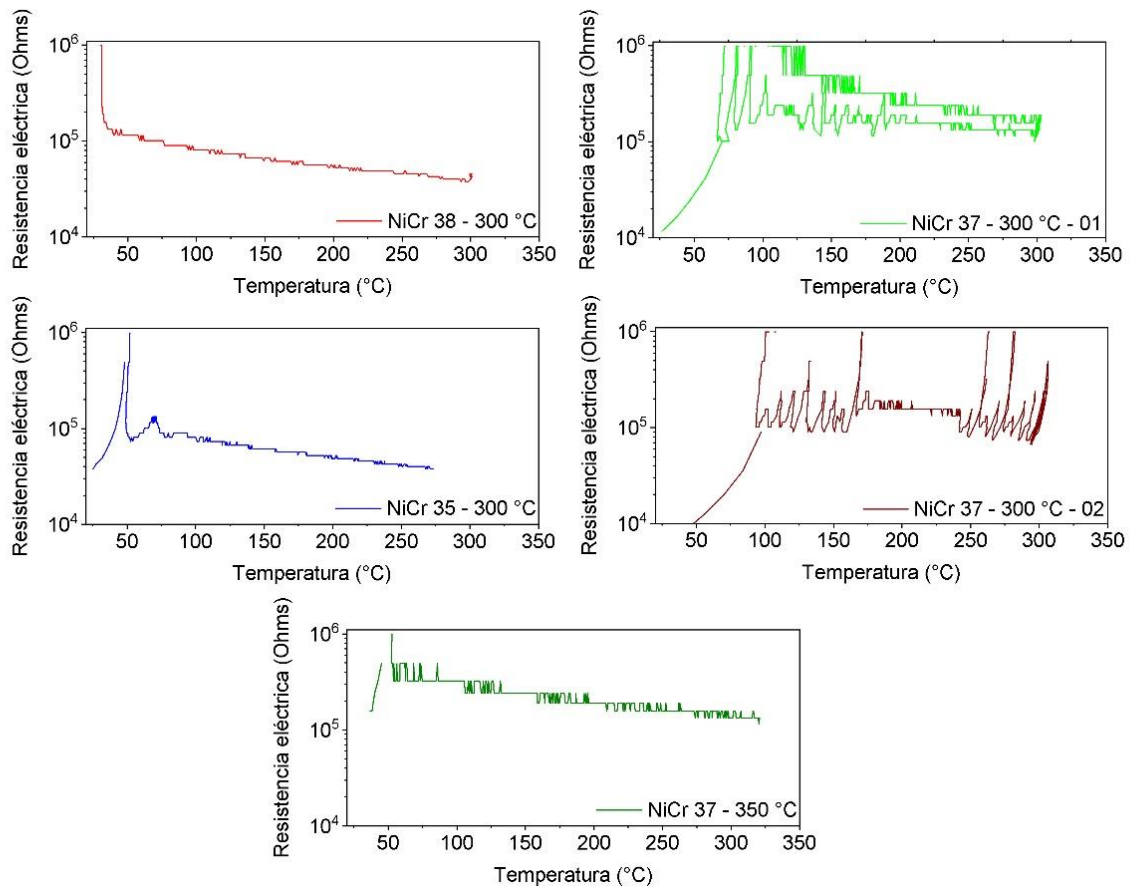


Figura 20. Resistencia eléctrica en aire de una película delgada de SnO₂ con alambres de NiCr 35, 37 y 38 a diferentes temperaturas.

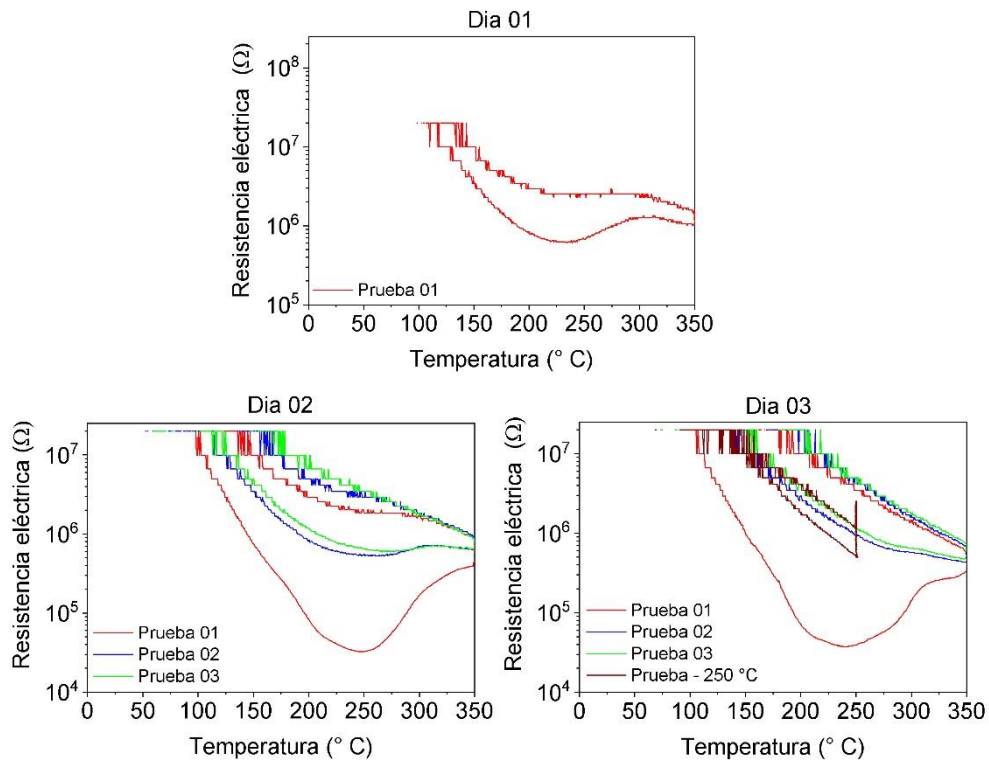


Figura 21. Resistencia eléctrica a 350 $^{\circ}\text{C}$ (con una prueba a 250 $^{\circ}\text{C}$ el día 3) en aire del SnO₂ macroporoso, empleando un alambre de NiCr 37.

Se midió la resistencia eléctrica del SnO₂ (Fig. 22). Al incrementar la temperatura, se promueve la cinética de los electrones en la BC, además de aumentar el número de oxígeno ionizado en la superficie SnO₂ [53], aumentando la resistencia eléctrica conforme más pruebas se realicen. Esto es debido a que, a temperaturas no mayores de 200 $^{\circ}\text{C}$, predominan especies de oxígeno neutras que se desorben fácilmente a estas temperaturas. Por otra parte, este hecho aumenta la cinética de los electrones a través de la BC, disminuyendo la resistencia eléctrica del SnO₂. Posteriormente, al subir la temperatura por encima de 200 $^{\circ}\text{C}$, las especies de oxígeno que empiezan a predominar en la superficie del OS son las ionizadas por sus electrones libres. Por lo tanto, la disminución de la cinética de esos electrones incremento la resistencia eléctrica del SnO₂ [54].

4.8 Medición de la resistencia eléctrica en aire y con CO del SnO₂ y SnO₂:F.

El oxígeno adsorbido influye en la resistencia eléctrica (Fig. 22). Al elevar la temperatura del recubrimiento, se promueven diferentes especies de oxígeno adsorbido en la superficie del SnO₂. Entre 25 y 100 °C, entre adsorción y desorción de O₂, predomina este y empezando a ionizarse algunos oxígenos en O₂⁻. En esta región la desorción del oxígeno adsorbido libera los electrones libres del SnO₂, disminuyendo la resistencia eléctrica del recubrimiento. Después, en un rango de 100 y 225 °C, empieza a predominar las especies O₂⁻ y O⁻. En esta región, los electrones empiezan a interactuar con el oxígeno adsorbido, habiendo un equilibrio de adsorción y desorción, cambiando de disminución a un aumento en la resistencia eléctrica del OS. Finalmente, entre 225 y 350 °C, aparece el O⁻², predominando la adsorción e incrementando aún más la resistencia eléctrica del SnO₂ [55,56,57,58].

Se midió la resistencia eléctrica del SnO₂ macroporoso. En la Fig. 22, al aplicar el tratamiento térmico en aire, los electrones libres del SnO₂ fluyen a través de la morfología macroporosa, disminuyendo su resistencia eléctrica del OS hasta 40855 Ω, menor que el mostrado por la película delgada de SnO₂ de 424911 Ω. Este efecto se debe que al aplicar la morfología macroporosa, se generan vacancias de oxígeno que aumentan el número de electrones libres del SnO₂, disminuyendo aún más la resistencia eléctrica del OS [59]. Adicionalmente, al dopar el SnO₂ con flúor, dicha resistencia vuelve a disminuir a 6350 Ω por el incremento el número de electrones libres en el OS provenientes del flúor [**Error! Marcador no definido.**]. En conclusión, la morfología macroporosa y el dopado con flúor disminuyeron la resistencia eléctrica. Por el contrario, el aumento de la resistencia eléctrica se debe a que el oxígeno en el medio ambiente se difunde hacia el interior del SnO₂, ocupando las vacancias. Como consecuencia, OS se estabiliza, perdiendo su conductividad [60].

Se midió la resistencia eléctrica del SnO₂ macroporoso dopado con flúor en presencia del CO. Como se observa en la Fig. 23. el SnO₂ macroporoso dopado con flúor tiene una respuesta en presencia del monóxido de carbono. Cuando pasa el gas a través de los poros del recubrimiento, este reacciona con

el oxígeno que se ha adsorbido en la superficie, generando CO_2 y liberando el electrón que ionizaba el oxígeno [61]. Esto causó una disminución en la resistencia eléctrica en el óxido semiconductor, principalmente a 500 ppm de CO , donde se observan los cambios en el parámetro. Al haber un mayor número de electrones fluyendo en el compuesto químico, este ionizara un mayor número de electrones adicionalmente a los aportados por la morfología macroporosa. Por lo tanto, el SnO_2 macroporoso dopado con flúor es sensible al CO .

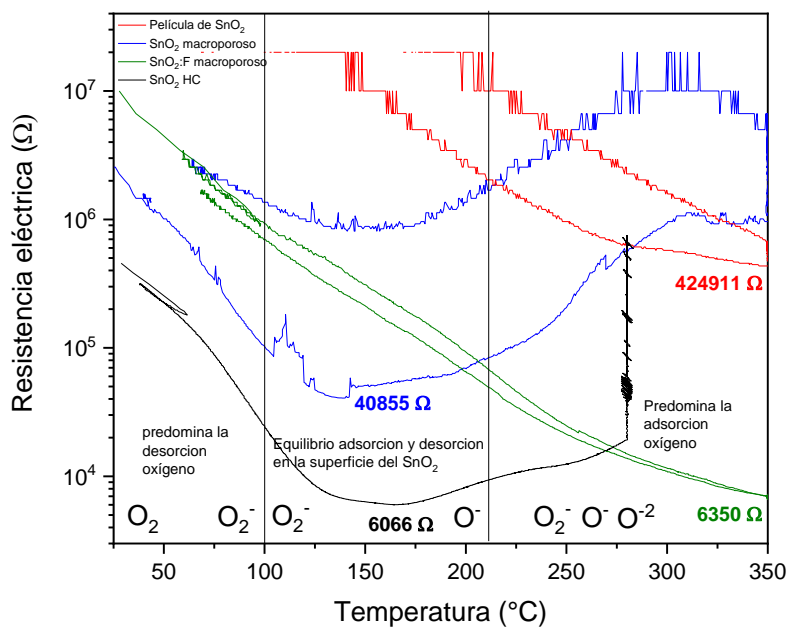


Fig. 22. Resistencia eléctrica de la película de SnO_2 , con morfología macroporosa sin y con dopaje con fluor en aire.

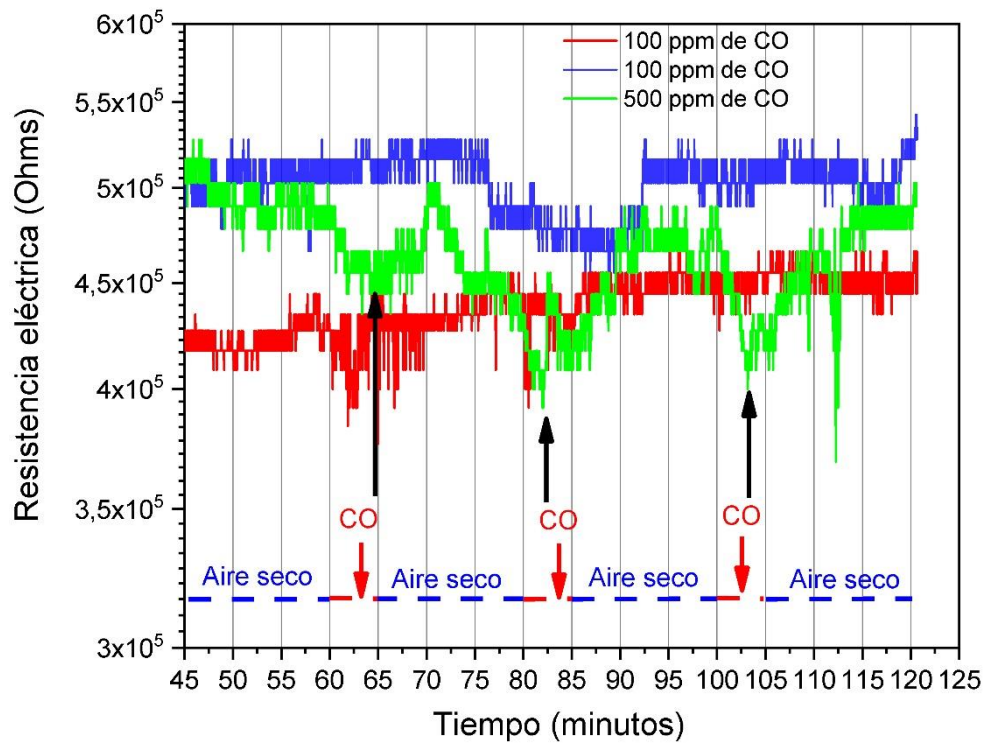


Figura 23. Medición de resistencia eléctrica de CO con SnO₂ macroporoso dopado con fluor.

5. Conclusiones

En el siguiente trabajo se sintetizó y caracterizó SnO₂ y SnO₂:F macroporoso. Se obtuvieron microesferas de PMMA por medio del método de emulsión para ser usadas como plantilla para la obtención del SnO₂ macroporoso. La cantidad de reactivo SDS influye directamente en el diámetro de esfera del PMMA pudiendo manipular a voluntad. Se logró sintetizar el SnO₂ y SnO₂: F macroporoso con un incremento en el área superficial comparado con el SnO₂ obtenido por calcinación. El SnO₂ macroporoso con flúor supera las propiedades para el sensado de gases que el material puro. Utilizando el método DB y un sistema de secado SC se redujo la aparición de grietas en los recubrimientos macroporosos. Notando que la morfología macroporosa y la incorporación del flúor disminuyeron la resistencia eléctrica del SnO₂.

6. Sugerencias para trabajos futuros.

- Investigar los mecanismos que generan los cambios en los diámetros de esfera del PMMA.
- Dilucidar la estructura del SnO₂:F macroporoso.
- Determinar la sensibilidad del SnO₂:F en el sensado de otros gases.

Bibliografía

[1] Chiu, H. C., & Yeh, C. S. (2007). Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanoparticles and their gas-sensing of alcohol. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(20), 7256-7259

[2] Prakash, K., et al (2016). Controllable synthesis of SnO₂ photocatalyst with superior photocatalytic activity for the degradation of methylene blue dye solution. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11(14), 1138-1155.

-
- [3] Xiong, L. et al (2018). Review on the application of SnO₂ in perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 28(35), 1802757.
- [4] Li, Y., Yin, W., Deng, R., Chen, R., Chen, J., Yan, Q., ... & Wu, T. (2012). Realizing a SnO₂-based ultraviolet light-emitting diode via breaking the dipole-forbidden rule. *NPG Asia Materials*, 4(11), e30-e30.
- [5] Lin, T., Lv, X., Li, S., & Wang, Q. (2017). The morphologies of the semiconductor oxides and their gas-sensing properties. *Sensors*, 17(12), 2779. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00545>
- [6] Wen, F., & Liu, W. (2021). Three-dimensional ordered macroporous materials for photocatalysis: design and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(34), 18129-18147. <https://doi.org/10.1039/D1TA04127D>
- [7] M. de la L. Olvera et al. *Superficies y Vacío* 8, 33-36(1999)
- [8] Xu, Y., Zheng, L., Yang, C., Zheng, W., Liu, X., & Zhang, J. Oxygen vacancies enabled porous SnO₂ thin films for highly sensitive detection of triethylamine at room temperature. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2020; 12(18), 20704-20713. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c04398>
- [9] José Ortiz-Landeros y Heriberto Pfeiffer. *Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 13(2):113-120, 2010
- [10] Chern, C. S. (2006). *Progress in polymer science*, 31(5), 443-486.
- [11] Yan, H., Blanford, C. F., Lytle, J. C., Carter, C. B., Smyrl, W. H., & Stein, A. (2001). Influence of processing conditions on structures of 3D ordered macroporous metals prepared by colloidal crystal templating. *Chemistry of materials*, 13(11), 4314-4321. <https://doi.org/10.1021/cm0105716>
- [12] Studart, A. R., Gonzenbach, U. T., Tervoort, E., & Gauckler, L. J. (2006). Processing routes to macroporous ceramics: a review. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(6), 1771-1789. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x>
- [13] Wang, J., Xu, Y., Xu, W., Zhang, M., & Chen, X. (2015). Simplified preparation of SnO₂ inverse opal for methanol gas sensing performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 208, 93-97.
- [14] Salzmann, I., Heimel, G., Oehzelt, M., Winkler, S., & Koch, N. (2016). Molecular electrical doping of organic semiconductors: fundamental mechanisms and emerging dopant design rules. *Accounts of chemical research*, 49(3), 370-378.
- [15] Tran, Q. P., Fang, J. S., & Chin, T. S. (2015). Properties of fluorine-doped SnO₂ thin films by a green sol-gel method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 664-669. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.047>

[16] Tamaki, J., Akiyama, M., Xu, C., Miura, N., & Yamazoe, N. (1990). Conductivity change of SnO₂ with CO₂ adsorption. *Chemistry Letters*, 19(7), 1243-1246. <https://doi.org/10.1246/cl.1990.1243>

[17] Rembeza, S. I., Rembeza, E. S., Svistova, T. V., & Borsiakova, O. I. (2000). Electrical resistivity and gas response mechanisms of nanocrystalline SnO₂ films in a wide temperature range. *Physica Status solidi (a)*, 179(1), 147-152.

[18] Nagao, D., Kameyama, R., Matsumoto, H., Kobayashi, Y., & Konno, M. Single and multi-layered patterns of polystyrene and silica particles assembled with a simple dip-coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2008; 317(1-3), 722-729. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.12.011>

[19] Sadakane, M., Takahashi, C., Kato, N., Ogihara, H., Nodasaka, Y., Doi, Y. & Ueda, W. Three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) materials of spinel-type mixed iron oxides. Synthesis, structural characterization, and formation mechanism of inverse opals with a skeleton structure. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 2007; 80(4), 677-685. <https://doi.org/10.1246/bcsj.80.677>

[20] Berni, A., Mennig, M., & Schmidt, H. Doctor Blade. Sol-gel technologies for glass producers and users 2004; pp. 89-92. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-0-387-88953-5_10

[21] J. Toirac-Corral. Patología de la construcción: grietas y fisuras en obras de hormigón; origen y prevención. *Science and Society V. XXIX*, No. 1 2004; pp. 72-114 <https://doi.org/10.22206/cys.2004.v29i1.pp.72-114>

[22] Kayondo, M., Combrinck, R., & Boshoff, W. P. State-of-the-art review on plastic cracking of concrete. *Construction and Building Materials* 2019; 225, 886-899 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.197>

[23] Hyodo, T., Sasahara, K., Shimizu, Y., & Egashira, M. Preparation of macroporous SnO₂ films using PMMA microspheres and their sensing properties to NO_x and H₂. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2005; 106(2), 580-590. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.07.024>

[24] [10] Gu, F., Wang, H., Han, D., & Wang, Z. Enhancing the sensing performance of SnO₂ inverse opal thin films by In and Au doping. *Sensors and Actuators B* 2017; Chemical, 245, 1023-1031. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.031>

[25] Bulemo, P. M., Cho, H. J., Kim, D. H., & Kim, I. D. (2018). Facile synthesis of Pt-functionalized meso/macroporous SnO₂ hollow spheres through in situ templating with SiO₂ for H₂S sensors. *ACS applied materials & interfaces*, 10(21), 18183-18191. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00901>

[26] Chaisitsak, S. (2011). Nanocrystalline SnO₂: F thin films for liquid petroleum gas sensors. *Sensors*, 11(7), 7127-7140. <https://doi.org/10.3390/s110707127>

[27] Mwathe, P. M., Musembi, R., Munji, M., Odari, B., Munguti, L., Ntilakigwa, A. A., ... & Muthoka, B. (2014). Surface passivation effect on CO₂ sensitivity of spray pyrolysis deposited Pd-F: SnO₂ thin film gas sensor. *Adv. Mater*, 3(5), 38-44. Doi: 10.11648/j.am.20140305.12

[28] J. Wang et al. / *Microporous and Mesoporous Materials* 208 (2015) 93e97

[29] Xing, R., et al. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2013, 188, 235–241.

[30] José Ortiz-Landeros y Heriberto Pfeiffer. *Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 13(2):113-120, 2010

[31] Chern, C. S. (2006). *Progress in polymer science*, 31(5), 443-486.

[32] Lefebvre-Cases, E., La Fuente, B. T. D., & Cuq, J. L. (2001). Effect of SDS on casein micelles: SDS-induced milk gel formation. *Journal of food science*, 66(1), 38-42. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2001.tb15578.x>

[33] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

[34] Tanford, C. (1974). Thermodynamics of micelle formation: prediction of micelle size and size distribution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 71(5), 1811-1815. <https://doi.org/10.1073/pnas.71.5.1811>

[35] Zhang, H., Dong, F., Fang, S., Ye, C., Wang, M., Cheng, H., ... & Zhai, S. Fabricación de película macroporosa de dióxido de titanio utilizando microesferas de PMMA como plantilla. *Revista de ciencia de coloides e interfaz* 2012; 386(1), 73 a 79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.080>

[36] Ali, U., Karim, K. J. B. A., & Buang, N. A. A review of the properties and applications of poly (methyl methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews* 2015; 55(4), 678-705. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1031377>

[37] Novaković, K., Katsikas, L., & Popović, I. G. The thermal degradation of poly (iso-butyl methacrylate) and poly (sec-butyl methacrylate). *Journal of the Serbian Chemical Society* 2000; 65(12), 867-875. <https://doi.org/10.2298/JSC0012867N>

[38] Rojas, Andrés F., Aranzazu, Laura M., Gaviria, Guillermo H., & Carrero, Javier I. Degradación térmica de polimetil metacrilato en múltiples extrusiones.

Ingeniería y competitividad 2014; 16(2), 131-142. Recuperado en 22 de enero de 2022, de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-30332014000200012&lng=es&tlng=

[39] Gu, F., Wang, S. F., Song, C. F., Lü, M. K., Qi, Y. X., Zhou, G. J., & Yuan, D. R. Synthesis and luminescence properties of SnO₂ nanoparticles. *Chemical Physics Letters* 2003; 372(3-4), 451-454. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00440-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00440-8)

[40] Kim, K. H., & Chun, J. S. (1986). X-ray studies of SnO₂ prepared by chemical vapour deposition. *Thin Solid Films* 1986; 141(2), 287-295. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(86\)90356-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(86)90356-1)

[41] Huang, J., Wang, L., Gu, C., & Shim, J. J. Preparation of hollow porous SnO₂ microcubes and their gas-sensing property. *Materials Letters* 2014; 136, 371-374. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.015>

[42] Diéguez, A., Romano-Rodríguez, A., Vilà, A., & Morante, J. R. (2001). The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles. *Journal of Applied Physics* 2001; 90(3), 1550–1557. <https://doi.org/10.1063/1.1385573>

[43] Vásquez, F. C., Paraguay-Delgado, F., Morales-Mendoza, J. E., Antúnez-Flores, W., Lardizabal, D., Alonso-Nuñez, G., & Berhault, G. Shape and size controlled growth of SnO₂ nano-particles by efficient approach. *Superlattices and Microstructures* 2016; 90, 274-287. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.12.014>

[44] Vijayarangamuthu, K., & Rath, S. Nanoparticle size, oxidation state, and sensing response of tin oxide nanopowders using Raman spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds* 2014; 610, 706-712. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.187>

[45] Aragon, F. H., Coaquira, J. A. H., Hidalgo, P., Da Silva, S. W., Brito, S. L. M., Gouvêa, D., & Morais, P. C. (2011). Evidences of the evolution from solid solution to surface segregation in Ni-doped SnO₂ nanoparticles using Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(5), 1081-1086. <https://doi.org/10.1002/jrs.2802>

[46] Geurts, J., Rau, S., Richter, W., & Schmitte, F. J. SnO films and their oxidation to SnO₂: Raman scattering, IR reflectivity and X-ray diffraction studies. *Thin solid films* 1984; 121(3), 217-225. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(84\)90303-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(84)90303-1)

[47] Kar, A., Kundu, S., & Patra, A. Surface defect-related luminescence properties of SnO₂ nanorods and nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011; 115(1), 118-124. <https://doi.org/10.1021/jp110313b>

[48] Xing, R. Q., Xu, L., Zhu, Y. S., Song, J., Qin, W. F., Dai, Q. L., ... & Song, H. W. Three-dimensional ordered SnO₂ inverse opals for superior formaldehyde gas sensing performance. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2013; 188, 235-241. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.07.024>

[49] Wang, J., Xu, Y., Xu, W., Zhang, M., & Chen, X. Simplified preparation of SnO₂ inverse opal for methanol gas sensing performance. *Microporous and Mesoporous Materials* 2015; 208, 93-97. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.038>

[50] Vijayakumari, G. & Selvakumar, N. & Jeyasubramanian, Kadarkaraithangam & Rajendran, Mala. Investigation on the Electrical Properties of Polymer metal Nanocomposites for Physiological Sensing Applications. *Physics Procedia* 2013; 49. 67–78. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.10.012>

[51] Orel B., Lavrenčič-Štankar U., Crnjak-Orel Z., Bukovec P., Kosec M.. Structural and FTIR spectroscopic studies of gel-xerogel-oxide transitions of SnO₂ and SnO₂: Sb powders and dip-coated films prepared via inorganic sol-gel route. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1994; Volume 167, Issue 3, Pages 272-288. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90250-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90250-X).

[52] Kang, Y. et al. Electrical compensation mechanism in fluorine-doped SnO₂. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(15), 152107. doi: 10.1063/1.4999479

[53] Gurlo, A. (2006). Interplay between O₂ and SnO₂: oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen. *ChemPhysChem*, 7(10), 2041-2052. <https://doi.org/10.1002/cphc.200600292>

[54] Lyson-Sypien, B et al. Nanocrystalline TiO₂/SnO₂ heterostructures for gas sensing. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2017 8(1), 108-122.

[55] Lyson-Sypien, B. et al. Nanocrystalline TiO₂/SnO₂ heterostructures for gas sensing. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2017, 8(1), 108-122.

[56] Barsan, N., & Weimar, U. Conduction model of metal oxide gas sensors. *Journal of electroceramics*, 2001, 7(3), 143-167.

[57] Gurlo, A. (2006). Interplay between O₂ and SnO₂: oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen. *ChemPhysChem*, 7(10), 2041-2052. <https://doi.org/10.1002/cphc.200600292>

[58] Olvea, M. D. L. L., Maldonado, A., & Asomoza, R. (1999). Películas delgadas de SnO₂: Ga utilizados como sensores de oxígeno. *Superficies y vacío*, 8, 33-36.

[59] Xu, Y., Zheng, L., Yang, C., Zheng, W., Liu, X., & Zhang, J. (2020). Oxygen vacancies enabled porous SnO₂ thin films for highly sensitive detection of triethylamine at room temperature. *ACS applied materials & interfaces*, 12(18), 20704-20713.

[60] Castañeda-Aviña, L. (2018). Sensores de gases basados en semiconductores. RIIIT. Revista internacional de investigación e innovación tecnológica, 6(33), 0-0.

[61] Saruhan, B., Lontio Fomekong, R., & Nahirniak, S. (2021). Influences of semiconductor metal oxide properties on gas sensing characteristics. *Frontiers in Sensors*, 2, 657931.