



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

SENSORES BASADOS EN COMPOSITOS DE  
NANOTUBOS DE CARBONO: COMPARACIÓN  
DEL DESEMPEÑO DE DIODOS SCHOTTKY Y DE  
RESISTORES

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERÍA**

ÁREA: ENERGÍA

P R E S E N T A:

**M.I. MARCIANO SÁNCHEZ TIZAPA**

TUTORA:

**DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ**

2010





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: DR. JAIME RUIZ GARCÍA

Secretaria: DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ

Vocal: DRA. HAILÍN ZHAO HU

1<sup>er</sup>. Suplente: DR. AARÓN SÁNCHEZ JUÁREZ

2<sup>do</sup>. Suplente: DR. RICARDO ALBERTO GUIRADO LÓPEZ

Lugar donde se realizó la Tesis:

CENTRO INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA-UNAM

TEMIXCO, MORELOS

**TUTORA DE TESIS:**

DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ

---

**FIRMA**



# *Dedicatoria*

*A las dos mujeres que me ayudaron tanto mientras me acompañaron en esta vida*

*Mi mamá Lucía  
Mi hermana Marcelina*

*A mi papá*

*Martín*

*A mis dos hermanos mayores*

*Sotero y Sulpicio*

*y a la mujer que me acompaña actualmente y con quien quiero compartir mucho tiempo más*

*Mi esposa Blanca Delia Cambray Álvarez*



# Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a las siguientes personas que han contribuido de una u otra forma a que esta Tesis sea una realidad.

- A los Miembros del Comité Tutorial:
  - Dra. Marina Rincón González, demasiado exigente en algunos casos, gracias por las asesorías.
  - Dra. Hailín Zhao Hu, por su confianza en que esto es un buen trabajo.
  - Dr. Aarón Sánchez Juárez, hicimos grandes planes, ojalá en el futuro concretemos algunos.
  - Dr. Jaime Ruiz García, por mostrar una actitud receptiva y colaboradora en todo momento.
  - Dr. Ricardo A. Guirado López, por el empuje invaluable dado a este trabajo.
  
- A los técnicos académicos del Departamento de Materiales Solares.
  - Mtra. María Luisa Ramón García por su colaboración en el análisis de materiales por difracción de rayos X y por las asesorías en el manejo del software Jade-Midi.
  - Mtra. Patricia Eugenia Altúzar Cuello, por su colaboración en el análisis de materiales por Espectroscopía Infrarroja (ATR) y Termogravimetría (TGA).
  - Ing. Rogelio Morán Elvira por su colaboración en el análisis de materiales por espectroscopía infrarroja (FTIR) y en el mantenimiento y diseño de equipos (refrigeradores, parrillas, muflas, instalaciones eléctricas, bombas, burbujeadores, etc).





- Al personal académico.

Dra. Margarita Miranda por iniciarme en la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, Dr. José Campos por varias orientaciones y apoyo técnicos, Dr. Antonio del Río por influir sobre mi para entrar al mundo de Latex y Linux, Dr. Oscar Jaramillo y Dr. Rafael Castrejón por sus consejos, intentaré seguirlos, Mtro. José Ortega y esposa Dra. Manuela Calixto por su amistad, orientación y apoyo en tiempos difíciles, Dra. Cecilia Cuevas por forzarme a ampliar mis conocimientos, Dra. Julia Tagueña por ayudarme a escribir mejor, Dra. Minerva Vargas por la colaboración científica, Dr. Edgar Santoyo por su apoyo y orientaciones, Dr. Arturo Fernández por prestarme algo de equipo, Dr. James Ross Macdonald (University of North Carolina, EU) por las explicaciones para utilizar su software y su disponibilidad para ayudarme, Dr. Juan Carlos Ruiz Morales (Universidad de la Laguna, España) por el curso intensivo sobre deconvolución de espectros de EIS.

- A los estudiantes

Compañeros de laboratorio y de generación: Susana López, Silverio Ordeñana, compañeros de laboratorio: Germán Alvarado por las clases exhaustivas sobre AFM, Mauricio Solís, Julio César Calva, otros amigos: Amilcar Fuentes, Iván Salgado, gracias por el apoyo con Autocad, Ulises Dehesa, Hiram Castillo (Q.E.P.D.), Alberto Beltrán, Esteban Montiel, Omar Martínez, Aldo Figueroa, Beatriz de la Mora, Hugo Cortina, Liliana Hechavarría.

- A los trabajadores administrativos

Lourdes Araujo, Cristina Brito, Ignacio de la Guardia.

- Otras personas

Sra. Jacinta Cambray y Sra. Rosa Damián

Atte.

Marciano Sánchez Tizapa



# Índice general

Índice general	XI
Nomenclatura	XVII
Resumen	1
Summary	3
<b>1. Introducción</b>	<b>5</b>
1.1. Motivación . . . . .	5
1.2. Antecedentes . . . . .	6
1.3. Objetivos y metas . . . . .	8
1.3.1. Objetivo general . . . . .	8
1.3.2. Objetivos específicos . . . . .	8
1.3.3. Metas . . . . .	8
1.4. Descripción de la tesis . . . . .	9
<b>2. Marco teórico</b>	<b>11</b>
2.1. Principios de sensado . . . . .	11
2.1.1. Parámetros de rendimiento de un sensor. . . . .	12
2.1.2. Principio de resistor . . . . .	15
2.1.3. Principio diodo Schottky . . . . .	17
2.1.3.1. Diodo Schottky . . . . .	17
2.1.3.2. Sensor de gases tipo capacitor (Schottky) . . . . .	23
2.2. Parámetros utilizados en la caracterización de sensores . . . . .	26
2.3. Dióxido de titanio . . . . .	27
2.3.1. $\text{TiO}_2$ nanométrico . . . . .	28
2.3.1.1. Propiedades estructurales . . . . .	33
2.3.1.2. Propiedades electrónicas . . . . .	35

2.4.	Nanotubos de carbono . . . . .	37
	2.4.0.3. Estructura de los nanotubos de carbono . . . . .	39
	2.4.0.4. Nanotubos de carbono unipared . . . . .	42
	2.4.0.5. Nanotubos de carbono multipared . . . . .	43
	2.4.1. Propiedades electrónicas y conductivas . . . . .	43
	2.4.2. Propiedades mecánicas . . . . .	49
2.5.	Estado del arte . . . . .	50
	2.5.1. Dióxido de titanio en sensado . . . . .	50
	2.5.2. Nanotubos de carbono en sensado . . . . .	54
	2.5.2.1. Arquitecturas más comunes en sensores de gases de CNT . . . . .	58
	2.5.2.1.1. Transistores de efecto de campo como sensor de gas de nanotubos de carbono. . . . .	58
	2.5.2.1.2. Sensores basados en resistores de dos termi- nales. . . . .	59
	2.5.2.2. Sensores basados en nanotubos funcionalizados y en compositos de nanotubos de carbono con TiO <sub>2</sub> . . . . .	60
<b>3.</b>	<b>Metodología</b>	<b>65</b>
3.1.	Técnica Sol Gel . . . . .	65
	3.1.1. Proceso Sol Gel . . . . .	67
	3.1.1.1. Dip coating . . . . .	69
3.2.	Elaboración de materiales . . . . .	71
	3.2.1. Elaboración de películas de TiO <sub>2</sub> . . . . .	73
	3.2.1.1. Películas de TiO <sub>2</sub> elaboradas por serigrafía . . . . .	73
	3.2.1.2. Películas de TiO <sub>2</sub> elaboradas por dip coating . . . . .	75
	3.2.2. Elaboración de materiales compuestos de TiO <sub>2</sub> con CNT . . . . .	75
	3.2.2.1. Purificación y funcionalización de nanotubos de car- bono . . . . .	75
	3.2.2.2. Preparación de tintas de nanotubos de carbono . . . . .	76
	3.2.2.3. Películas de compositos de TiO <sub>2</sub> -CNT elaboradas por serigrafía . . . . .	76
	3.2.2.4. Películas de compositos TiO <sub>2</sub> -CNT elaboradas por dip coating . . . . .	77
	3.2.2.4.1. [CNT]=2.0 mg/mL. . . . .	77
	3.2.2.4.2. [CNT]=0.2 mg/mL. . . . .	77
	3.2.2.5. Películas multicapa TiO <sub>2</sub> /CNT con CNT depositados por goteo . . . . .	79

3.2.2.6.	Películas multicapa TiO <sub>2</sub> /CNT con CNT depositados por spray . . . . .	79
3.3.	Técnicas de caracterización . . . . .	81
3.3.1.	Difracción de rayos X . . . . .	81
3.3.2.	Termogravimetría . . . . .	83
3.3.3.	Espectroscopía infrarroja . . . . .	83
3.3.3.1.	Vibraciones moleculares . . . . .	85
3.3.3.2.	Transmitancia y reflectancia total atenuada . . . . .	86
3.3.4.	Tamaño de partícula y potencial zeta . . . . .	87
3.3.4.1.	Teoría de la medición del tamaño de partícula . . . . .	87
3.3.4.2.	Teoría de la medición de potencial zeta . . . . .	88
3.3.5.	Microscopía de fuerza atómica . . . . .	90
3.3.6.	Medición de resistividad y sistemas de generación de vapores . . . . .	93
3.3.7.	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica . . . . .	94
3.3.7.1.	Teoría básica . . . . .	96
3.3.7.2.	Deconvolución de espectros de EIS . . . . .	98
3.3.7.2.1.	Teoría. . . . .	98
3.3.7.3.	Arreglo experimental . . . . .	99
3.3.8.	Cálculo de concentraciones de amoniaco . . . . .	101
3.3.8.1.	Concentraciones de amoniaco por evaporación de microvolúmenes . . . . .	101
3.3.8.1.1.	Ejemplo. . . . .	101
3.3.8.2.	Concentración de amoniaco arrastrado por un flujo de nitrógeno . . . . .	102
3.3.8.2.1.	Ejemplo. . . . .	105
<b>4.</b>	<b>Caracterización química y microestructural</b>	<b>109</b>
4.1.	Termogravimetría . . . . .	109
4.2.	Espectroscopía infrarroja . . . . .	113
4.3.	Tamaño de partícula y potencial zeta de tintas con CNT . . . . .	115
4.4.	Microscopía óptica y propiedades ópticas. . . . .	118
4.5.	Microscopía de fuerza atómica . . . . .	122
4.5.1.	Análisis estadístico . . . . .	130
4.6.	Difracción de rayos X . . . . .	134
<b>5.</b>	<b>Sensado de amoniaco</b>	<b>139</b>
5.1.	Amoniaco . . . . .	140
5.2.	Sensores resistores . . . . .	141

5.2.1.	Películas de TiO <sub>2</sub> y nanotubos de carbono . . . . .	141
5.2.2.	Películas de compositos de TiO <sub>2</sub> -CNT elaboradas por serigrafía y dip coating . . . . .	147
5.2.2.1.	[CNT]=2 mg/mL . . . . .	147
5.2.3.	Películas de compositos de TiO <sub>2</sub> -CNT elaboradas por dip coating	152
5.2.3.1.	[CNT]=0.2 mg/mL . . . . .	152
5.2.3.1.1.	Fotorrespuesta en luz ultravioleta. . . . .	158
5.2.4.	Películas multicapa de TiO <sub>2</sub> /CNT con CNT depositados por goteo . . . . .	162
5.2.5.	Películas multicapa de TiO <sub>2</sub> /CNT con CNT depositados por spray . . . . .	167
5.2.5.1.	Función de transferencia . . . . .	172
5.3.	Sensores capacitores . . . . .	174
5.3.1.	Películas de TiO <sub>2</sub> . . . . .	174
5.3.1.1.	Estudios <i>abinitio</i> de la adsorción de NH <sub>3</sub> en TiO <sub>2</sub> . . . . .	181
5.3.2.	Películas de compositos de TiO <sub>2</sub> -CNT elaboradas por dip coating	186
5.3.2.1.	[CNT]=2.0 mg/mL . . . . .	186
5.3.2.2.	[CNT]=0.2 mg/mL . . . . .	189
5.3.3.	Películas multicapa de TiO <sub>2</sub> /CNT con CNT depositados por goteo . . . . .	200
5.3.3.1.	Deconvolución de espectros de EIS . . . . .	204
5.3.4.	Películas multicapa de TiO <sub>2</sub> /CNT con CNT depositados por spray . . . . .	209
5.3.4.1.	Función de transferencia . . . . .	215
<b>6.</b>	<b>Conclusiones y perspectivas</b>	<b>219</b>
6.1.	Conclusiones . . . . .	219
6.2.	Perspectivas . . . . .	220
	<b>Apéndices</b>	<b>221</b>
<b>A.</b>	<b>Cálculo de concentraciones de amoniacó</b>	<b>221</b>
A.1.	Concentración de amoniacó por evaporación de microvolúmenes . . . . .	221
A.2.	Concentración de amoniacó en flujo de nitrógeno . . . . .	222
<b>B.</b>	<b>Publicaciones</b>	<b>227</b>
B.1.	Sensor response of sol-gel multiwalled carbon nanotubes-TiO <sub>2</sub> compo- sites deposited by screen-printing and dip-coating techniques . . . . .	227

B.2. Anomalous Sensor Response of TiO <sub>2</sub> Films: Electrochemical Impedance Spectroscopy and ab Initio Studies . . . . .	237
<b>Referencias</b>	<b>247</b>
<b>Índice alfabético</b>	<b>275</b>





# Nomenclatura

$\alpha, \beta, \gamma$	Ángulos entre los ejes de la celda unitaria
$\bar{\nu}$	Número de ondas
$\chi_s$	Afinidad electrónica
$\eta$	Viscosidad
$\gamma_{LV}$	Tensión superficial líquido-vapor
$\hbar$	Constante de Planck dividida entre $2\pi$
$\lambda$	Longitud de onda
$\omega$	Frecuencia angular
$\Phi_b$	Altura de la barrera de potencial en una interfaz
$\Phi_{tun}$	Disminución de la altura de la barrera de potencial por tunelamiento
$\rho$	Densidad
$\rho$	Resistividad
$\tau$	Tiempo de relajación
$\theta$	Ángulo de fase
$\theta$	Ángulo de incidencia de los rayos X
$\theta$	Ángulo quirral
$\varepsilon$	Constante dieléctrica
$\zeta$	Potencial zeta

$A$  Absorbancia  
 $A$  Área  
 $a, b, c$  Parámetros de la celda unitaria cristalina  
 $A^*$  Constante de Richardson  
 $a_1, a_2$  Vectores unitarios de la red de grafeno  
*AFM* *Atomic Force Microscopy*, Microscopía de Fuerza Atómica  
 $Ar$  Argón  
*ATR* *Attenuated Total Reflectance*, Reflectancia total atenuada en el infrarrojo  
 $B$  Ensanchamiento de la línea de difracción a la mitad de su intensidad máxima  
 $C$  Capacitancia  
 $c$  Velocidad de la luz  
 $C_2H_5OH$  Etanol  
 $C_c$  Capacitancia entre el semiconductor y el contacto  
 $C_n$  Vector quiral de los nanotubos de carbono  
 $C_b$  Capacitancia del interior de un grano cristalino  
 $C_{gb}$  Capacitancia de las fronteras de grano de un material policristalino  
 $CH_3CH(OH)CH_3$  Isopropóxido de titanio  
 $CH_4$  Metano  
*CNT* *Carbon nanotubes*, Nanotubos de carbono  
 $CO$  Monóxido de carbono  
 $CO_2$  Dióxido de carbono  
 $COOH$  Ácido carboxílico  
*CVD* *Chemical Vapor Deposition*, Depósito químico en fase vapor

$D$	Constante de difusión
$d$	Diámetro de un grano cristalino
$DFT$	<i>Density Functional Theory</i> , Teoría del funcional de la densidad
$DLS$	<i>Dynamic Light Scattering</i> , Dispersión dinámica de la luz
$E$	Energía
$E$	Potencial
$e$	Carga eléctrica de un electrón
$e\phi_m$	Función de trabajo de un metal
$e\phi_s$	Función de trabajo de un semiconductor
$E_0$	Doblado de bandas necesario para que la probabilidad de tunelaje sea de $e^{-1}$ ( $\approx 37\%$ )
$E_a$	Energía de activación
$E_B$	Energía de enlace
$E_g$	Brecha de energías prohibidas entre bandas
$E_{F,m}$	Energía del nivel de Fermi del metal
$E_{F,s}$	Energía del nivel de Fermi del semiconductor
$E_c$	Energía de la banda de conducción
$EIS$	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> , Espectroscopía de impedancia electroquímica
$E_v$	Energía de la banda de valencia
$EXAFS$	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i> , Absorción extendida de rayos X de estructura fina
$f$	Frecuencia
$f(ka)$	Función de Henry

*FET* *Field Effect Transistor*, Transistor de efecto de campo

*FTIR* *Fourier Transform Infrared*, Espectroscopía en el infrarrojo por transformada de Fourier

*G* Conductancia

*g* Gravedad

*h* Constante de Planck

*h, k, l* Índices de Miller

*H<sub>2</sub>* Hidrógeno

*H<sub>2</sub>S* Sufuro de hidrógeno

*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* Ácido sulfúrico

*HCl* Ácido clorhídrico

*He* Helio

*HNO<sub>3</sub>* Ácido nítrico

*I* Corriente

*I<sub>directa</sub>* Corriente en un diodo Schottky con polarización directa

*I<sub>inversa</sub>* Corriente en un diodo Schottky con polarización inversa

*I<sub>Schottky</sub>* Corriente neta en un diodo Schottky

*ICTAC* *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*, Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría

*ITO* *Indium Tin Oxide*, Óxido de indio dopado con estaño

*k<sub>B</sub>* Constante de Boltzmann

*KBr* Bromuro de potasio

*L<sub>D</sub>* Longitud de Debye

*m\** Masa efectiva de un electrón

$m_0$	Masa de un electrón en reposo
<i>MEMS</i>	<i>Microelectromechanical systems</i> , Sistemas microelectromecánicos
<i>MS</i>	Gráfica Mott-Schottky
<i>MWCNT</i>	<i>Multiwalled Carbon nanotubes</i> , Nanotubos de carbono multipared
$n$	Número de moles
<i>N-G</i>	Nordheim-Gorter
$N_2$	Nitrógeno
$N_a$	Número de impurezas aceptoras
$N_d$	Número de impurezas donadoras
$NH_3$	Amoniacó
$NH_4OH$	Hidróxido de amonio
$NO$	Óxido de nitrógeno
$NO_2$	Dióxido de nitrógeno
$O_2$	Oxígeno molecular
$O_3$	Ozono
$P$	Presión
<i>PDF</i>	<i>Powder Diffraction File</i> , Archivo de difracción de rayos X de polvos
<i>ppb</i>	Partes por billón
<i>ppm</i>	Partes por millón
$Q$	Cantidad de carga
$Q$	Elemento de fase constante
$R$	Constante universal de los gases
$R$	Resistencia

$R$	Reversibilidad de un sensor
$r$	Radio de la partícula esférica
$R_c$	Resistencia entre el semiconductor y el contacto
$R_b$	Resistencia del interior de un grano cristalino
$R_{gb}$	Resistencia de las fronteras de grano de un material policristalino
$S$	Respuesta del sensor
$S_0$	Señal de salida de un sensor en presencia del gas en una situación base (normalmente en aire)
$S_g$	Señal de salida de un sensor en presencia del gas de estudio
$SF_2$	Fluoruro de azufre
$Si(OR)_4$	Precursor alcoholóxido de silicio
$SiO_2$	Dióxido de silicio
$SnO_2$	Óxido de estaño
$SO_2$	Dióxido de azufre
$STM$	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i> , Microscopía de efecto túnel
$SWCNT$	<i>Single Walled Carbon Nanotubes</i> , Nanotubos de carbono unipared
$T$	Temperatura absoluta
$T$	Transmitancia
$TEOS$	Tetraetóxido de silicio
$TEP$	<i>Thermoelectric Power</i> , Potencia termoeléctrica
$TFE$	<i>Thermoionic Field Emission</i> , Teoría de la emisión de campo termoiónico
$TGA$	<i>Termogravimetry Analysis</i> , Análisis térmico por Termogravimetría
$Ti(OiPr)_4$	Isopropóxido de titanio

$TiO_2$	Dióxido de titanio
$U_0$	Velocidad de inmersión del sustrato en dip coating
$U_E$	Movilidad electroforética
$UV$	Radiación ultravioleta
$V$	Voltaje
$V$	Volumen
$V_{bi}$	Potencial de contacto en equilibrio
$VASP$	<i>Vienna Ab-initio Simulation Package</i> , Paquete de simulación para estudios teóricos
$W$	Ancho de la capa de agotamiento de un semiconductor
$WO_3$	Óxido de tungsteno
$XANES$	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i> , Absorción de rayos cerca del borde de la estructura
$XRD$	<i>X Ray Diffraction</i> , Difracción de rayos X
$Y$	Admitancia
$Z$	Impedancia
$Z_i$	Impedancia imaginaria
$Z_r$	Impedancia real
$ZnO$	Óxido de zinc





## Resumen

Se presenta el diseño de materiales compuestos basados en dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y nanotubos de carbono multipared (MWCNT) y su aplicación como sensores de amoníaco. La motivación de la investigación es por la importancia de contribuir al desarrollo de tecnologías en energías renovables, donde el amoníaco es uno de los gases más utilizados en los ciclos térmicos, así como la miniaturización y ahorro energético que conlleva el uso de nanomateriales en aplicaciones de nanotecnología. La problemática abordada incluyó los problemas recurrentes de quimisorción del amoníaco en los nanotubos de carbono que comprometen la reversibilidad y tiempo de recuperación de los sensores; la necesidad de un menor costo en los materiales al utilizar cantidades pequeñas de CNT en combinación con matrices de titania nanoestructurada; la simplificación del diseño y costo del sensor al operar a temperaturas cercanas a  $25^\circ\text{C}$ . Se desarrollaron dos métodos de elaboración de compositos: la *incorporación in-situ*, en donde los precursores de la titania se mezclan con los MWCNT en soluciones sol gel y posteriormente se elaboran las películas por inmersión, y la *incorporación ex-situ*, donde ambos componentes se sintetizan y depositan de manera independiente en sistemas multicapa. Propusimos que la *incorporación in-situ* provoca el desdopado de los MWCNT por la recombinación de huecos de los MWCNT con electrones presentes en los sitios  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{2+}$  de la titania en formación, y dependiendo del tiempo de polimerización de la titania y del grado de oxidación de los nanotubos el sensado de amoníaco será determinado por el  $\text{TiO}_2$  ó por los MWCNT. En la *incorporación ex-situ* de los materiales, el desdopado de los MWCNT no se observa dada la poca abundancia de sitios reductores en la titania, siendo la capa de nanotubos la determinante en el sensado de amoníaco. Los compositos se probaron en dos plataformas de sensado: la plataforma *resistor* basada en las propiedades de bulto del composito y la plataforma de *diodo Schottky* basada en las propiedades de las uniones e interfaces que se forman entre adsorbato, la película y los colectores. Se compararon los resultados para elucidar si la diferente química superficial impuesta por el método de síntesis correlaciona con alguna plataforma de sensado particular, auxiliándonos de técnicas de caracterización con resolución espacial y espectroscópica, así como de estudios *ab initio* en sistemas controversiales. En general, la plataforma de *diodo Schottky* fue mejor que la de *resistor* debido a la mayor cristalinidad de la titania inducida por el substrato ITO. Así mismo, el método de *incorporación ex-situ* y la oxidación química de los CNT producen un mayor recubrimiento de la titania y una mayor sinergia entre las propiedades de ambos componentes. En particular, se observaron variaciones en la capacitancia del diodo Schottky de 1600 %, comparadas con variaciones de 16 % en la contraparte resistor.



## Summary

Design of composite materials based on combinations of nanoparticled titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) and multiwalled carbon nanotubes (MWCNT), and their use as ammonia sensors are described in this work. Main reasons for developing this research were: the need of contributing to renewable energies research where ammonia is gaining importance as refrigeration gas replacing CFCs, also, energy saving because of the use of nanomaterials in modern nanotechnological applications is an emerging field that offers several advantages. This work is focused to solve several problems: chemisorption, phenomena observed always in the interaction of ammonia with carbon nanotubes that is a problem that compromises parameters like reversibility and recovery times; cost, the use of small quantities of CNT inside of nanostructured titania matrices lows the cost of sensors; design, sensors designed to operate at room temperature ( $25^\circ\text{C}$ ) need less periferic accesories. Two methods for elaborating sensors were used: the first one was called *in situ* where titania precursors were mixed with MWCNT in sol gel solutions and sensor films were elaborated by dip coating, the second method was called *ex situ*, in these method both materials where prepared separately and where deposited in multilayer configuration films. In the *in situ* method a mechanism about how MWCNT are dedoped because of recombination of holes of CNT with electrons of  $\text{Ti}^{3+}$  and  $\text{Ti}^{2+}$  sites of titania is proposed, depending on the time of titania gel polimerization and on the level of CNT previous chemical oxidation, response to ammonia was determined by  $\text{TiO}_2$  or CNT. In the *ex situ* method dedoping of CNT was not observed because of small quantities of reduced titania sites in contact with CNT, in this method, the layer of CNT was the determinant in the detection of ammonia. Composites were elaborated in two sensing platforms with different working principles, the first one is the *resistor platform* based on changes in bulk resistance as the sensor is exposed to ammonia; the second one is the *Schottky platform* based on changes of properties of bulk and interfaces inside of the sensor. Results were compared to try to correlate surface chemistry coming from the different synthesis methods with the sensor response using tecniques of spacial and spectroscopic resolution in combination with *ab initio* studies in controversial cases. Generally, Schottky platform was better than the resistor one because of better cristalinity of titania induced by the substrate (Indium Tin Oxide, ITO). In the same way, the *ex situ* method and the chemical oxidation of CNT produced better covering of CNT and most synergistic composites. Particularly, changes in capacitance values in Schottky platforms of 1600 % were observed, in contrast with variations of 16 % in the resistor counterpart.



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Motivación

El mercado mundial de los sensores de gases en el año de 2005 representaba ventas de aproximadamente 1000 millones de dólares y se espera que para el año 2012 aumente en un 40-50 %. Los países en los que se ha desarrollado más esta industria son: Estados Unidos, Japón, Alemania y Gran Bretaña. Los principales ramos desarrollados son: sensores de gas para la industria, analizadores de gas (basados en zirconia, paramagnéticos y electroquímicos), analizadores de gas de luz ultravioleta, conductividad térmica, quimioluminiscencia y láseres.

Entre los gases de los cuales su sentido representa un nicho de mercado que promete crecer considerablemente en los próximos años destacan el amoníaco y el hidrógeno. La importancia del amoníaco como gas a sensar radica en que es un gas que está reemplazando a los compuestos fluorocarbonados como un refrigerante más aceptable para el medio ambiente, sin embargo, este gas es difícil de sensar pues las concentraciones máximas permitidas se encuentran en el orden de unas cuantas partes por millón. En el ramo de la conservación de alimentos a bajas temperaturas, se observa frecuentemente el envenenamiento de los mismos por amoníaco y debido a la baja temperatura es difícil encontrar sensores capaces de funcionar; los sensores ópticos actualmente disponibles presentan el inconveniente de que el precio es todavía alto para su uso masivo. Los candidatos más fuertes para operar a temperaturas de hasta  $-40^{\circ}\text{C}$  son los óxidos metálicos nanoestructurados dopados con elementos conductivos como metales o nanotubos de carbono.<sup>1</sup> El establecimiento de granjas a gran escala conlleva la generación de grandes cantidades de amoníaco, lo cual puede conducir a la afectación de la calidad de vida del ganado y de las personas que trabajan en estos ambientes. Existe pues, la necesidad del desarrollo de sensores de

muy bajo costo y capaces de sensar amoniaco en el orden de partes por millón por largo tiempo.

Con respecto al hidrógeno, existe una necesidad de sensores económicos con vista a la explotación a gran escala de celdas de combustible para la conversión y almacenamiento de energía en forma de hidrógeno el cual se piensa sea utilizado como sustituto de los combustibles fósiles. Los sensores de hidrógeno son necesarios para detectar y cuantificar concentraciones por debajo de límite explosivo (concentración del 4%)<sup>2</sup> y en procesos de control para monitorear la pureza del hidrógeno conforme es producido. También es importante cuantificar gases contaminantes provenientes de la producción de hidrógeno como el monóxido de carbono (CO) y el sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) ya que el bajar los niveles de H<sub>2</sub>S por debajo de 1 parte por billón extendería el tiempo de vida de las membranas de intercambio protónico de las celdas de combustible.<sup>3</sup> Los sensores de hidrógeno también son necesarios para monitorear fugas en los futuros automotores a base de hidrógeno, puesto que la presión alta y las velocidades de difusión también altas de las moléculas de hidrógeno representan un riesgo muy alto de explosión. Semiconductores como los óxidos metálicos nanoestructurados y los nanotubos de carbono responden fuertemente al hidrógeno, esto, a la vez de ser un ventaja representa una desventaja pues pueden presentar sensibilidad cruzada con otros gases presentes, a pesar de algunos esfuerzos por tratar de minimizar este problema.<sup>4</sup> Por lo tanto, para aprovechar la gran sensibilidad de los materiales nanoestructurados al hidrógeno es necesario resolver el problema de la selectividad.

## 1.2. Antecedentes

Los principales problemas de los sensores de gases son *sensitividad* y *selectividad*,<sup>5</sup> y en esta sección se presenta una exposición rápida del sensado de gases, también se destacan los problemas en los cuales queremos incidir proponiendo soluciones alternativas de materiales y comparando las plataformas de sensado.

Los semiconductores de óxidos metálicos (TiO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, etc.) han sido ampliamente utilizados en el sensado de gases<sup>6-28</sup> y es un tema de investigación que sigue siendo relevante.<sup>29-36</sup> En el caso específico del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), existe una gran cantidad de trabajos que reporta el uso como sensor en el modo de resistor,<sup>12, 13, 15-17, 21-23, 35, 37-63</sup> mientras que en el modo de capacitor las contribuciones científicas son aún pocas.<sup>64-73</sup>

Los nanotubos de carbono empezaron a ser investigados desde el año 1991 cuando fueron dados a conocer formalmente en la revista *Nature* por Iijima.<sup>74</sup> Debido a sus

propiedades eléctricas y mecánicas excepcionales, estos materiales han irrumpido en varios ámbitos de la ciencia y la tecnología incluyendo el sensado de gases. El primer trabajo reportado de la respuesta de los nanotubos de carbono ante moléculas gaseosas fue el de Kong y col. en enero del año 2000 en la revista *Science*,<sup>75</sup> sensando dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) y amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), en marzo del mismo año y en la misma revista Collins y col.<sup>76</sup> publicaron la respuesta de los nanotubos sensando oxígeno ( $\text{O}_2$ ). A partir de ese momento se han reportado una gran cantidad de sensores de gases principalmente del tipo resistor basados en nanotubos de carbono.<sup>77–123</sup> También se han desarrollado sensores de gases basados en nanotubos de carbono y operando sobre plataformas diferentes de la de resistor. Varguese y col.<sup>124</sup> en 2001 fueron los primeros en reportar cambios en la capacitancia al exponer nanotubos de carbono a moléculas gaseosas (amoníaco, monóxido de carbono, dióxido de carbono y humedad), los estudios fueron hechos por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés). Posteriormente, a partir del año 2003 Suehiro y col. presentaron varios reportes<sup>125–128</sup> de resultados de EIS en el sensado de dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y fluoruro de azufre ( $\text{SF}_2$ ).

Recientemente han surgido varios estudios sobre la combinación de nanotubos de carbono con óxidos metálicos,<sup>129–160</sup> los reportes se enfocan principalmente en síntesis y caracterización,<sup>131, 132, 135, 142–146, 149, 150, 159, 160</sup> en aplicaciones de fotocatalisis,<sup>129, 147, 151, 153–158</sup> sensado,<sup>130, 133, 134, 136, 137, 139, 140, 161</sup> celdas solares<sup>141, 148</sup> y almacenamiento de hidrógeno.<sup>152</sup>

En el Centro de Investigación en Energía, UNAM se inició en el año 2005 el estudio de materiales compuestos de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) con nanotubos de carbono para su aplicación en sensado de gases. Se sintetizaron compositos en polvo de ambos materiales que presentaron propiedades sinérgicas en el sensado de alcoholes, acetona y amoníaco en plataforma resistor.<sup>162–164</sup> Los materiales se elaboraron por la técnica de sol gel y la elaboración de sensores se hizo en forma de películas por serigrafía. Algunos de los puntos a destacar son que todos los materiales fueron capaces de sensar a temperatura ambiente ( $27^\circ\text{C}$ ) y que la funcionalización de los nanotubos de carbono es un paso crítico para la reducción de los tiempos de respuesta y de desorción. Con base en estudios *abinitio* utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), se presentó un mecanismo de adsorción de la acetona en los materiales compositos y se obtuvo información valiosa acerca del papel que juega la estequiometría del  $\text{TiO}_2$  en el sensado en compositos.<sup>163, 164</sup>

Algunos de los problemas presentados por los sensores de  $\text{TiO}_2$ -CNT obtenidos por la combinación de las técnicas sol gel-serigrafía es que presentan problemas de adherencia, y en el largo plazo las películas se desprenden, además se ha observado que la inclusión de aditivos para mejorar la adherencia incide significativamente en la



respuesta del material. Asimismo, la baja solubilidad de los nanotubos de carbono no permite su fácil manipulación en ambientes hidrofílicos por lo que la coprecipitación en las soluciones sol gel no es la óptima. Esto obliga al estudio de nuevas formas de incorporación y depósito de los materiales teniendo como meta la máxima adherencia y dispersión. Más aún, aproximadamente el 90 % de la investigación de sensado de gases con  $\text{TiO}_2$  y nanotubos de carbono se enfoca en la plataforma resistor (películas sobre sustrato aislante), y se necesita investigar otra plataforma de sensado basada en la respuesta capacitiva de las interfaces y/o técnicas más poderosas de análisis como la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS).

## 1.3. Objetivos y metas

### 1.3.1. Objetivo general

Diseño y comparación de sensores de  $\text{TiO}_2$  con CNT operando bajo el principio de resistores y capacitores.

### 1.3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar películas de materiales compuestos de dióxido de titanio con nanotubos de carbono para su funcionamiento en sensado de gases.
- Estudiar y comparar el desempeño de las películas sensoras en plataformas de resistor y de capacitor.
- Proponer mecanismos de depósito de materiales y de respuesta de los materiales a los adsorbatos.
- Optimizar los materiales para obtener características como alta sensibilidad, buena adherencia, tiempos cortos de adsorción/desorción, etc.

### 1.3.3. Metas

- Obtención de nuevos materiales de bajo costo y alta eficiencia en el sensado de gases.
- Obtención de sensores de  $\text{TiO}_2$  con CNT con buena adherencia y máxima dispersión de nanotubos de carbono.

- Desarrollo de materiales altamente sensibles al amoniaco.

## 1.4. Descripción de la tesis

**Capítulo 1. Marco teórico** En este capítulo se presenta en forma detallada el principio de funcionamiento de los sensores de gases, los principios de transducción, las principales formas de sensado y se hace énfasis en la descripción de las plataformas de resistor y de sensor Schottky, también se presentan los parámetros que caracterizan a un sensor de gases. Se hace una revisión del estado del arte del sensado de gases con información detallada de los principales avances obtenidos por los distintos grupos de investigación.

**Capítulo 2. Metodología** En este capítulo se describen los principios básicos de las técnica sol gel así como de la técnica de elaboración de películas por inmersiones (dip coating). Se detallan los métodos de elaboración de materiales que incluyen técnicas de elaboración, composición de soluciones sol gel, así como las condiciones de horneado de los materiales. También se presentan los principios básicos de las técnicas de caracterización empleadas (difracción de rayos X, termogravimetría, espectroscopía en el infrarrojo, dispersión dinámica de luz, microscopía de fuerza atómica, etc.), y por último, se describe como se llevó a cabo la caracterización eléctrica de resistores y capacitores utilizando mediciones conductimétricas y espectroscopía de impedancia electroquímica respectivamente.

**Capítulo 3. Caracterización química y microestructural** Este capítulo comprende la presentación de los resultados del análisis cristalográfico por difracción de rayos X, la caracterización topográfica por microscopía de Fuerza Atómica, caracterización por espectroscopía en el infrarrojo (transmitancia y reflectancia total atenuada) y el análisis termogravimétrico. Este capítulo comprende varias secciones, pues, durante la evolución del trabajo de investigación para optimizar los materiales se ensayaron diferentes métodos de elaboración de materiales y se presentan los resultados obtenidos.

**Capítulo 4. Sensado de amoniaco** En este capítulo se presentan los resultados de sensado en las dos plataformas (resistor y capacitor), se presenta como evolucionaron los materiales en cuanto a sus características como sensores (tiempo de adsorción/desorción, reversibilidad, curva de sensibilidad) se comparan las dos plataformas y se presentan las ventajas y desventajas de ambas.

**Capítulo 5. Conclusiones** El cierre de la tesis son las conclusiones en donde se destacan los principales logros obtenidos. Se presentan en forma condensada los avances obtenidos en la elaboración y caracterización de materiales y en el entendimiento de procesos fisicoquímicos. También se explica como se puede mejorar el trabajo y se sugieren líneas de investigación derivadas de este trabajo.

# Capítulo 2

## Marco teórico

**E**n este capítulo se presentan los principios fundamentales en los cuales se basa el funcionamiento de los distintos tipos de sensores de gases. Se presentan también los diferentes parámetros que se utilizan para caracterizar el desempeño de un sensor, se enumeran varias de las aplicaciones en las que se utilizan los sensores y se presenta el estado del arte de los materiales utilizados en esta tesis.

### 2.1. Principios de sensado

La mayoría de los fenómenos físicos pueden ser detectados por un sensor, monitoreados por amplificadores y circuitos disparadores y después presentados en medidores, sirenas, cartas registradoras o en la pantalla de una computadora (Figura 2.1). La definición de sensor que más se adecúa al tema de esta tesis es la siguiente:

**Definición 1 (Sensor)** *Es un dispositivo que recibe una señal o estímulo físico y la traduce en una señal eléctrica*<sup>165</sup>

Los sensores y sus circuitos asociados se usan para medir varias propiedades físicas tales como temperatura, fuerza, presión, flujo, *humedad, concentración*, intensidad, etc. Las variaciones en estas propiedades actúan como estímulos para el sensor y la salida del sensor es condicionada y procesada para obtener una medición de la propiedad física. Desde el punto de vista de la forma en como los sensores generan su señal se pueden clasificar como sensores activos o pasivos.<sup>165</sup>

**Definición 2 (Sensor activo)** *Son sensores que necesitan una fuente de estimulación. Los sensores basados en cambios de resistencia como los sensores de gases de*

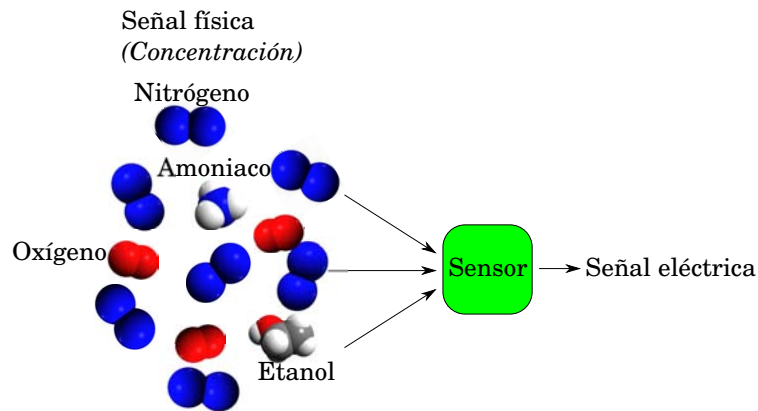


Figura 2.1. Funcionamiento de un sensor

*estado sólido o los termistores son ejemplos de sensores activos porque es necesaria la aplicación de voltaje para llevar a cabo el sensado.*

**Definición 3 (Sensor pasivo)** *Son los que generan su propia señal de salida sin necesidad de voltajes o corrientes externos. Ejemplos de sensores pasivos son los termopares o fotodiodos los cuales generan voltajes termoeléctricos y fotocorrientes respectivamente.*

En la Tabla 2.1 se presentan los tipos de sensores más usados con la propiedad física que miden, su clasificación de acuerdo al criterio activo/pasivo y el tipo de señal de salida que proporcionan.<sup>165</sup> En la Tabla 2.2 se presentan los sensores clasificados de acuerdo a la tecnología en la que se basan, los gases que miden o detectan más frecuentemente y algunas de sus aplicaciones más conocidas.<sup>1</sup>

### 2.1.1. Parámetros de rendimiento de un sensor.

Algunos de los parámetros que normalmente se utilizan para medir el desempeño de un sensor y que se presentan en las hojas técnicas de datos se describen a continuación.<sup>165</sup>

**Función de transferencia** La función de transferencia muestra la relación entre la señal de entrada física y la señal eléctrica de salida. Normalmente esta relación se presenta como una gráfica que muestra la relación entre entrada y salida, los detalles de esta relación pueden constituir una completa descripción de las características del sensor.

**Tabla 2.1.** Sensores típicos y sus salidas eléctricas.<sup>165</sup>

Propiedad física	Sensor	Activo ó Pasivo	Salida
Temperatura	Termopar	Pasivo	Voltaje
	Silicio	Activo	Voltaje/corriente
	Resistor detector de temperatura	Activo	Resistencia
	Termistor	Activo	Resistencia
Fuerza/presión	Medidor de tensión	Activo	Resistencia
	Piezoeléctrico	Pasivo	Voltaje
Composición de gases	Sensores de estado sólido	Pasivo	Resistencia y/o capacitancia
Aceleración	Acelerómetro	Activo	Capacitancia
Posición	LVDT <sup>a</sup>	Activo	Voltaje alterno
Intensidad de luz	Fotodiodo	Pasivo	Corriente

<sup>a</sup>Linear Variable Differential Transformer

**Sensitividad** La sensitividad es definida en términos de la relación entre la señal física y la señal eléctrica de salida, se diferencia de la característica anterior en que en este caso se trata de la relación entre un cambio en la señal eléctrica de salida entre un cambio pequeño en la señal física de entrada y puede utilizarse la derivada de la función de transferencia con respecto a la señal física. Un sensor se denomina de *alta sensitividad* si un cambio pequeño en la señal física de entrada provoca un cambio grande en la señal eléctrica de salida.

**Rango dinámico** Es el rango de señales físicas de entrada que pueden ser convertidas a señales eléctricas. Las señales fuera de este rango se espera que causen imprecisiones inaceptables.

**Exactitud o incertidumbre** Se define como el error más grande esperado con respecto al valor verdadero. En algunas ocasiones se presenta como una fracción de la escala total de salida. La *exactitud* es considerada por los especialistas en metrología como una medida cualitativa mientras que la *incertidumbre* es cuantitativa.

**Histéresis o irreversibilidad** Es el grado de separación de los valores medidos de la línea base cuando el estímulo es retirado.

**Linealidad** Es la máxima separación de una función de transferencia lineal en el rango dinámico especificado.

**Tabla 2.2.** Principales tipos de sensores de gases y sus usos.<sup>1</sup>

Tecnología del sensor	Gas a medir	Aplicaciones típicas
Catalítico (Pellistor)	Gases combustibles (no selectivo)	Prevención de fuego y explosiones principalmente en espacios cerrados
Electrolito líquido (Electroquímico)	Oxígeno, gases tóxicos y ambientes contaminados	Salud y seguridad ocupacional, monitoreo de emisiones y combustión, aplicaciones médicas
Electrolito sólido (Ej. Zirconia)	Oxígeno	Monitoreo y control de combustiones industriales, monitoreo de escapes de automóviles
Óxido metálico semiconductor	<i>Hidrocarburos, CO, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, vapores orgánicos, olores</i>	<i>Detección de fugas, salud y seguridad industrial, monitoreo de la calidad del aire</i>
Paramagnético	Oxígeno	Ámbito médico, control y monitoreo de procesos
Conductividad térmica	Mezclas binarias de gases (Un gas conocido mezclado con aire)	Detección de fugas, control de procesos
Detectores de ionización de flama	Metano, vapores orgánicos (no selectivos)	Monitoreo de rellenos sanitarios, salud y seguridad ocupacional
Infrarrojo no dispersivo	Gases que absorben radiación infrarroja (Ej.: metano, CO <sub>2</sub> )	Salud y seguridad, almacenamiento y procesamiento de alimentos, aplicaciones médicas, control de ventilación
Espectroscopía de absorción láser	Moléculas pequeñas que absorben infrarrojo (Ej.: CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , NO, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> )	Nuevos usos en aplicaciones de alto valor
Espectroscopía de absorción ultravioleta	Gases que absorben UV (O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , BTEX <sup>a</sup> )	Calidad del aire en interiores y exteriores
Fluorescencia UV	SO <sub>2</sub> (modificado para H <sub>2</sub> S), BTEX	Monitoreo de la calidad del aire en exteriores y áreas urbanas
Quimioluminiscencia	NO <sub>x</sub>	Monitoreo de la calidad del aire en exteriores y áreas urbanas

<sup>a</sup> Acrónimo: benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos

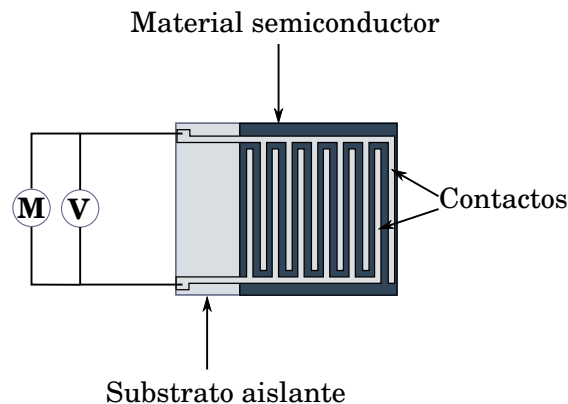
**Ruido** Todos los sensores producen algún ruido a la salida además de la señal eléctrica de salida. En algunos casos, el ruido del sensor es menor que las fluctuaciones de la señal física en cuyo caso no es importante.

**Resolución** La resolución de un sensor es definida como la mínima fluctuación detectable de la señal de entrada.

**Ancho de banda** Todos los sensores tienen tiempos de respuesta finitos a un cambio en la señal física. Además varios sensores tienen tiempos de recuperación, el cual representa el tiempo necesario para que la señal de salida alcance su valor original ó el 90 %. El ancho de banda de un sensor corresponde al rango de frecuencias entre el inverso del tiempo de respuesta y el inverso del tiempo de recuperación.

### 2.1.2. Principio de resistor

El principio más sencillo sobre el cual puede operar un sensor de gases es el de *resistor* también llamado sensor *conductimétrico* (Figura 2.2). En este tipo de sensores lo que se monitorea es la variación de la resistencia de bulto de un material sensitivo (normalmente un semiconductor) cuando es expuesto a diferentes moléculas gaseosas.



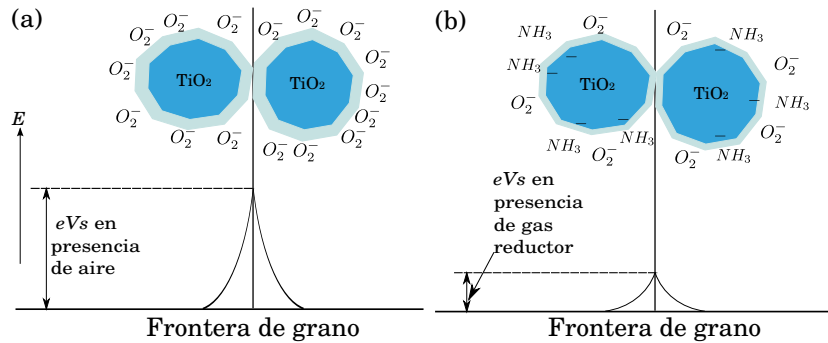
**Figura 2.2.** Sensor resistor

El arreglo experimental consiste en un substrato aislante (vidrio o materiales cerámicos) sobre el cual se deposita el material sensitivo en forma de película que puede ir desde unos cuantos nanómetros (películas delgadas), hasta varias micras (películas



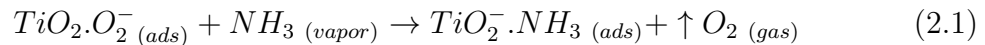
gruesas), posteriormente se depositan los electrodos de algún metal conductor (oro, plata, cobre, etc.) normalmente en un diseño interdigitado, en otros diseños los contactos se depositan antes de la película sensitiva. Para hacer la medición se conectan las terminales de los electrodos a una fuente de voltaje, en forma paralela se conecta el sistema a un multímetro para medir las variaciones de corriente o resistencia.

El principio básico de operación de un sensor resistor se muestra en la Figura 2.3. Cuando un óxido metálico policristalino como el  $TiO_2$  es calentado a una cierta temperatura en aire el oxígeno se adsorbe en la superficie del cristal en forma molecular y/o monoatómica<sup>6-8,166-169</sup> y los electrones de la superficie del grano son transferidos al oxígeno adsorbido, el resultado es que una capa superficial del óxido (franja azul claro en la Figura 2.3(a)) queda con carga positiva, creándose una barrera de potencial para el flujo de electrones.



**Figura 2.3.** Barrera de potencial entre granos cristalinos, (a) en ausencia de gases; (b) en presencia de un gas reductor (amoníaco).

En presencia de un gas reductor como el amoníaco, la densidad superficial del oxígeno cargado negativamente se reduce por un intercambio entre el oxígeno y el amoníaco, de esta forma, los electrones inicialmente atrapados por el oxígeno son regresados al  $TiO_2$ , (ecuación 2.1) además se da una inyección de electrones del amoníaco al  $TiO_2$ , por lo tanto, la altura de la barrera disminuye (Figura 2.3(b)) y esta disminución en la barrera disminuye la resistencia global del sensor.



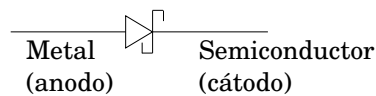
Todos los gases y vapores tienen un cierto carácter reductor (donan electrones) u oxidante (extraen electrones), por lo tanto, el tipo de respuesta depende del comportamiento típico del gas y del tipo de portadores mayoritarios en el semiconductor (electrones o huecos).

### 2.1.3. Principio diodo Schottky

#### 2.1.3.1. Diodo Schottky

El símbolo utilizado en electrónica se presenta en la Figura 2.4 y la definición es la siguiente:

**Definición 4 (Diodo Schottky)** *Es un dispositivo electrónico de dos terminales basado en la unión de un metal y un semiconductor que solo permite el paso de corriente eléctrica en una dirección.*

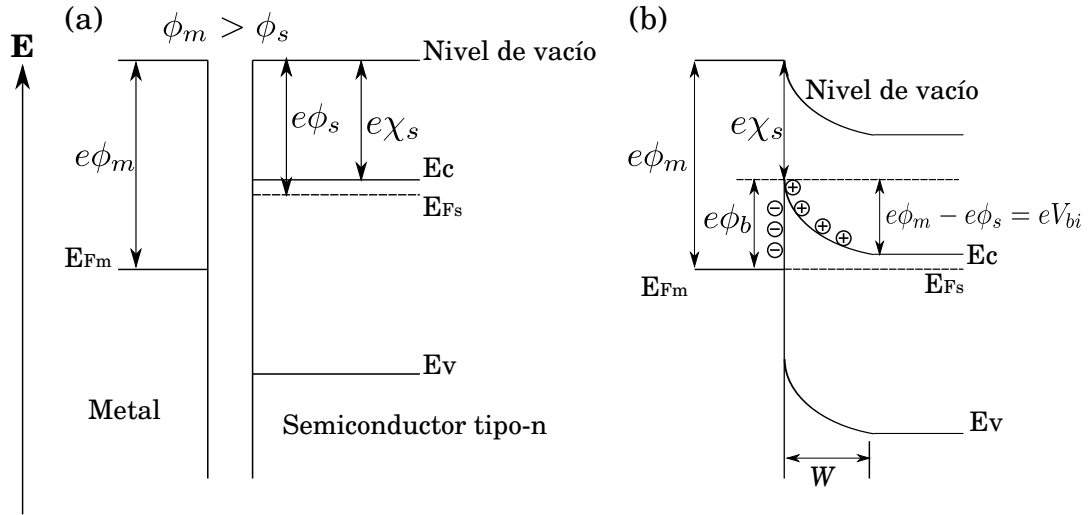


**Figura 2.4.** Diagrama para representar una unión Schottky.

Cuando un metal de función de trabajo  $e\phi_m$  se pone en contacto con un semiconductor que tiene función de trabajo  $e\phi_s$ , existe una transferencia de carga hasta que los niveles de Fermi llegan a un equilibrio. Por ejemplo, cuando  $e\phi_m > e\phi_s$  el nivel de Fermi inicial del semiconductor se encuentra más alto que el del metal antes de ser puestos en contacto como se muestra en la Figura 2.5(a). Una vez que son puestos en contacto (Figura 2.5(b)) en el semiconductor se forma una capa de agotamiento cerca de la interfaz ( $W$ ). La carga positiva debido a los iones donadores que quedan en esa capa de agotamiento igualan a la carga negativa del metal y el ancho de la capa de agotamiento se puede calcular de la ecuación 2.2.<sup>170</sup>

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon V_{bi}}{e} \left( \frac{N_a + N_d}{N_a N_d} \right)} = \sqrt{\frac{2\varepsilon V_{bi}}{e} \left( \frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_d} \right)} \quad (2.2)$$

- $W$  Ancho de la capa de agotamiento
- $\varepsilon$  Constante dieléctrica del semiconductor
- $V_{bi}$  Potencial de contacto en equilibrio
- $e$  Carga eléctrica de un electrón
- $N_a$  Número de impurezas aceptoras
- $N_d$  Número de impurezas donadoras



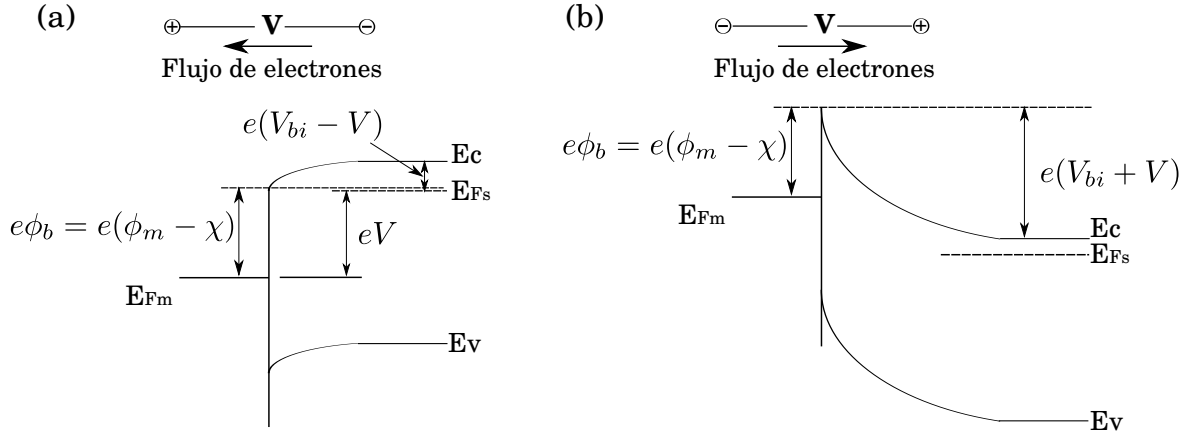
**Figura 2.5.** Barrera Schottky formada por un semiconductor tipo-n con un metal con una función de trabajo más grande, (a) diagramas de bandas para el metal y para el semiconductor antes de ser unidos; (a) diagrama de bandas en equilibrio de la unión.

El potencial de contacto en equilibrio  $V_{bi}$  que evita que el flujo de electrones continúe indefinidamente resulta de la diferencia entre los potenciales de las funciones de trabajo  $\phi_m - \phi_s$ . La barrera de potencial  $\phi_b$  que impide el paso de los electrones del metal al semiconductor es la diferencia  $\phi_m - \chi_s$ , donde  $\chi_s$  es la afinidad electrónica y se mide desde el nivel de vacío a la banda de conducción del semiconductor.

La diferencia de potencial  $V_{bi}$  puede ser aumentada o disminuida por la aplicación de potenciales externos (polarización directa o inversa) como se muestra en la Figura 2.6. Cuando se aplica una polarización directa con un voltaje  $V$  a la unión Schottky (Figura 2.6(a)) el potencial de contacto  $V_{bi}$  se reduce a  $V_{bi} - V$ . Como resultado, los electrones en la banda de conducción del semiconductor pueden difundir hacia el metal (corriente positiva) pues la altura de la barrera disminuye, incluso, el perfil de las bandas se puede invertir. En una polarización inversa (Figura 2.6 (b)) la altura de la barrera se incrementa de  $V_{bi}$  a  $V_{bi} + V$  y el flujo electrónico del semiconductor al metal se vuelve no significativo, más aún, existe un pequeño flujo de electrones por tunelamiento del metal hacia el semiconductor (corriente negativa).

Cuando se polariza la unión el voltaje  $V$  en la ecuación 2.2 se modifica:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon(V_{bi} - V)}{e} \left( \frac{N_a + N_d}{N_a N_d} \right)} \quad (2.3)$$



**Figura 2.6.** Efectos de la polarización en la unión Schottky metal-semiconductor tipo-n, (a) polarización directa; (b) polarización inversa.

Como se observa en la Figura 2.6, el ancho de la capa de agotamiento disminuye si la unión se polariza en forma directa y aumenta si la unión se polariza en forma inversa. La carga en la unión está dada por la ecuación:<sup>170</sup>

$$|Q| = A \sqrt{2e\epsilon(V_{bi} - V) \frac{N_d N_a}{N_d + N_a}} \quad (2.4)$$

donde  $A$  es el área de contacto de la unión. De esta ecuación se deduce que la cantidad de carga tiene una relación no lineal con el voltaje aplicado. Se puede calcular la capacitancia de la unión en un diodo Schottky, debido a que el voltaje que varía la carga en la región de transición es la altura de la barrera,  $(V_{bi} - V)$  y se debe tomar la derivada de la carga con respecto al potencial.

$$C = \left| \frac{dQ}{dV} \right| = \left| \frac{dQ}{d(V_{bi} - V)} \right| = \frac{A}{2} \sqrt{\frac{2e\epsilon}{(V_{bi} - V) \frac{N_d N_a}{N_d + N_a}}} \quad (2.5)$$

Por lo tanto la capacitancia es una variable que cambia con el voltaje, dado que es proporcional a  $(V_{bi} - V)^{-1/2}$ .

A pesar de que la carga en el semiconductor se distribuye en una región de transición se puede obtener la definición clásica de la capacitancia en un capacitor de platos paralelos a partir de las definiciones de  $C$  y  $W$ :

$$C = \epsilon A \sqrt{\frac{e}{2\epsilon(V_{bi} - V) \frac{N_d N_a}{N_d + N_a}}} = \frac{\epsilon A}{W} \quad (2.6)$$

Otro parámetro importante en la caracterización de las uniones Schottky es la longitud de Debye ( $L_D$ ) la cual es la longitud característica a partir de la interfaz hacia adentro del semiconductor en la cual existen perturbaciones a la densidad de carga y al potencial y se calcula por medio de la ecuación:

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{e^2 N_d}} \quad (2.7)$$

El principal mecanismo responsable del flujo de corriente en las uniones Schottky se explica por procesos de emisión termoiónica.<sup>171,172</sup> De acuerdo a esta teoría la emisión termoiónica de portadores eléctricos de una región en equilibrio térmico sobre una barrera energética con una altura máxima de  $\Phi_b$  (Figura 2.7) por encima del nivel de Fermi de esa región está dada por:

$$I_{unidireccional} = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_b}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

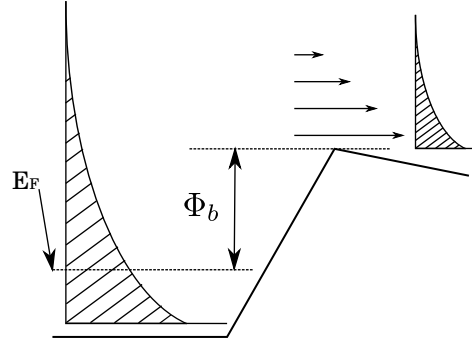
- $A^*$  Constante de Richardson
- $\Phi_b$  Altura de la barrera de potencial
- $k_B$  Constante de Boltzmann
- $T$  Temperatura absoluta

A su vez la constante de Richardson está definida por la relación

$$A^* = \frac{m^* e k_B^2}{2\pi^2 \hbar^3} \quad (2.9)$$

$$A^* \approx 120 \left(\frac{m^*}{m_0}\right) A \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-2} \quad (2.10)$$

- $m^*$  Masa efectiva de un electrón
- $m_0$  Masa de un electrón en reposo
- $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
- $h$  Constante de Planck



**Figura 2.7.** Esquema del proceso de emisión termiónica de electrones del reservorio de la izquierda con la altura de barrera  $\Phi_b$ . Notar que el proceso es independiente de la forma de la barrera y la altura de la barrera se mide a partir del nivel de Fermi.

Aplicando esta teoría a una unión Schottky metal-semiconductor  $n$  con polarización directa a un voltaje  $V$ , para calcular la corriente la ecuación 2.8 se convierte en:

$$I_{directa} = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_b - eV}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

También existe un flujo electrónico del metal al semiconductor (corriente inversa) por encima de la barrera y su magnitud es independiente del potencial aplicado

$$I_{inversa} = I_{sat} = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_b}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

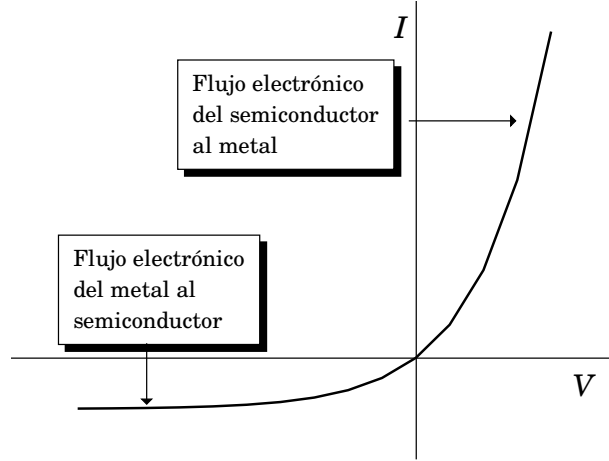
Por lo tanto el flujo neto de corriente en la interfaz es la diferencia de las ecuaciones 2.11 y 2.12

$$I_{Schottky}(V) = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_b}{k_B T}\right) \left[ \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.13)$$

$$I_{Schottky}(V) = I_{sat} \left[ \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.14)$$

A voltajes tales que  $eV > 3k_B T$  el número 1 se puede ignorar y la corriente muestra una dependencia exponencial con el voltaje como se muestra en la Figura 2.8.

En semiconductores dopados fuertemente, el tunelaje de portadores a energías más bajas que la altura de la barrera puede llevar a corrientes que pueden ser comparables o aún exceder por mucho el transporte activado térmicamente de portadores



**Figura 2.8.** Curva característica corriente vs voltaje de la unión Schottky.

por encima de la barrera. Dado que la probabilidad de tunelaje se incrementa rápidamente con la energía de los electrones y la densidad de portadores disminuye exponencialmente con la misma energía, la distribución energética de los portadores que atraviesan la barrera por tunelamiento es muy estrecha como se muestra en la Figura 2.9. Por lo tanto, el tunelaje reduce la altura de la barrera en una cantidad específica que depende de la forma de la barrera y de la temperatura. Al mecanismo combinado de la emisión termiónica parcialmente activada y el tunelaje se le conoce como emisión de campo termiónico (en inglés *Thermoionic Field Emission*, TFE).<sup>173,174</sup>

La corriente TFE se puede calcular por la ecuación:<sup>171</sup>

$$I = I_{S-TFE} \left[ \exp \left( \frac{eV}{E_0} - 1 \right) \right] \quad (2.15)$$

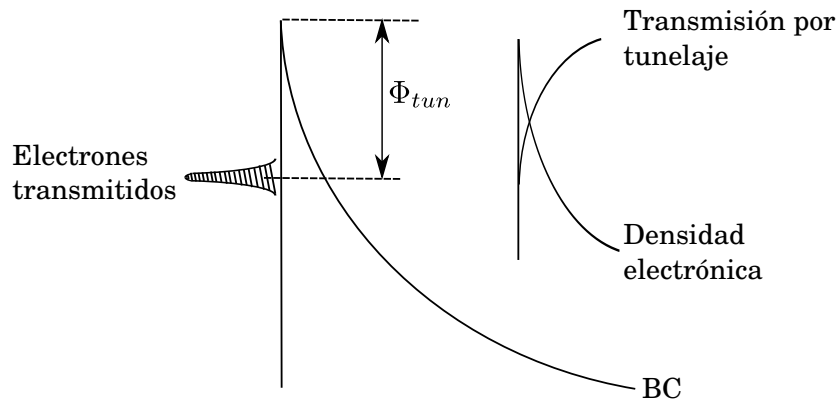
donde  $I_{S-TFE}$  es la corriente de saturación para el proceso TFE y  $E_0$  está dado por

$$E_0 = E_{00} \coth \left( \frac{E_{00}}{k_B T} \right) \quad (2.16)$$

El parámetro  $E_{00}$  es una propiedad de bulto del semiconductor:

$$E_{00} = \frac{e\hbar}{2} \left( \frac{N_d}{\epsilon m^*} \right)^{1/2} \quad (2.17)$$

que es indicativo de cuan eficiente es el tunelaje en un semiconductor.  $E_0$  es el doblado de bandas necesario para que la probabilidad de tunelaje sea de  $e^{-1}$  ( $\approx 37\%$ ) en la base de la barrera.



**Figura 2.9.** Esquema del proceso de emisión termiónica de campo. El producto de la densidad electrónica y el coeficiente de transmisión produce una distribución estrecha de electrones que atraviesan la barrera por tunelamiento en la parte alta de la barrera. El tunelamiento reduce la altura efectiva de la barrera por un valor de  $\Phi_{tun}$ .

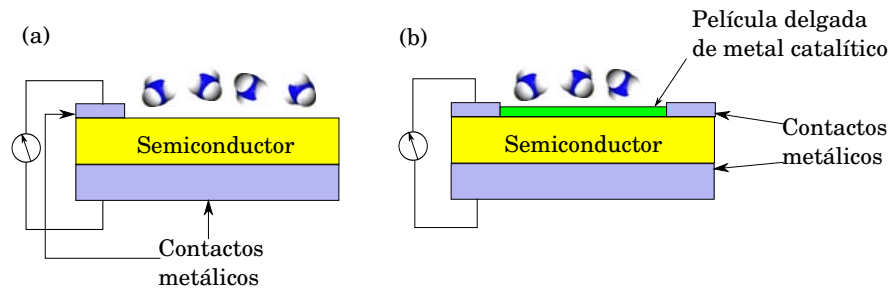
En materiales nanoestructurados como los que se trabajaron en esta tesis frecuentemente la definición clásica de barrera de potencial no siempre es válida pues a estos niveles, la conducción por tunelamiento es mayor que la conducción descrita por la teoría de conducción termiónica hasta en  $\approx 10^4$  veces,<sup>175</sup> esto es, la barrera Schottky tiende a desaparecer.<sup>6, 8, 176-178</sup> Debido a la falta de doblamiento de bandas, los granos nanométricos carecen de una región libre de campo eléctrico en el interior, lo que obliga a que se tengan que hacer nuevas consideraciones para cuantificar el flujo de corriente eléctrica en estos materiales.

### 2.1.3.2. Sensor de gases tipo capacitor (Schottky)

La Figura 2.10 muestra la configuración básica de un sensor de gas operando como capacitor. Consiste en un semiconductor entre dos contactos metálicos (Figura 2.10(a)) el cual es expuesto a diferentes gases. Existen diseños diferentes, en el que se muestra en la Figura 2.10(b), una parte del semiconductor es cubierta con una delgada capa de metal catalítico (paladio ó platino) para propiciar disociaciones catalíticas de los gases y aumentar el flujo de electrones al semiconductor.

El principio básico de funcionamiento de los sensores capacitores se muestra en la Figura 2.11. Se presentan los circuitos equivalentes que describen el comportamiento de cada una de las interfases presentes en un sensor de este tipo. Este modelo fue desarrollado por Barsan y col.<sup>7</sup> para el dióxido de estaño y proviene del modelo de

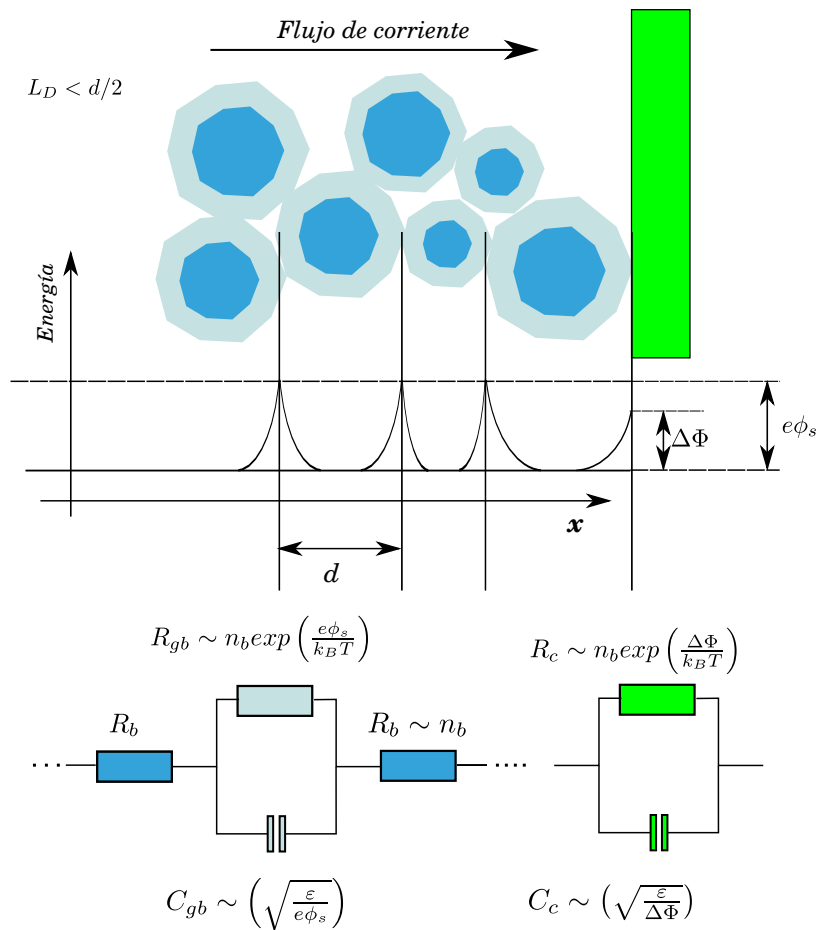




**Figura 2.10.** Diagrama básico de un sensor capacitor.

losetas (*bricklayer model*) desarrollado por Bauerle<sup>179</sup> en 1969 y complementado por Maier<sup>180</sup> en 1986. En presencia de oxígeno la capa superficial de cada grano es una capa en la que no hay portadores de carga libres. Si la longitud de Debye es menor que la mitad del diámetro de los granos ( $L_D < d/2$ ), donde  $d$  es el diámetro de un grano cristalino del semiconductor, se desarrolla una barrera de potencial que es resistiva al flujo de corriente. El espesor de la capa de agotamiento y la correspondiente altura de la barrera dependen de los gases en contacto con el sensor. En la interfase metal-semiconductor del electrodo la situación es en cierta forma similar, sin embargo, a diferencia de los contactos en las fronteras de grano, la altura de la barrera Schottky está determinada por la diferencia en las funciones de trabajo del semiconductor y el metal y no por los procesos que se llevan a cabo en la superficie tales como la interacción con los gases. Los cambios en la concentración electrónica cerca del contacto metal-semiconductor debido a la interacción del gas con el óxido metálico son compensados inmediatamente por la transferencia electrónica del electrodo, como consecuencia, la resistencia del contacto metal-semiconductor no depende de los gases presentes alrededor del sensor.

En la Figura 2.11 además de las barreras de potencial presentes en cada interfase se presentan circuitos equivalentes que se utilizan para el modelado de estas interfaces, de esta forma, se calculan los valores de las resistencias y capacitancias de cada una de las contribuciones presentes. Las fronteras de grano pueden ser representadas electrónicamente por un circuito de un resistor  $R_{gb}$  (debido a la alta resistividad de las capas de agotamiento) en paralelo con un capacitor  $C_{gb}$  (debido a la configuración de dos capas altamente resistivas entre dos placas conformadas por el interior de los granos). El contacto con el electrodo también se puede representar por un elemento ( $R_c C_c$ ). La contribución del interior de cada grano denominado en este caso como *bulto* puede ser representada también por un subcircuito ( $R_b C_b$ ) pero como los valores de estas capacitancias y resistencias normalmente se ven poco afectados por



**Figura 2.11.** Circuitos equivalentes para describir las contribuciones a la respuesta de un sensor capacitor a la presencia de gases: fronteras de grano ( $R_{gb}$  y  $C_{gb}$ ), interior de los granos ( $R_b$ ) y contacto con el electrodo ( $R_c$  y  $C_c$ ).

la atmósfera circundante, frecuentemente se utiliza solo la resistencia  $R_b$  para representar esta contribución. El estudio de este tipo de sistemas se puede llevar a cabo por medio de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, el procedimiento se explica con detalle en la sección correspondiente (Sección 5.3).

## 2.2. Parámetros utilizados en la caracterización de sensores

Los parámetros que se utilizaron para caracterizar a los materiales desarrollados en este trabajo en el sentido de gases son los siguientes:

**Tiempo de respuesta o de adsorción** Este parámetro se define normalmente como el tiempo que tarda un sensor en alcanzar el 90 % de su respuesta total una vez que se estimula (contacto con el gas), entre menor sea el tiempo de respuesta el sensor es mejor.

**Tiempo de recuperación o de desorción** Es el tiempo que tarda la señal de salida de un sensor en alcanzar otra vez la línea base una vez que se ha retirado el estímulo, por convención con el tiempo de respuesta, se toma el tiempo que tarda en desorber el 90 % . Al igual que el tiempo de respuesta, entre más corto sea, mejor será el sensor.

**Sensitividad** Como se definió anteriormente en la Sección 2.1.1 es la relación entre un cambio en la señal de salida y un cambio pequeño en la señal de entrada. La definición de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) indica que es *la pendiente de la curva de calibración*.<sup>181</sup> Entre mayor sea la sensitividad el sensor se considerará mejor.

**Respuesta del sensor** Este parámetro se define por la ecuación 2.18 en materiales donde la señal en el gas de interés es mayor que la señal en aire.

$$S = \frac{S_g}{S_0} \quad (2.18)$$

- $S$  Es la respuesta del sensor, entre mayor es el número, el sensor es mejor
- $S_g$  Es la señal de salida (resistencia, capacitancia, admitancia, etc.) en presencia del gas de interés
- $S_0$  Es la señal de salida en una situación considerada como situación base que normalmente es la señal de salida en aire

Para materiales donde la señal en el gas de interés es menor que la señal en presencia de aire la ecuación 2.18 se invierte:

$$S = \frac{S_0}{S_g} \quad (2.19)$$

Ambas ecuaciones se pueden expresar en términos de porcentaje, la ecuación 2.18 se reescribe y se convierte en la ecuación 2.20.

$$S(\%) = \frac{S_g - S_0}{S_0} \times 100 = \left( \frac{S_g}{S_0} - 1 \right) \times 100 \quad (2.20)$$

y la ecuación 2.19 se convierte en la ecuación 2.21.

$$S(\%) = \frac{S_0 - S_g}{S_g} \times 100 = \left( \frac{S_0}{S_g} - 1 \right) \times 100 \quad (2.21)$$

**Reversibilidad** La definición esta dada en la ecuación 2.22 aplicada durante tres ciclos de adsorción-desorción del gas. Un valor de 1 significa completamente reversible y entre más disminuye menor es la reversibilidad.

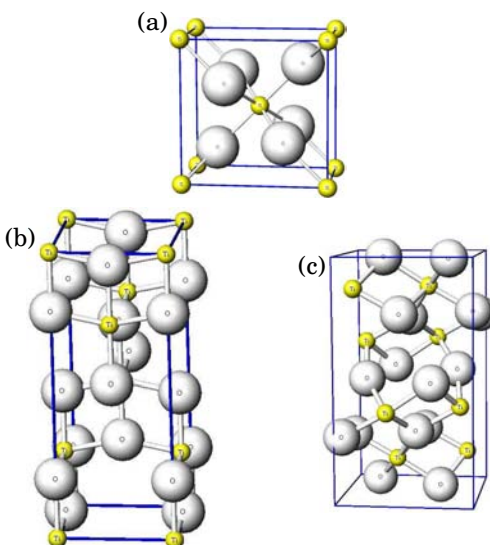
$$R = \left| \frac{((S_g - S_0)_{desorción})/3}{((S_g - S_0)_{adsorción})/3} \right| = \left| \frac{(\Delta S_{desorción})/3}{(\Delta S_{adsorción})/3} \right| \quad (2.22)$$

### 2.3. Dióxido de titanio

El dióxido de titanio (titania, óxido de titanio, óxido de titanio (IV)) es un óxido metálico ampliamente utilizado en varios campos de la vida diaria y de la investigación científica. Algunos de las aplicaciones más conocidas son en fotocatalisis, remediación ambiental, celdas solares, sensores de gases, desinfección de espacios estériles, bloqueador solar, etc. Sobre este semiconductor se han escrito una gran cantidad de artículos<sup>12, 13, 15-17, 21-23, 35, 37-63, 182-184</sup> además de revisiones extensas (*reviews*) sobre distintos aspectos de su investigación: aplicación para la destrucción de células cancerosas,<sup>185</sup> síntesis, propiedades y aplicaciones como nanomateriales,<sup>186, 187</sup> síntesis y aplicaciones de nanotubos de dióxido de titanio,<sup>188</sup> principios, mecanismos y propiedades,<sup>45, 189, 190</sup> efectos ambientales y toxicológicos,<sup>191</sup> aplicaciones en sensado de gases,<sup>192, 193</sup> varias revisiones sobre fotocatalisis<sup>194-196</sup> y proyecciones de desarrollo tecnológico.<sup>197</sup>

En la Figura 2.12 se presentan las tres fases cristalinas del TiO<sub>2</sub>: rutilo, anatasa y brookita. En la Tabla 2.3 se presentan las constantes de red y las densidades

de cada una de las fases.<sup>189</sup> Existen otras fases cristalinas menos comunes como la *contunita*, la cual ha sido sintetizada a altas presiones y es uno de los materiales policristalinos más duros.<sup>198</sup> Sin embargo, sólo el rutilo y la anatasa tienen papeles importantes en aplicaciones tecnológicas conocidas. Para ambos materiales la celda unitaria cristalina consiste de un átomo de titanio rodeado de 6 átomos de oxígeno en una configuración de un octaedro distorsionado. En cada estructura los dos enlaces entre el titanio y el oxígeno que se encuentran en los vértices son un poco más largos.



**Figura 2.12.** Fases cristalinas del dióxido de titanio, (a) rutilo; (b) anatasa, (c) brookita. Esferas amarillas: Ti; esferas grises: O.<sup>199</sup>

El rutilo es la forma más común de TiO<sub>2</sub> en forma natural. Titanio elemental se encuentra en forma de ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>) a partir de la cual se puede producir el TiO<sub>2</sub>. El TiO<sub>2</sub> es insoluble en agua, ácido clorhídrico, ácido nítrico, etanol, pero es soluble en ácido sulfúrico concentrado, ácido fluorhídrico y álcalis. Algunos estudios sugieren que la anatasa y el rutilo tienen diferentes propiedades fotocatalíticas, siendo la anatasa más reactiva que el rutilo.<sup>200,201</sup> En aplicaciones como pinturas, recubrimientos y cosméticos donde se requiere estabilidad química, las propiedades fotocatalíticas del TiO<sub>2</sub> se suprimen por la agregación de capas de sílica y alúmina.

### 2.3.1. TiO<sub>2</sub> nanométrico

**Definición 5 (Nanomaterial)** Si las dimensiones de un material se reducen en una, dos o tres direcciones por debajo de la longitud de onda de Broglie de un portador

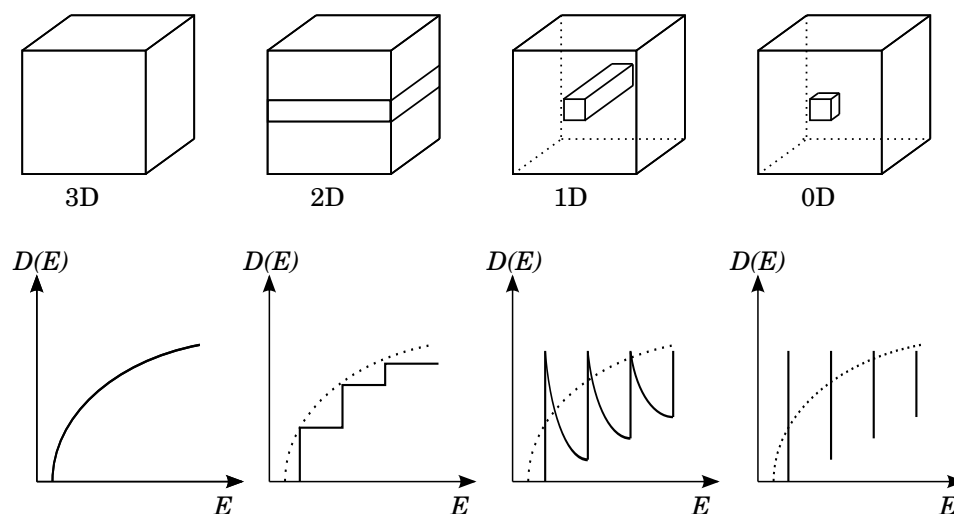
**Tabla 2.3.** Parámetros de las fases cristalinas del TiO<sub>2</sub>.<sup>189</sup>

	Rutilo	Anatasa	Brookita
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrónica
a(Å)	4.584	3.782	9.184
b(Å)	4.584	3.782	5.447
c(Å)	2.953	9.502	5.145
c/a	0.644	2.512	0.944
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	4.13	3.79	3.99
Grupo espacial	P4 <sub>2</sub> /mnm	I4 <sub>1</sub> /amd	Pbca
Moles/celda	2	4	8
Volumen/mol (Å <sup>3</sup> )	31.2160	34.061	32.172
Longitud Ti-O (Å)	1.949(4), 1.980(2)	1.937(4), 1.965(2)	1.87~2.04
Ángulo O-Ti-O (°)	81.2, 90.0	77.7, 92.6	77.0~105.0

de carga, esto es, si se reduce su tamaño a unos cuantos nanómetros (1-100), entonces se trata de un nanomaterial<sup>202</sup>

Las propiedades electrónicas de un material de pequeñas dimensiones dependen *cualitativamente* de su tamaño y *cuantitativamente* de los detalles de la geometría de la estructura (su tamaño y su forma) y de la distribución de átomos en el interior. Las propiedades electrónicas controlan las propiedades ópticas lineales, no lineales y las propiedades de transporte, por lo tanto, el control de la arquitectura de los nanomateriales abre la puerta a grandes posibilidades para diseñar materiales y heteroestructuras completamente nuevas. Estas oportunidades van más allá de la *arquitectura química* donde las propiedades varían al cambiar la composición química. Las estructuras cero dimensiones (*puntos cuánticos*) son radicalmente diferente de las estructuras en 3, 2 y 1 dimensiones. La *densidad de estados electrónicos* es descrita por funciones delta y no presentan dispersión de energía, por lo tanto se parecen más a un átomo en una matriz dieléctrica que a un semiconductor clásico. La Figura 2.13 muestra la variación de la densidad de estados en estructuras conforme se reducen sus dimensiones. El confinamiento de la longitud de onda de Broglie de los portadores de carga dentro de los nanomateriales puede producir el fenómeno denominado *efecto cuántico*.<sup>203</sup> Consecuencias de este fenómeno son por ejemplo que cuando una partícula de oro se reduce hasta el tamaño nanométrico su color cambia a color negro, el platino nanométrico presenta propiedades catalíticas en contraste con las mallas de platino utilizadas como contraelectrodos.

Otra de las diferencias entre un material nanométrico y uno micrométrico es que el área superficial de un volumen dado de nanopartículas es mucho más grande que el área de un volumen equivalente de partículas de un material micrométrico. Para

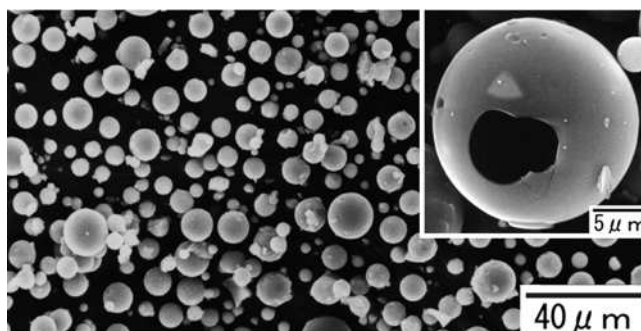


**Figura 2.13.** Representación de la densidad de estados electrónicos de estructuras 3, 2, 1 y cero dimensiones.

ilustrar, una partícula esférica de 5 nm de diámetro tiene un volumen de  $65 \text{ nm}^3$ , por el contrario, una partícula esférica de 500 nm tiene un volumen de  $6.5 \times 10^7 \text{ nm}^3$  por lo tanto se necesita un millón de partículas de 5 nm para igualar el volumen de una partícula de 500 nm. El área superficial de una partícula de 5 nm es de  $80 \text{ nm}^2$  y el área superficial de una partícula de 500 nm es de  $8 \times 10^5 \text{ nm}^2$ . Al multiplicar el área superficial de una partícula de 5 nm por un millón resulta en una área superficial de  $8 \times 10^7 \text{ nm}^2$ , la cual es 100 veces más grande que el área superficial de una partícula de 500 nm. Esta diferencia en área en caso de estar totalmente expuesta es una ventaja para la actividad catalítica y para la absorción de ciertas longitudes de onda.

Una de las técnicas más utilizadas para la elaboración de  $\text{TiO}_2$  nanométrico es la de sol gel, donde se han obtenido nanoesferas, nanovarillas, nanohojas, etc.,<sup>204–206</sup> aunque también se han utilizado otras técnicas.<sup>207–209</sup> Formaciones muy interesantes son por ejemplo los arreglos perfectamente ordenados de formaciones alargadas de  $\text{TiO}_2$ <sup>210</sup> y las microesferas huecas de  $\text{TiO}_2$  de  $20 \mu$  de diámetro con pared de unos cuantos nanómetros de espesor sintetizadas por Iida y col.<sup>211</sup> y posteriormente por Nakashima<sup>212</sup> (Figura 2.14). Estas esferas fueron *funcionalizadas* posteriormente poniendo nanopartículas de plata en el interior. También se ha trabajado en la elaboración de arreglos periódicos nanoestructurados de  $\text{TiO}_2$  tipo zeolita y de otros óxidos metálicos,<sup>213,214</sup> en la elaboración de arreglos hexagonales de nanocristales de anatasa<sup>215</sup> y el arreglo de estructuras alargadas de anatasa en arreglos cúbicos mostrando principalmente la superficie (100).<sup>206</sup> En años recientes una de las técnicas de

elaboración con resultados sorprendentes es la de la síntesis hidrotermal, en donde se ha obtenido  $\text{TiO}_2$  en forma de cristales cúbicos y alargados perfectamente ordenados en formaciones concéntricas<sup>216</sup> (Figura 2.15). En el campo de la elaboración de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  por oxidación anódica de láminas de titanio se destacan dos grupos de investigación, el de Schmuki y col. quienes se han enfocado al estudio de la teoría y los mecanismos que dan origen a la formación de los nanotubos<sup>217</sup> y el grupo de Grimes y col. quienes han elaborado nanotubos de  $\approx 1 \mu$  de longitud de  $\approx 100 \text{ nm}$  diámetro con paredes de  $\approx 10 \text{ nm}$  de espesor y les han dado aplicaciones en el sensado de gases y en celdas solares<sup>62,188</sup> (Figura 2.16).



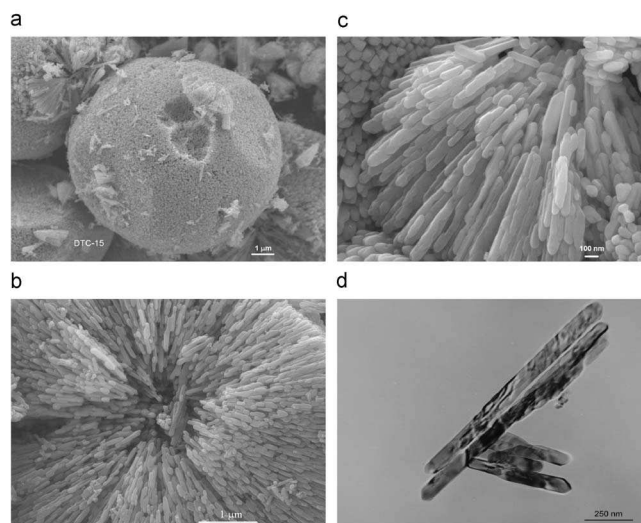
**Figura 2.14.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de esferas huecas de  $\text{TiO}_2$ , en el inserto se presenta una esfera fracturada.<sup>212</sup>

Algunas de las variables que se manejan para caracterizar a los diferentes tipos de  $\text{TiO}_2$  nanométrico comercial son las siguientes:<sup>191</sup>:

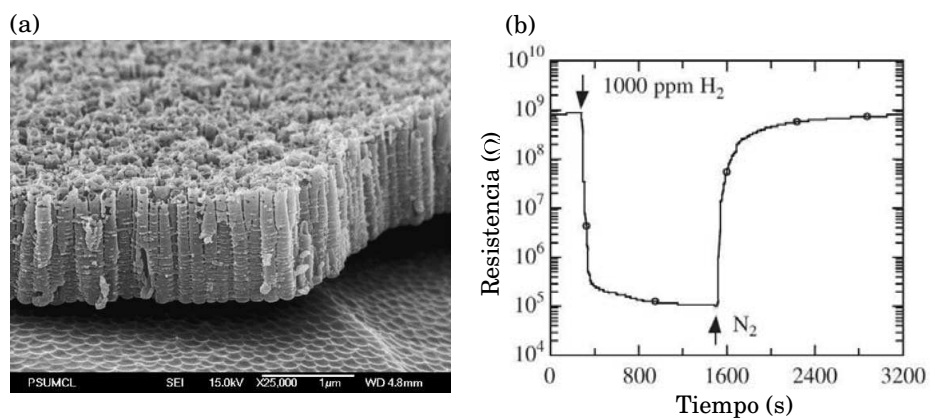
1. Aglomeración/estado de agregación
2. Densidad de bulto/densidad de partículas
3. Composición/recubrimientos superficiales
4. Estructura cristalina/fase cristalina
5. Coeficiente de partición en agua-octanol
6. Actividad fotocatalítica
7. Pureza
8. Tamaño y distribución de partículas
9. Densidad de poros
10. Porosidad
11. Potencial de formación de radicales
12. Potencial redox
13. Forma/relación de aspecto
14. Área superficial/área específica superficial
15. Química superficial
16. Contaminación superficial
17. Reactividad superficial

En general, la anatasa nanométrica es más fotocatalítica, sin embargo, una mezcla de 79% de anatasa y 21% de rutilo (Degussa P25) ha demostrado ser más fotocatalítica que la anatasa pura en algunos casos<sup>201,218</sup> y menos efectiva en otros.<sup>219</sup> Estos





**Figura 2.15.** Nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  elaboradas por síntesis hidrotérmal, (a) y (b) imágenes de SEM; (c) y (d) imágenes de TEM.<sup>216</sup>



**Figura 2.16.** Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  elaborados por oxidación anódica, (a) anodizados a 10 V en ácido fluorhídrico; (b) sensado de hidrógeno.<sup>62</sup>

contrastes apuntan a la influencia de otros factores en la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ , como por ejemplo, el recubrimiento o combinación de las partículas de  $\text{TiO}_2$  con otros compuestos. Krishna y col.<sup>220</sup> encontraron que la presencia de fulerenos provoca la remoción de electrones fotogenerados y el aumento de la eficiencia fotocatalítica, Komaguchi y col. observaron aumento en la eficiencia fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 después de haberlo expuesto a una oxidación fuerte.<sup>221</sup>

El punto isoelectrónico de una partícula (el valor de pH en el cual la carga eléctrica neta de una partícula es cero) es de suma importancia para controlar el grado de agregación. En estudios de laboratorio se ha observado que conforme el valor de pH se aleja del punto isoelectrónico el tamaño de las partículas disminuye.<sup>222</sup> El punto isoelectrónico también depende un poco de la fase cristalina. Finnegan y col. reportaron valores de punto isoelectrónico de  $\approx 5.9$  para el rutilo y de  $\approx 6.3$  para la anatasa.<sup>223</sup> Los recubrimientos y los tratamientos superficiales también afectan la aglomeración de las partículas de  $\text{TiO}_2$ . Wiench y col. mostraron que nanopartículas de rutilo recubiertas con combinaciones de hidróxido de aluminio, sílica hidratada y varios polímeros presentaron velocidades de agregación mucho más lentas que partículas que no fueron cubiertas.<sup>224</sup>

Las características del  $\text{TiO}_2$  nanométrico tienden a cambiar con el tiempo. En la investigación de anatasa de tamaño nanométrico sin recubrimiento, se encontró que el tamaño promedio de las partículas se incrementó con el tiempo debido a los fenómenos de aglomeración y recristalización (partículas pequeñas se disuelven y su masa se integra a la masa de partículas más grandes).<sup>225</sup> En un tiempo promedio de 8 años, el tamaño promedio de partículas se incrementó de 10 a 14 nm. Como consecuencia, se observó que el área superficial disminuyó y que sorprendentemente el rendimiento fotocatalítico mejoró a pesar de la disminución del área superficial.

### 2.3.1.1. Propiedades estructurales

Hamad y col. llevaron a cabo cálculos teóricos en grupos de partículas de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti}_n\text{O}_{2n}$ ) con una combinación de simulaciones utilizando el software Montecarlo y métodos de algoritmos genéricos, y encontraron que el mínimo global consiste en estructuras compactas con los átomos de titanio alcanzando alta coordinación conforme el valor de  $n$  se incrementa. Para partículas  $n \geq 11$ , las partículas presentaron al menos un octaedro central rodeado por una capa de tetraedros.<sup>226</sup> Swamy y col. encontraron que la metaestabilidad de la anatasa como función de la presión es también función del tamaño de partícula, pues se observó que los tamaños pequeños preservaban su estructura aún a altas presiones.<sup>227</sup> Bernard y col. hicieron estudios teóricos acerca de la estabilidad de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en diferentes ambientes

por un modelo termodinámico<sup>228-232</sup> y encontraron que la pasivación de la superficie tiene un impacto importante en la morfología del nanocrystal y en la estabilidad de la fase. Los resultados mostraron que la hidrogenación de la superficie produce cambios importantes en la forma de nanocristales de rutilo pero no en la anatasa y que el tamaño al cual se esperaba que se llevara a cabo la transición se incrementa bastante cuando se tienen átomos de titanio con coordinación pobre y unidos con átomos de hidrógeno. Para partículas esféricas, el tamaño al cual se lleva a cabo la transición es de 2.6 nm. Para una superficie limpia y con varias superficies, la transición que normalmente se lleva a cabo a diámetros en el rango de 9.3-9.4 nm para la anatasa, se llevó a cabo a diámetros de 8.9 nm cuando los oxígenos de la superficie se coordinaron con hidrógenos y se incrementó a 23.1 nm cuando los oxígenos y los titanios coordinados pobremente se unieron con hidrógenos. Por debajo del diámetro de transición, la anatasa es más estable que el rutilo.<sup>231</sup> En estudios de nanopartículas en vacío y en agua se encontró que el tamaño de transición de fase en agua (15.1 nm) es mayor que en vacío (9.6 nm).<sup>229</sup> En predicciones sobre la entalpía de transición de anatasa y rutilo nanométricos se encontró que los resultados termoquímicos difieren dependiendo de si se trata de una superficie multifacética o esférica en función de la forma, tamaño y grado de pasivación de la superficie.<sup>232</sup>

En estudios en anatasa y rutilo pasivados con agua, se estudió el efecto de la relación hidrógeno/oxígeno de moléculas de agua en contacto con el  $\text{TiO}_2$  y se observó que las partículas que presentaron los valores más bajos de energía superficial se presentaron en superficies hidratadas con proporción mayor de hidrógeno mientras que las más altas energías se observaron cuando la cantidad de hidrógeno y oxígeno fue aproximadamente igual o se presentó una mayor proporción de oxígeno.<sup>230</sup> También se demostró que bajo diferentes condiciones de pH, el tamaño al cual se lleva a cabo la transición varía desde 6.9 hasta 22.7 nm acompañado de cambios en la forma. Enyashin y col. llevaron a cabo un estudio teórico acerca de la modificación de la estabilidad de una capa de  $\text{TiO}_2$  y encontraron que los nanotubos de anatasa son las configuraciones más estables en comparación con nanocintas y nanorrollos<sup>233</sup> y su estabilidad aumenta conforme se incrementa el radio, variando su energía con relación a una monocapa infinita en una relación  $1/r^2$ .

Chen y col. encontraron distorsiones fuertes en los sitios Ti en estructuras nanoparticuladas de 1.9 nm comparados con el Ti octaédrico de anatasa en bulto. Los sitios distorsionados Ti presentaron una geometría de pirámide cuadrangular pentacoordinada debido a la geometría truncada.<sup>234</sup> Las distorsiones se encontraron principalmente en la superficie de las nanopartículas y son responsables de su unión con otras moléculas. Qian y col. encontraron que la densidad de los estados superficiales depende de la forma en como son preparadas las nanopartículas.<sup>235</sup> Las

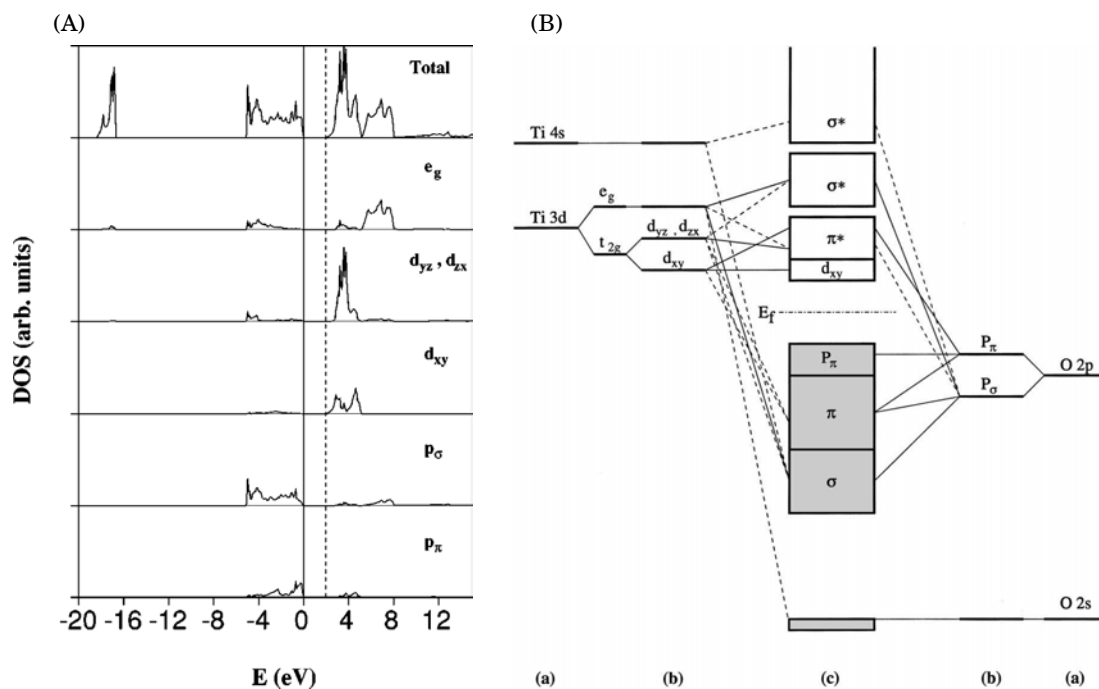
nanopartículas preparadas a partir de soluciones sol gel básicas presentaron más estados superficiales que los preparados a partir de soluciones ácidas.

### 2.3.1.2. Propiedades electrónicas

La densidad de estados (DOS) del  $\text{TiO}_2$  está compuesta de Ti  $e_g$ , Ti  $t_{2g}$  ( $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  y  $d_{xy}$ ), O  $p_\sigma$  (en el cluster  $\text{Ti}_3\text{O}$ ), y O  $p_\pi$  (fuera del cluster  $\text{Ti}_3\text{O}$ ) como se muestra en la Figura 2.17(A).<sup>236</sup> Las bandas de valencia superiores se pueden descomponer principalmente en tres regiones: el enlace  $\sigma$  en la región de baja energía principalmente debido al enlace O  $P_\sigma$ ; el enlace  $\pi$  en la región media y los estados O  $p_\pi$  en la región de alta energía debido a los antienlaces O  $p_\pi$  en el tope de la banda de valencia donde la hibridización con los estados  $d$  no es significativa. La contribución de los enlaces  $\pi$  es más débil que la de los enlaces  $\sigma$ . Las bandas de conducción se descomponen en Ti  $e_g$  ( $>5$  eV) y  $t_{2g}$  ( $<5$  eV). Los estados  $d_{xy}$  se localizan principalmente en el fondo de la banda de conducción. El resto de las bandas  $t_{2g}$  son antienlazantes con los estados  $p$ . El pico principal de las bandas  $t_{2g}$  son principalmente  $d_{yz}$  y  $d_{zx}$ .

En el rutilo cada octaedro comparte esquinas con ocho vecinos y comparte orillas con otros dos vecinos formando una cadena linear. En la anatasa ocho octaedros comparten esquinas con cuatro vecinos y orillas con otros cuatro vecinos formando una cadena de zig-zag. Por lo tanto la anatasa es menos densa que el rutilo. Además la anatasa tiene una distancia metal-metal grande (5.35 Å). Como consecuencia, los orbitales Ti  $d_{xy}$  en el fondo de la banda de conducción están muy separados mientras que los orbitales  $t_{2g}$  en el fondo de la banda de conducción en el rutilo dan una interacción metal-metal más pequeña (2.96 Å). En estudios de espectroscopía de absorción de rayos X Hwu y col. encontraron que las absorciones Ti  $2p$  y O  $1s$  de  $\text{TiO}_2$  en bulto mostraban diferencias principalmente entre las fases anatasa y rutilo. Los nanocristales de  $\text{TiO}_2$  mostraron simetría octaédrica con un grupo de simetría  $D_2 h$ . La división del campo del cristal es de aproximadamente 2.1 eV para la absorción Ti  $3d$ , ligeramente más pequeña que para el  $\text{TiO}_2$  en bulto y de 3.2 eV para  $4sp$  lo cual es cercano al valor de  $\text{TiO}_2$  en bulto.<sup>237</sup> En estudios de absorción de rayos X (XANES) Luca y col. observaron una ampliación de la transición de  $1s \rightarrow np$  en función del tamaño de partícula. También, estudios de EXAFS mostraron que las partículas más pequeñas contienen Ti en coordinaciones distorsionadas con enlaces Ti-O contraídos y probablemente con números reducidos de coordinación.<sup>238</sup>

Es bien conocido que en nanopartículas la brecha de energías prohibidas se incrementa y las bandas de energía se vuelven más discretas.<sup>239-241</sup> Conforme el tamaño de la partícula queda por debajo del radio de Borh del estado de la primera excitación, o se vuelve comparable a la longitud de onda de Broglie de los portadores



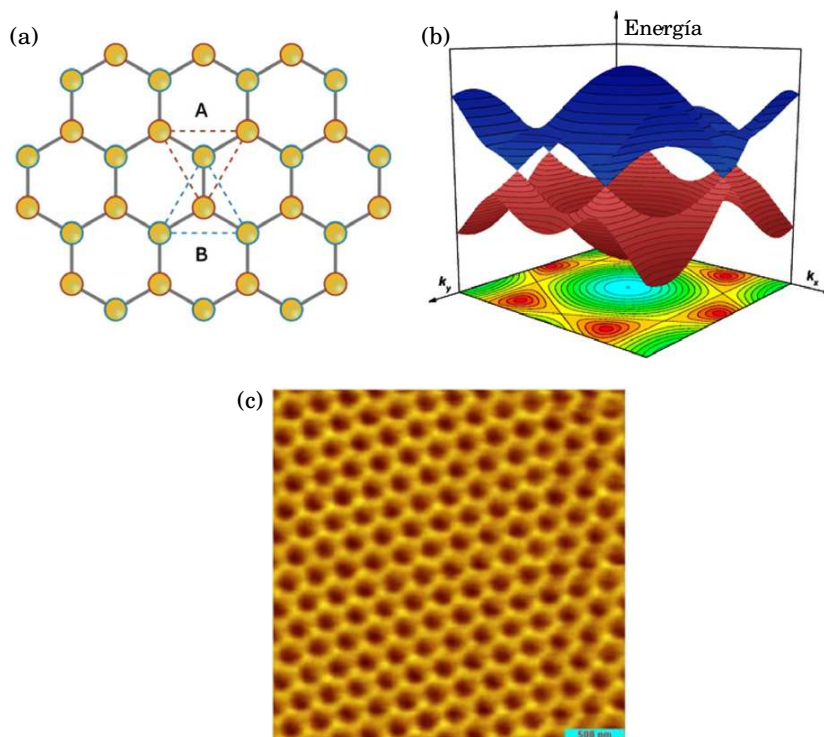
**Figura 2.17.** (A) Densidad de estados de la estructura del  $\text{TiO}_2$  (anatasa) la línea vertical punteada indica el mínimo de la banda de conducción,<sup>236</sup> (B) estructura del orbital molecular de la anatasa, (a) nivel atómico; (b) nivel de cristal; (c) estado de interacción final. Las líneas continua y punteada representa las contribuciones grandes y pequeñas.

de carga, estos se empiezan a comportar bajo las leyes de la mecánica cuántica y el confinamiento de carga lleva a una serie de estados electrónicos discretos.<sup>242</sup> Sin embargo, existe discrepancia en el tamaño crítico por debajo del cual los efectos de confinamiento cuántico se empiezan a observar en el TiO<sub>2</sub> nanométrico. Los tamaños críticos estimados dependen de las masas efectivas de los portadores de carga.<sup>243</sup> Kormann y col. estimaron que este valor para la titania se encuentra entre 7.5 y 19 Å.<sup>239</sup> Se han observado efectos de confinamiento cuántico con un pequeño corrimiento hacia el azul (<0.1-0.2 eV) causado por el tamaño de partículas por debajo de 2 nm.<sup>244,245</sup> Estos cambios se deben a la masa efectiva grande de los portadores de carga en el TiO<sub>2</sub>. Serpone y col. sugirieron que el corrimiento al azul en partículas de 21, 133 y 267 Å tomado como evidencia del efecto cuántico en partículas de TiO<sub>2</sub> son en realidad transiciones directas de tipo Franck-Condon en un semiconductor normalmente de transición indirecta.<sup>246</sup> Monticone hizo un estudio sobre los efectos cuánticos en nanopartículas de anatasa y no encontró efectos cuánticos en investigaciones hasta con partículas de tamaños de  $2r \geq 1.5$  nm ( $r$ : radio) pero encontró una variación inusual en la fuerza del oscilador de la primera transición directa con respecto al tamaño de partícula.<sup>247</sup>

## 2.4. Nanotubos de carbono

El carbono (peso atómico=12) es uno de los elementos más abundantes en el universo. Es un elemento con 4 electrones de valencia y con esos electrones es capaz de formar un número extremadamente grande de estructuras con propiedades diferentes. La versatilidad del carbono proviene de su capacidad de formar enlaces sencillos, dobles y triples (enlaces  $sp^3$ ,  $sp^2$  y  $sp$ ) con varios grados intermedios de hibridización entre  $sp^2$  y  $sp^3$ . Hasta hace algunos años sólo se conocían dos fases sólidas del carbono: el grafito y el diamante. El grafito, un material suave en el cual el carbono se encuentra en hibridización  $sp^2$  y el diamante donde el carbón se encuentra en hibridización  $sp^3$ .<sup>248</sup> En la década de los 90s fueron descubiertas las estructuras de los fullerenos, estas estructuras son reconocidas como una fase diferente del grafito a pesar de que conservan la hibridización  $sp^2$ . Los nanotubos de carbono son cilindros sin costura que resultan del enrollamiento de hojas de grafeno (Figura 2.18). Estos cilindros se les llama unipared cuando están constituidos por una sola hoja y multipared cuando son varias hojas que están enrolladas una dentro de otra de forma concéntrica. La escala nanométrica y la conformación de cilindros huecos con un valor muy grande en su relación de aspecto (longitud/diámetro) sugieren aplicaciones novedosas en diferentes campos de la ciencia y la tecnología. En comparación con el

grafito los nanotubos de carbono presentan propiedades diferentes: tienen distancia interplanar más grande, funciones de trabajo más pequeñas, su banda de valencia es básicamente la misma que la del grafito con más baja intensidad en la región de energía de 2-7 eV.



**Figura 2.18.** Estructura atómica y electrónica del grafeno, (a) red cristalina del grafeno con distancia C-C de 1.42 Å; (b) estructura electrónica  $\pi\pi^*$ , se presenta la primera zona de Brillouin en tres dimensiones en rojo y azul para la banda de valencia y banda de conducción respectivamente, los seis conos de Dirac se encuentran posicionados en una red hexagonal;<sup>249</sup> (c) imagen de microscopía de tunelaje de una hoja de grafeno.<sup>250</sup>

A pesar de que existen varios reportes y/o evidencias previos acerca del descubrimiento de los nanotubos de carbono antes de 1991, no fue sino hasta que Iijima reportó la observación de los nanotubos multipared<sup>74</sup> (Figura 2.19) que se inauguró la investigación sobre esta nueva fase del carbono. El impacto del reporte de Iijima fue principalmente por la combinación de varios factores favorables:<sup>251</sup> 1. Un artículo de buena calidad. 2. La publicación en una revista con el máximo índice de impacto en la comunidad científica. 3. La conexión del tema con un tema anterior

de impacto: los fullerenos. 4. Una comunidad científica madura lista para aprender sobre el mundo *nano*.



**Figura 2.19.** Primeras imágenes de nanotubos de carbono multipared por microscopía electrónica de transmisión reportadas por Iijima,<sup>74</sup> (a) diámetro: 6.7 nm; (b) diámetro: 5.5 nm; (c) diámetro: 6.5 nm.

### 2.4.0.3. Estructura de los nanotubos de carbono

El diámetro de los nanotubos puede variar desde 0.37 nm hasta 100 nm y el tipo de enlace presente es principalmente por enlaces hibridizados  $sp^2$ . Este tipo de enlace permite a los átomos de carbono formar anillos hexagonales por la formación de enlaces  $\sigma$  en el mismo plano de la molécula y enlaces  $\pi$  perpendiculares al plano de la hoja de grafeno. Sin embargo, la curvatura circular causa confinamiento cuántico y rehibridización de los enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  y debido a este fenómeno tres enlaces  $\sigma$  están ligeramente fuera del plano.<sup>252</sup> Como consecuencia, los orbitales  $\pi$  se deslocalizan aún más fuera del nanotubo lo que significa que su carácter tipo  $p$  resulta ser mayor que en el grafito. Esto hace a los nanotubos mecánicamente más fuertes eléctrica y térmicamente, más conductivos, y química y biológicamente más activos que el grafito.

La quiralidad de los nanotubos se puede definir en términos del vector quiral:

$$C_n = na_1 + ma_2 \quad (2.23)$$

- $C_n$  Es el vector quiral que conecta cristalográficamente dos sitios equivalentes en una hoja de grafeno de dos dimensiones



- $a_1, a_2$  Son vectores unitarios de la red de grafeno
- $n, m$  Son números enteros

El vector quiral determina la dirección de enrollamiento de la hoja de grafeno, en el cual un punto de la red  $(m, n)$  se superpone con un punto original definido como  $(0,0)$ . Por lo tanto el diámetro del tubo puede expresarse por la ecuación 2.24.<sup>253</sup>

$$d = \frac{a\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \quad (2.24)$$

donde  $a = 1.42 \times \sqrt{3}\text{Å}$  corresponde a la constante de red de la hoja de grafeno. El valor de  $1.42 \text{ Å}$  corresponde a la distancia C-C para el carbono con hibridización  $sp^2$ . Para determinar la estructura sillón o zig-zag en términos de  $(m, n)$  y el ángulo de inclinación es necesario tener las siguientes condiciones.

$$\begin{aligned} \theta = 0, \quad (m, n) &= (p, 0), \text{ donde } p \text{ es un entero (zig-zag)} \\ \theta = \pm 30^\circ, \quad (m, n) &= (2p, -p) \text{ ó } (p, p) \text{ (sillón)} \end{aligned}$$

El ángulo quiral  $\theta$  (ángulo entre el vector  $C_n$  y la dirección zig-zag) se define por la ecuación:<sup>253</sup>

$$\theta = \tan^{-1} \left( -\frac{\sqrt{3}n}{2m + n} \right) \quad (2.25)$$

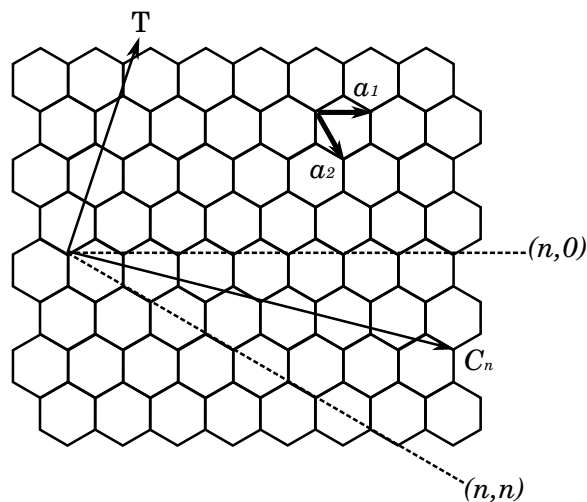
Estudios teóricos acerca de las propiedades electrónicas de nanotubos indican que todos los nanotubos sillón son metálicos así como los zig-zag que presentan valores de  $m, n$  múltiplos de tres. El transporte metálico para estas estructuras se da cuando se cumple la ecuación 2.26.

$$\frac{2m + n}{3} = \text{entero} \quad (2.26)$$

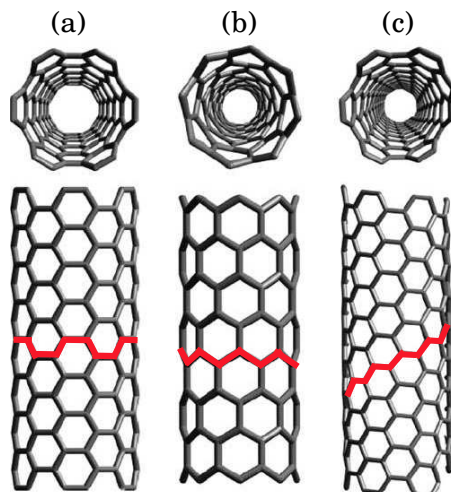
**Tabla 2.4.** Clasificación de nanotubos de acuerdo a su quiralidad

Tipo	Ángulo quiral ( $\theta$ )	Vector quiral/ no- menclatura	Forma de la sección transversal
Sillón	$30^\circ$	$(n, n)$	Tipo <i>cis</i>
Zig-zag	$0^\circ$	$(n, 0)$	Tipo <i>trans</i>
Quiral	$0^\circ <  \theta  < 30^\circ$	$(n, m)$	Mezcla de <i>cis</i> y <i>trans</i>

Es notable que los nanotubos puedan ser metálicos o semiconductores dependiendo de la elección de  $(m, n)$ . Las propiedades electrónicas únicas de los nanotubos son causadas por el confinamiento cuántico de los electrones normal al eje de los nanotubos. En la dirección radial los electrones son confinados por la hoja de grafeno, en consecuencia, los electrones se pueden mover solo a lo largo del eje del nanotubo.



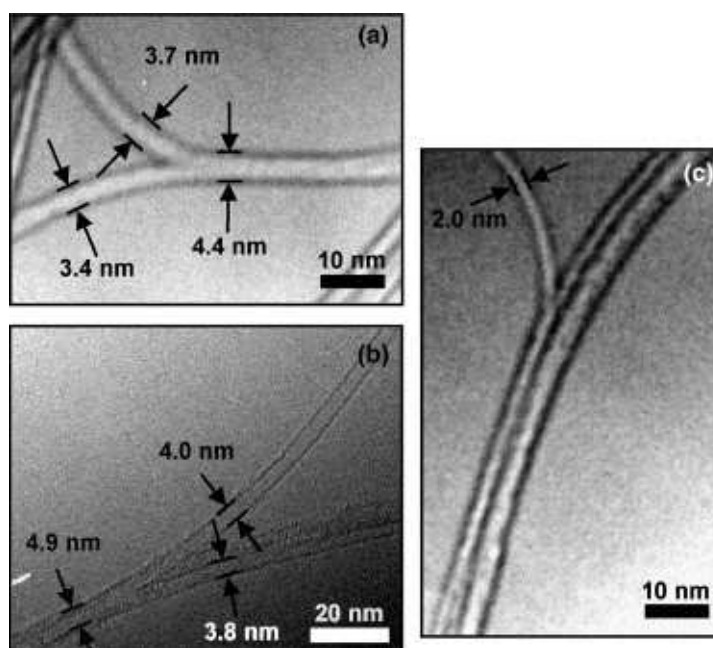
**Figura 2.20.** Esquema de una hoja de grafeno 2D mostrando los vectores unitarios  $a_1$  y  $a_2$  y el vector de enrollamiento  $C_n = na_1 + ma_2$ . Los casos límite de nanotubo zig-zag ( $n,0$ ) y nanotubo sillón ( $n,n$ ) se indican con líneas punteadas. El eje del nanotubo está descrito por el vector  $T$ .<sup>254</sup>



**Figura 2.21.** Modelos moleculares de nanotubos unipared presentando diferentes quiralidades:<sup>253</sup> (a) configuración de sillón; (b) configuración zig-zag; (c) configuración quiral.

#### 2.4.0.4. Nanotubos de carbono unipared

El descubrimiento de nanotubos de carbono unipared fue reportado por primera vez por Iijima<sup>255</sup> en 1993. Estos materiales se pueden visualizar como cilindros formados de enrollar una hoja de grafeno<sup>256</sup> (Figura 2.22). Una investigación que ilustra muy bien esto es la que llevaron a cabo Kosynkin y col. quienes llevaron a cabo el proceso inverso abriendo nanotubos unipared por medio de ataques químicos y ultrasonido para obtener nanocintas de grafeno solubles en agua.<sup>257</sup> Los nanotubos de carbono son unidimensionales con simetría a lo largo del eje, el cuerpo del tubo está constituido de anillos hexagonales, en algunos sitios con defectos puede haber anillos pentagonales que dan curvatura convexa y anillos heptagonales que dan curvaturas cóncavas, los extremos están formados por anillos pentagonales y hexagonales lo cual hace que sean más reactivos comparados con las paredes del nanotubo.<sup>258</sup>



**Figura 2.22.** Imágenes de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión de nanotubos unipared, (a) y (b) nanotubos unipared con ramificaciones en Y; (c) ramificación a partir de un grupo de nanotubos.<sup>256</sup>

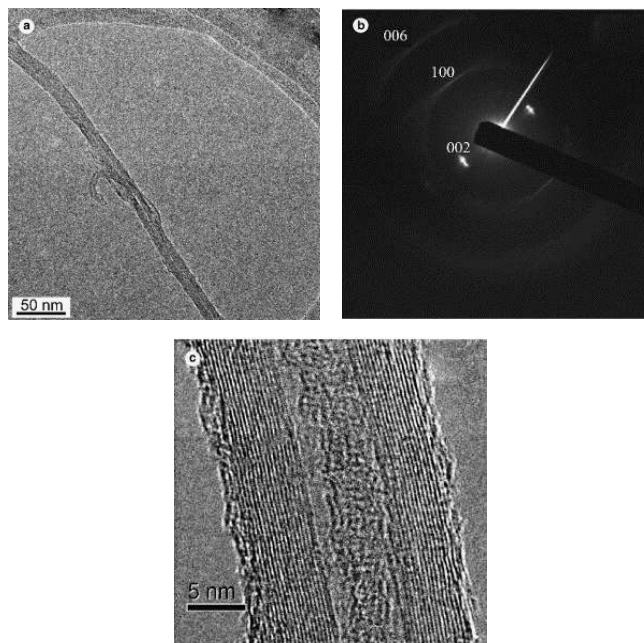
### 2.4.0.5. Nanotubos de carbono multipared

Un nanotubo de carbono multipared está constituido de al menos dos hojas de grafeno enrolladas en forma concéntrica con sus terminaciones cerradas por la mitad de un fullereno o abiertas. Las paredes de cada capa son paralelas al eje central en algunos casos y en otros presentan un ángulo entre las paredes y el eje del nanotubo. Se han encontrado longitudes desde 10 nm hasta varias micras y los diámetros externos van desde 2 hasta más de 100 nm<sup>259</sup> (Figura 2.23). Con frecuencia se observa que la cavidad central de los nanotubos contiene capas grafiticas<sup>260</sup> (Figura 2.24). La distancia entre dos paredes concéntricas es de 0.334 nm, por lo tanto los tubos sucesivos solo difieren en su circunferencia por  $2\pi \times 0.334 \approx 2.1$  nm. Un nanotubo multipared puede ser quirral o aquiral y puede presentar también diferentes ángulos quirales. En un nanotubo de este tipo, la estructura electrónica del nanotubo más interno es superimpuesta por los tubos más externos, por lo tanto, la estructura de bandas de un nanotubo multipared es parecida a la del grafito.<sup>248</sup> La energía de un nanotubo fue estudiada por Charlier y Michenaud y encontraron que la energía ganada por añadir una nueva capa cilíndrica se encuentra en el mismo orden que en el caso del grafito.<sup>261</sup> La distancia entre capas es ligeramente diferente de la del grafito turbostrático.<sup>262</sup> Un estimado de la energía traslacional y rotacional de dos tubos coaxiales resultó en 0.23 meV por átomo y 0.52 meV por átomo, respectivamente, estos valores bajos sugieren que se puede presentar movilidad en nanotubos multipared a temperatura ambiente.<sup>262</sup>

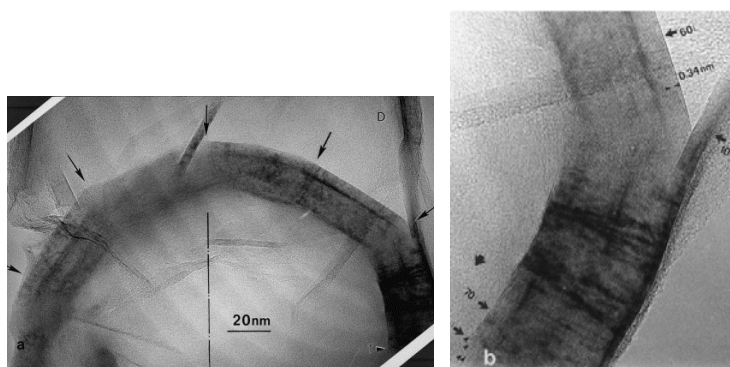
### 2.4.1. Propiedades electrónicas y conductivas

Las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono son determinadas por su estructura atómica descrita por el ángulo quirral y el diámetro, especificados por los índices de red  $(m,n)$ . En estudios *ab initio* llevados a cabo por Mintmire y col.<sup>263</sup> se examinó la estructura de nanotubos unipared y se predijo que podían ser metálicos. Otra de las conclusiones más importantes de este estudio fue que las distorsiones de Peierls<sup>264</sup> no producen una brecha en el nivel de Fermi para destruir el carácter metálico de los nanotubos unipared como ocurre con otros materiales unidimensionales como el poliacetileno.<sup>263,265,266</sup> Además, los resultados indicaron que el ancho de banda de estos nanotubos disminuye conforme el diámetro se incrementa y se estimó que la concentración de portadores es de  $\approx 10^{22}$  cm<sup>-3</sup>.

En estudios subsecuentes Saito y col.<sup>267</sup> y Hamada y col.<sup>268</sup> consideraron por primera vez los efectos de la quiralidad y la estructura helicoidal de los nanotubos unipared en sus propiedades electrónicas y establecieron reglas simples para predecir



**Figura 2.23.** Imágenes de nanotubos multipared: (a) microscopía electrónica de transmisión; (b) difracción de rayos X; (c) imagen de alta resolución de un nanotubo multipared.<sup>259</sup>



**Figura 2.24.** Fotografía de alta resolución de la tapa interna de un nanotubo multipared: (a) baja resolución, las flechas indican los vértices de la tapa; (b) amplificación lateral de la tapa, la pared más externa esta constituida por 10 capas y la tapa tiene  $\approx 60$  capas.<sup>260</sup>

la conductividad de nanotubos unipared como la ecuación 2.27

$$2n + m = 3q \quad (2.27)$$

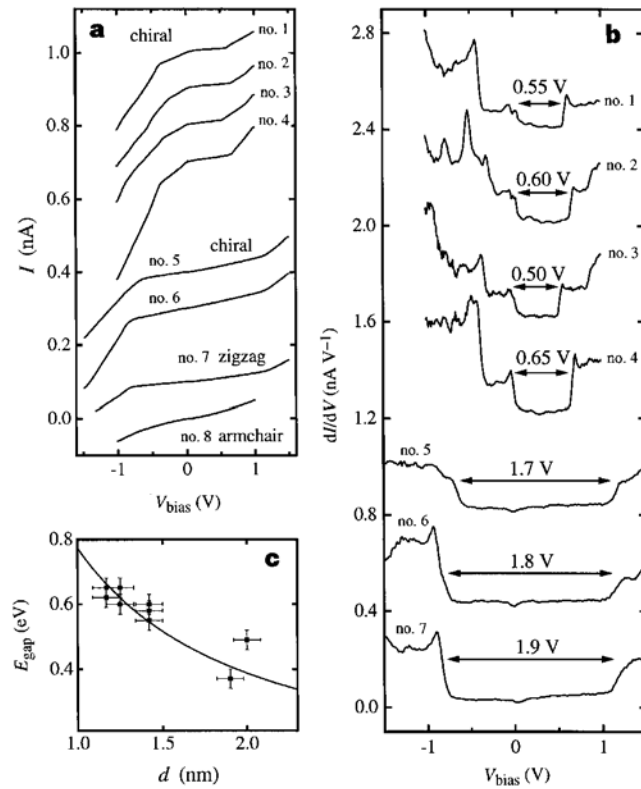
donde  $n$  y  $m$  son los vectores de la red y  $q$  es un entero. Al analizar esta ecuación es claro que todos los nanotubos unipared sillón son metálicos y todos los zig-zag donde  $n$  es múltiplo de 3 son metálicos, todos los demás nanotubos son quirales, tienen un ancho de banda en su estructura electrónica y por lo tanto son semiconductores.

La verificación experimental de que algunos nanotubos unipared son metálicos fue reportada por Tans y col.<sup>269</sup> al poner en contacto un nanotubo unipared entre dos electrodos de platino. Reportes posteriores<sup>270-273</sup> confirmaron la predicción teórica de que las propiedades electrónicas cambian significativamente con variaciones en el diámetro del tubo y su quiralidad<sup>272</sup> (Figura 2.25). Se encontró que la resistencia de nanotubos unipared metálicos variaba con la temperatura de 12 k $\Omega$  a 2 K hasta 20 k $\Omega$  a 300 K (con una polarización de -10 V).<sup>274</sup> Nanotubos unipared en el rango de -100 a 100 V condujeron en todo el rango sin oscilaciones de Coulomb. Resultados comparables en SWCNT semiconductores de diámetro grande indicaron que la resistencia a temperatura ambiente varió de 200 a 500 k $\Omega$ . SWCNT de diámetro más pequeño ( $d \leq 1.5$  nm) mostraron a temperatura ambiente resistencias en el rango de los M $\Omega$  o superiores. Sin embargo, a temperaturas bajas (4 K), los nanotubos fueron aislantes con brechas  $\pm 1000$  mV en las curvas I-V. Estas brechas aumentaron en tamaño conforme el diámetro de los SWCNT disminuyó, el análisis de las curvas I-V confirmó que los SWCNT pueden funcionar como transistores tipo  $p$ .<sup>274</sup>

Cálculos teóricos<sup>275</sup> predijeron que la conductividad eléctrica en SWCNT metálicos es balística (libre de dispersión). Estudios experimentales subsecuentes<sup>276</sup> confirmaron esta predicción hasta distancias de miles de átomos. Los SWCNT tienen baja dispersión electrónica a pesar de que las vibraciones por fonones causan dispersión conforme la temperatura se incrementa.<sup>277,278</sup> El comportamiento de la brecha entre bandas de SWCNT semiconductores depende en gran medida del diámetro de los nanotubos. En particular, disminuye conforme el diámetro se incrementa y se puede describir por la ecuación:

$$E_g = \frac{2\gamma_0 a_{C-C}}{d} \approx \frac{0.9}{d} \quad (2.28)$$

donde  $d$  es el diámetro del nanotubo,  $a_{C-C}$  es la distancia carbono-carbono en la pared del nanotubo y  $\gamma_0$  es 2.45 eV.<sup>279</sup> La brecha entre bandas también puede ser manipulada por la aplicación de un campo eléctrico externo<sup>280</sup> pues se observó que también puede depender del campo eléctrico y del diámetro de los nanotubos en forma conjunta. La longitud de los nanotubos también influye en sus propiedades electrónicas. Se observó que las brechas entre bandas varían con la longitud de los



**Figura 2.25.** Mediciones experimentales de conductividad eléctrica de nanotubos unipolar, los nanotubos 1-6 son quirales, el nanotubo 7 es zig-zag y el nanotubo 8 es sillón, (a) curvas I-V; (b)  $dI/dV$  y anchos de banda; (c) brechas entre bandas y su comparación con las predicciones teóricas.<sup>272</sup>

nanotubos<sup>281</sup> (longitud < 10 nm), pero, después de los 10 nm el efecto desaparece. Los factores que influyen en este comportamiento son el carácter aromático y la quiralidad del nanotubo<sup>282</sup> y se han desarrollado expresiones analíticas para describir los niveles discretos de energía en SWCNT metálicos.<sup>283</sup>

El transporte a través de nanotubos cortos es libre de fonones acústicos u ópticos.<sup>284</sup> Como consecuencia, en condiciones de polarización fuerte el transporte es balístico mientras que a polarizaciones más débiles el transporte es casi balístico y se ha observado que corrientes tan altas como 70  $\mu\text{A}$  pueden fluir a través de SWCNT cortos. Grupos de SWCNT mostraron buena conductividad en distancias de cientos de nanómetros,<sup>285</sup> varias micras<sup>286</sup> y décimas de centímetros.<sup>287</sup>

En SWCNT metálicos la cantidad de desorden es mucho menor que en el caso de SWCNT semiconductores.<sup>277,278</sup> Cuando se introducen más defectos por medio de la implantación de iones se ha observado un incremento de la resistencia.<sup>288</sup> Aplicando un voltaje a un grupo de nanotubos y monitoreando la superficie con microscopio AFM fue posible localizar la ubicación de los defectos.<sup>289</sup> Los resultados mostraron que las fallas inducidas por la corriente se localizan en regiones de grandes defectos y que estos defectos pueden disminuir substancialmente la corriente que pueden transportar los nanotubos antes de quemarse. Es interesante que las vacancias en las paredes aumentan la densidad de estados ocupados cerca de la energía de Fermi en estos sistemas.<sup>290</sup> Las vacancias también podrían ser responsables de que los nanotubos sillón y zig-zag funcionen como semiconductores de brecha estrecha o materiales ferromagnéticos.

Estudios de microscopía de tunelaje mostraron que algunos grupos de nanotubos tienen comportamiento semimetálico.<sup>291</sup> En forma particular, se observan cambios en el transporte de corriente en algunos puntos que presentan incluso comportamiento rectificador. Esta respuesta es indicativa de comportamientos tipo unión Schottky u otro tipo de heterounión. Este descubrimiento es acorde con los resultados de estudios teóricos de los defectos Stone-Wales<sup>291-293</sup> (pentágonos y heptágonos).<sup>294,295</sup> Estos estudios mostraron que los pentágonos causaban curvatura hacia afuera mientras que los heptágonos causaban curvatura hacia adentro, estos pares pentágonos/heptágonos también conocidos como defectos 5/7 son necesarios para formar uniones sin costura entre nanotubos con diferentes quiralidades y/o diámetros.<sup>292,295-297</sup> Se ha encontrado que el efecto de los defectos Stone-Wales en el comportamiento electrónico es muy importante.<sup>291,292</sup> Por ejemplo, algunos cálculos<sup>297</sup> indicaron que defectos Stone-Wales presentes en SWCNT zig-zag y posicionados a lo largo del eje del cilindro son más estables que cuando están distribuidos en la circunferencia.

Una ruta para controlar las propiedades electrónicas en los nanotubos es la in-



troducción de heteroátomos. Grupos de nanotubos dopados con cesio primero disminuyeron su resistencia y conforme se aumentó el grado de dopado la resistencia aumentó, en contraste, en nanotubos dopados con potasio la resistencia solamente aumentó.<sup>298</sup> En otro estudio relacionado de SWCNT dopados con potasio<sup>299</sup> se observó comportamiento tipo  $n$  con la conductancia incrementándose conforme se aumentaba el voltaje, mientras que la conductancia de nanotubos sin dopar disminuyó con el aumento de voltaje lo cual demuestra un comportamiento tipo  $p$ . Por lo tanto, el dopado con potasio cambia los portadores en los grupos de nanotubos de huecos a electrones con densidades de corrientes de 100-1000 electrones/ $\mu\text{m}$ , la movilidad efectiva de los electrones fue de 20-60  $\text{cm}^2/\text{V}/\text{s}$ , similar a la movilidad efectiva de huecos reportada en otros estudios.<sup>300</sup>

Específicamente el comportamiento tipo  $p$  de los nanotubos de carbono recién preparados puede ser por dopado por contacto o por la limpieza con ácidos y adsorción de oxígeno del aire.<sup>278</sup> Si se hornean en ambientes inertes o en vacío presentan comportamiento tipo  $n$  y tipo  $p$ , y pueden ser utilizados como interruptores dependiendo de la polaridad del voltaje.<sup>278,301,302</sup> Otros experimentos encontraron que en SWCNT semiconductores tipo  $n$  las terminaciones del nanotubo permanecieron de tipo  $p$  debido al dopado por la unión con los contactos metálicos, es decir, se forma una pequeña unión  $p$ - $n$ .<sup>303</sup> También se han producido SWCNT dopados con nitruro de boro.<sup>304-307</sup> Una característica particular de estos materiales es la independencia de sus propiedades electrónicas de los cambios en el diámetro o la quiralidad del nanotubo. Algunos cálculos teóricos predijeron que era suficiente el 0.5 % de boro o nitrógeno para alterar significativamente las propiedades de los nanotubos<sup>308</sup> y los estudios experimentales lo confirmaron y mostraron que SWCNT dopados boro y potasio tienen menor resistividad que nanotubos sin dopar.<sup>309</sup>

Los sistemas de SWCNT dopados se han explorado para su uso en dispositivos electrónicos pero se tienen grandes retos. Algunos cálculos indican que en uniones  $p$ - $n$  creadas con un solo SWCNT la capa de agotamiento varía exponencialmente con el dopado inverso.<sup>310</sup> Como resultado, a bajas densidades de dopado la capa de agotamiento se extiende a varias micras, mientras que a dopados fuertes la capa de agotamiento es demasiado estrecha. Un reporte interesante presenta el uso de nanotubos zig-zag dopados con nitrógeno en un extremo y fósforo en otro. El sistema mostró comportamiento rectificante y podría ser utilizado como un diodo nanométrico.<sup>308</sup> Otro sistema de nanotubos multipared sin dopar se comparó con el comportamiento de nanotubos dopados con boro<sup>311</sup> y se encontró que ambos sistemas eran semiconductores tipo  $p$ , los nanotubos dopados redujeron su resistividad en un orden de magnitud comparados con los nanotubos sin dopar.<sup>311</sup> Otro estudio de MWCNT dopados con boro<sup>312</sup> mostró que el dopado sustitucional disminuye

la energía de Fermi e incrementa la conductividad de los nanotubos multipared sin incrementar la dispersión.

La modificación química de los nanotubos ha sido explorada ampliamente por diferentes razones incluyendo la solubilización en solventes y la ingeniería de interfaces en compositos nanotubo-polímero.<sup>313</sup> Los cálculos teóricos mostraron que la unión covalente de hidrocarburos a nanotubos metálicos zig-zag abre una brecha entre bandas cerca de la energía de Fermi, también la unión de fluorocarbonos a SWCNT semiconductores altera la brecha entre bandas.<sup>314</sup>

Se han hecho varios esfuerzos para producir SWCNT con propiedades eléctricas uniformes, esto es, metálico o semiconductor. Aunque no se ha logrado obtener nanotubos con una misma quiralidad se ha tenido algún éxito en separar nanotubos semiconductores de metálicos utilizando técnicas de funcionalización química.<sup>315,316</sup>

## 2.4.2. Propiedades mecánicas

Antes de que se hicieran las mediciones experimentales de las propiedades mecánicas ya se habían hecho varios estudios teóricos. En 1993 Overney y col. calcularon la rigidez de nanotubos unipared usando cálculos de densidad local para determinar los parámetros en un potencial de Keating.<sup>317</sup> El módulo de Young calculado fue de 1500 GPa similar al del grafito ( $\approx 1.06$  Tpa<sup>318</sup>). Después de esto, aparecieron varios estudios que predecían valores del módulo de Young cercanos a 1 Tpa independientemente del tipo de nanotubo y de su diámetro.<sup>319</sup>

Treacy y col. midieron la amplitud de las vibraciones térmicas intrínsecas observadas en TEM y las usaron para calcular el valor del módulo que presentó resultados de 0.41-4.15 TPa para un grupo de nanotubos multipared,<sup>320</sup> valores cercanos a los obtenidos por Poncharal y col. quienes obtuvieron valores de 0.7-1.3 TPa induciendo vibraciones electromecánicas resonantes.<sup>321</sup> Se aplicó un voltaje oscilatorio de frecuencia variable y la resonancia mecánica se pudo inducir cuando la frecuencia se acercó a la frecuencia resonante.<sup>322</sup> Para un tubo con distribución estructural y de masa uniformes, la relación entre el módulo de doblado ( $E_b$ ) y la frecuencia resonante ( $\nu_i$ ) se pudo relacionar por la ecuación 2.29.

$$\nu_i = \frac{\beta_i^2}{8\pi} \frac{1}{L^2} \sqrt{\frac{(D^2 + D_1^2)E_b}{\rho}} \quad (2.29)$$

donde  $\beta$  para el primer y segundo armónico son 1.875 y 4.694 respectivamente,  $D$  y  $D_1$  son el diámetro interior y exterior respectivamente.  $L$  y  $\rho$  son la longitud y la densidad del tubo.<sup>322-324</sup> Falvo y col. observaron el doblamiento reversible en

nanotubos multipared con curvaturas de radio de 25 nm lo cual indica una flexibilidad sin precedentes.<sup>325</sup>

La primera medición directa fue hecha por Wong y col.<sup>326</sup> quienes usaron microscopía de fuerza atómica para calcular la dureza de un grupo de nanotubos multipared sujetados por un extremo, esto dio un valor promedio del módulo de Young de 1.28 TPa, también calcularon una resistencia promedio al doblamiento de 14 GPa. Salvetat y col. usaron la misma técnica para doblar un grupo de nanotubos multipared y obtuvieron valores de módulo de 810 GPa.<sup>327</sup> Yu y col. mostraron la fractura de nanotubos multipared a tensiones en el rango de 11-63 GPa lo cual permite estimar la dureza de los nanotubos en el orden de 1240 J/g.<sup>328</sup>

Las mediciones en nanotubos unipared tardaron más debido a las dificultades para manejarlos. La primera medición la hicieron Salvetat y col. usando la técnica de microscopía de fuerza atómica<sup>329</sup> quienes midieron módulos de tensión de 1 TPa para grupos de nanotubos de diámetro pequeño. Yu y col. midieron módulos en el rango de 0.32-1.47 TPa, la rotura se dio a estiramientos de 5.3 % dando durezas de 770 J/g, también observaron que la rotura de los nanotubos del perímetro del grupo ocurrió solo cuando el resto de los nanotubos se habían deslizado.<sup>330</sup> El deslizamiento entre tubos en los grupos de nanotubos representa un problema serio en las aplicaciones que involucran sus propiedades mecánicas pues los módulos de corte y resistencias de los grupos de nanotubos están muy lejos de lo que se espera para un solo nanotubo unipared. Forro y col. mostraron que nanotubos se pueden fusionar en grupos utilizando irradiación de electrones.<sup>331,332</sup> Ajustando en forma fina la radiación descubrieron que podían aumentar el módulo de doblado de grupos de nanotubos hasta 750 GPa valor cercano al valor de un solo nanotubo unipared.

## 2.5. Estado del arte

### 2.5.1. Dióxido de titanio en sensado

El dióxido de titanio nanoparticulado ha sido ampliamente usado como sensor para varios gases.<sup>15,21,22,38,46,333-363</sup> Los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  también han sido utilizados por el grupo de investigación de Grimes y col.,<sup>47,62,188</sup> quienes demostraron su gran utilidad como sensores de hidrógeno a temperatura ambiente, con respuestas de  $10^4$  y con la habilidad para auto limpiarse,<sup>333</sup> aunque fue necesario el uso de luz ultravioleta para su recuperación.

En relación al hidrógeno se han reportado varios tipos de nanomateriales de  $\text{TiO}_2$  para su sensado. Mather y col. depositaron películas gruesas de  $\text{TiO}_2$  sobre alúmina y sensaron flujos de hasta 10 % de hidrógeno, se midieron las características eléctricas

en función de la temperatura, el material resultó ser extremadamente más sensible al  $O_2$  que al  $H_2$  por lo que se dedujo que el mecanismo de sensado es principalmente por la formación de vacancias de oxígeno ionizadas.<sup>67</sup> Carney y col. encontraron que los sensores basados en mezclas de  $SnO_2$ - $TiO_2$  con grandes áreas superficiales fueron más sensibles al  $H_2$  en presencia de  $O_2$ .<sup>342</sup> Devi y col. encontraron que el  $TiO_2$  nanométrico presentó mayor sensibilidad al  $H_2$  y al  $CO$  que el  $TiO_2$  micrométrico debido al incremento en el área, además encontraron que la sensibilidad aumentó dopando el sensor con  $Nb_2O_5$  0.5%.<sup>347</sup> Gao y col. encontraron que el  $TiO_2$  nanométrico presentó mejores características en el sensado de  $H_2$  que el  $TiO_2$  micrométrico debido a la mayor área superficial.<sup>350</sup> También se ha reportado el uso de sensores basados en la modulación de barreras Schottky en dispositivos de  $Pd/TiO_2$ . Shimizu y col. encontraron que películas de titania nanoporosas formando una barrera Schottky con  $Pd$  presentaron sensibilidad al  $H_2$  a  $250^\circ C$ .<sup>358</sup> Kobayashi y col. investigaron el mecanismo de sensado de hidrógeno por diodos Schottky  $Pd/TiO_2$  y encontraron que la formación de agua adsorbida a partir del oxígeno en la interfaz  $Pd/TiO_2$  fue la reacción determinante para diodos  $Pd/TiO_2(001)$  en el rango de concentraciones de  $H_2$  de 0-3000 ppm.<sup>364</sup>

Sensores de oxígeno basados en  $TiO_2$  nanométrico incluyen materiales como  $TiO_{2-x}$ ,<sup>363</sup>  $TiO_2-Nb_2O_5$ ,<sup>346</sup>  $CeO_2-TiO_2$ ,<sup>361</sup> y  $TiO_2$  dopado con  $Ta$ ,<sup>365</sup>  $Nb$ ,<sup>356</sup>  $Cr$ <sup>356</sup> y  $Pt$ .<sup>357</sup> El  $TiO_2$  dopado con  $Pt$  mostró sensibilidad mejorada a temperaturas de operación relativamente bajas ( $350-800^\circ C$ ) y tiempos de respuesta cortos.<sup>353,357</sup> El mecanismo de sensado de oxígeno fue la presencia de interfaces  $Pt/TiO_2$  en un ambiente de barreras Schottky y vacancias en el bulto. A altas temperaturas, los dispositivos de  $TiO_2$  pueden usarse como sensores de  $O_2$  controlados termodinámicamente en un rango amplio de presiones parciales; a bajas temperaturas, los diodos Schottky  $Pt/TiO_2$  son extremadamente sensibles en la detección de oxígeno.<sup>366</sup> En sensores de  $TiO_2$  dopados con  $Ta$ , las vacancias de oxígeno producidas por fotoirradiación funcionan como sitios altamente sensitivos de oxígeno.<sup>365</sup> Sotter y col. encontraron que también el  $TiO_2$  dopado con  $Nb$  es altamente sensible al oxígeno.<sup>359</sup> En otro estudio, películas de  $TiO_2$  dopadas con  $Nb$  y  $Cr$  presentaron más sensibilidad al  $O_2$  que las películas de  $TiO_2$  sin dopar.<sup>356</sup> Películas dopadas con  $Nb^{5+}$  aumentaron su sensibilidad 65 veces comparadas con material sin dopar a temperaturas relativamente bajas.

El  $TiO_2$  nanométrico también es un material promisorio para el sensado de  $CO$ ,<sup>38,345</sup> metanol, etanol<sup>21,46,360,367</sup> y  $NO$ .<sup>368</sup> Ruiz y col. encontraron que nanopartículas de  $TiO_2$  presentan buenas características de sensado de etanol<sup>338</sup> mientras que el mismo material dopado con  $Cu$  o  $Co$  presentó selectividad ante el  $CO$ .<sup>339</sup> Por otro lado, Garzella y col. encontraron que el  $TiO_2$  dopado con  $W$  presentó mejor

sensitividad ante el etanol que el material sin dopado. La adición de Ta y Nb al  $\text{TiO}_2$  produjo estabilización de la fase cristalina anatasa (evitó la transición hacia el rutilo) al mismo tiempo que mejoró la sensitividad al  $\text{CO}$ <sup>348,349</sup> y al  $\text{NO}_2$ .<sup>348,362</sup> Comini y col. también encontraron una mejor sensitividad al etanol y al metanol de películas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con Pt y Nb.<sup>344</sup> En el sensado de  $\text{NO}_x$  utilizando una mezcla de  $\text{TiO}_2$  con Pt- $\text{WO}_3$  por Shimizu y col.,<sup>368</sup> el material presentó respuesta muy rápida y correlación lineal entre la respuesta y el logaritmo de la concentración de  $\text{NO}_x$ .

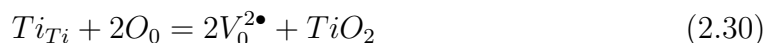
En relación a la porosidad del  $\text{TiO}_2$ , Benkstein y Semancik encontraron que partículas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  en películas delgadas preparadas en micro placas calientes en sistemas microelectromecánicos (MEMS por sus siglas en inglés) pueden ser utilizadas como sensores conductimétricos de alta sensitividad.<sup>341</sup> El espesor relativo de las películas se hizo variar usando una, dos, tres o cuatro gotas de una masa con 6 % de  $\text{TiO}_2$ . Las películas más gruesas presentaron una conductancia eléctrica base más alta y una sensitividad mayor al metanol ( $G/G_0$  (1 gota)=4.1,  $G/G_0$  (4 gotas)=7.5). Montesperelli y col. mostraron que el  $\text{TiO}_2$  nanocristalino mostró sensitividad de  $10^7$  con gran estabilidad con respecto al tiempo.<sup>369</sup>

Los estudios presentados hasta este punto corresponden a ensayos de sensores de gases principalmente con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  utilizando el principio de resistor y por mediciones de algún tipo de resistencia en el material. También se han encontrado un número menor de reportes sobre ensayos de sensado de gases aprovechando variaciones en propiedades como la immitancia y sus propiedades relacionadas (impedancia, capacitancia, admitancia, impedancia compleja) en el sensado de oxígeno,<sup>66,69,72,73,182</sup> humedad,<sup>64,65,68,370-374</sup>  $\text{H}_2$ <sup>67</sup> y  $\text{NO}_x$ ,<sup>368</sup> el monitoreo de estas propiedades se ha llevado a cabo utilizando la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Knauth y col. estudiaron por EIS las propiedades eléctricas de la anatasa nanométrica ( $d \approx 35$  nm) y las compararon con  $\text{TiO}_2$  micrométrico. Encontraron que la conductividad a altas presiones de  $\text{O}_2$  está dominada por la conductividad iónica y a bajas presiones predomina la conductividad electrónica, también encontraron que la entalpía de reducción del material nanométrico es menor que la del material micrométrico.<sup>66</sup> Zoppi y col. elaboraron películas delgadas de titania y las hornearon a diferentes temperaturas y encontraron que a mayores temperaturas la concentración de donadores era menor y que las resistencias de contacto eran mayores.<sup>182</sup> Huber y col. elaboraron películas delgadas de anatasa nanométrica con una distribución de tamaños muy estrecha y encontraron la relación de la conductividad con la presión de  $\text{O}_2$  ( $\sigma \propto P(\text{O}_2)^{-n}$ ) con el valor de  $n$  más grande que los valores típicos para materiales macrométricos.<sup>72</sup> Weibel y col. investigaron las propiedades conductivas de anatasa nanométrica y encontraron desórdenes tipo Schottky (Figura 2.26(a)) a

bajas temperaturas y alta  $P(O_2)$  y desórdenes tipo Frenkel (Figura 2.26(b)) a altas temperaturas y baja  $P(O_2)$  por lo que propusieron un mecanismo basado en consideraciones termodinámicas para explicar el cambio.<sup>73</sup> Los defectos son desórdenes en la estequiometría y se pueden escribir utilizando la nomenclatura de Kroger.<sup>375</sup>

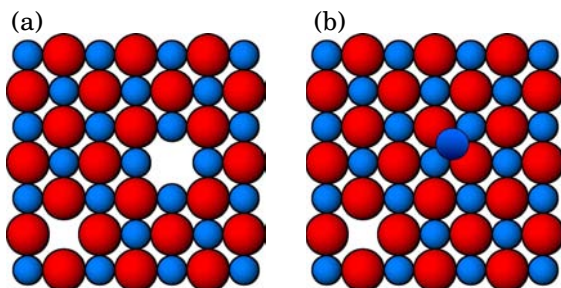
Defecto Schottky



Defecto Frenkel



Ponce y col. reportaron la respuesta de películas de  $TiO_2$  nanométrico obtenido por síntesis hidrotermal y caracterizado por EIS, el cual, presentó alta sensibilidad al oxígeno; también hicieron variar la temperatura con respecto a la respuesta en aire y observaron el incremento de la impedancia, la explicación la hicieron basándose en el modelo de losetas.<sup>69</sup>



**Figura 2.26.** Defectos cristalinos, (a) Schottky, falta de un catión y de un anión; (b) Frenkel, un catión en un sitio intersticial. Color rojo: anión, color azul: catión.

En cuanto al sensado de humedad, Nitsch y col. fueron de los primeros en aplicar la Espectroscopía de Impedancias en la evaluación de diferentes microrregiones en un material y caracterizarlas en el sensado de humedad, encontrando que los fenómenos de conducción y polarización ocurren en diferentes regiones.<sup>68</sup> Es notable el trabajo de Faia y col. quienes utilizando películas gruesas de  $TiO_2$  elaboradas por sputtering, compararon la respuesta a diferentes humedades relativas y propusieron un mecanismo de sensado como una combinación de movimientos protónicos y difusión eléctrica de iones hidronios.<sup>64</sup> Propusieron un circuito equivalente muy particular en función de la quimisorción y la fisorción de las moléculas de  $H_2O$  y varios mecanismos de transporte, también tomaron en cuenta el número de capas adsorbidas.<sup>372</sup> Este mismo grupo reportó la mezcla de  $TiO_2$  con partículas de  $WO_3$  y su uso en el sensado de humedades relativas en el rango de 0-100%.<sup>371</sup> Cosentino y col. obtuvieron un

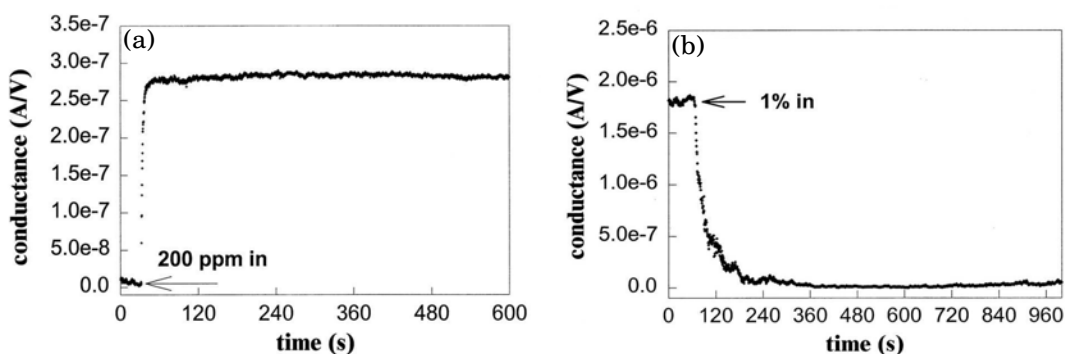
material ternario  $\text{ZrTiO}_4$  nanométrico utilizando una técnica basada en la técnica del citrato. Los materiales fueron elaborados en forma de pellets, los estudios de EIS mostraron que conforme más alta es la temperatura de sinterizado mayor es la densidad del pellet y menor la densidad de poros y por lo tanto la resistividad disminuye.<sup>370</sup> Traversa y col. elaboraron películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con potasio que presentaron sensibilidades de 8 a 9 órdenes de magnitud y fueron interpretadas en términos de mecanismos diferentes a los comúnmente aceptados para los materiales porosos.<sup>374</sup> Su y col. mezclaron  $\text{TiO}_2$  con polipirrol y obtuvieron un sensor de humedad con alta sensibilidad y coeficiente de correlación muy cercano a uno, con tiempos de respuesta y desorción del orden de 30 s.<sup>373</sup>

### 2.5.2. Nanotubos de carbono en sensado

Como ya se ha mencionado la cantidad de reportes sobre el uso de nanotubos de carbono como sensores de gases es muy grande, a pesar de que su utilización en este campo tiene relativamente poco tiempo. Las principales características que los hace buenos candidatos son gran área superficial, alta sensibilidad y rápida respuesta. Se han utilizado para el sensado de gases nobles,<sup>376-380</sup> nitrógeno,<sup>111,379-381</sup> oxígeno,<sup>111,379,380,382,383</sup> monóxido de carbono,<sup>111</sup> dióxido de carbono,<sup>379,381,384-386</sup> dióxido de nitrógeno,<sup>108,379</sup> metano,<sup>376,379,381,387-390</sup> acetileno,<sup>391</sup> acetona,<sup>392</sup> tetracloruro de carbono,<sup>393</sup> tetrafluoruro de carbono,<sup>378</sup> hexafluoruro de azufre,<sup>378</sup> metanol,<sup>394</sup> etanol,<sup>394,395</sup> alcanos y ácidos grasos,<sup>396</sup> y también se han medido las propiedades de transporte de algunos gases.<sup>397,398</sup>

El primer reporte sobre sensores de gases basados en nanotubos de carbono unipared (SWCNT) fue el de Kong y col.<sup>75</sup> quienes demostraron que pequeñas concentraciones de  $\text{NO}_2$  y de  $\text{NH}_3$  producían grandes cambios en la conductancia de los nanotubos (Figura 2.27). En la interacción con ambos adsorbatos se observó que existe una quimisorción que no permite la recuperación de la línea base. Reportes de otros grupos de investigación indicaron la posibilidad de utilizar nanotubos de carbono multipared (MWCNT) para medir concentraciones por debajo de partes por millón de  $\text{NO}_2$  (10 a 100 ppb) en aire seco alcanzando la máxima sensibilidad a  $165^\circ\text{C}$ .<sup>100,399</sup> También se observó que las propiedades de sensado dependen de la naturaleza de los defectos estructurales y de la concentración del gas.<sup>89</sup> También se ha ensayado la elaboración de películas de nanotubos para medir diferentes concentraciones de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .<sup>91,124,399</sup> Existen estudios en los que se ha utilizado principalmente la potencia termoeléctrica para detectar gases como He,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ .<sup>400</sup>

La adsorción de varios gases en nanotubos de carbono unipared (SWCNT) se



**Figura 2.27.** Cambios en la conductancia en el sensor FET de Kong y col. cuando es expuesto a: (a)  $\text{NO}_2$ ; (b)  $\text{NH}_3$ .<sup>75</sup>

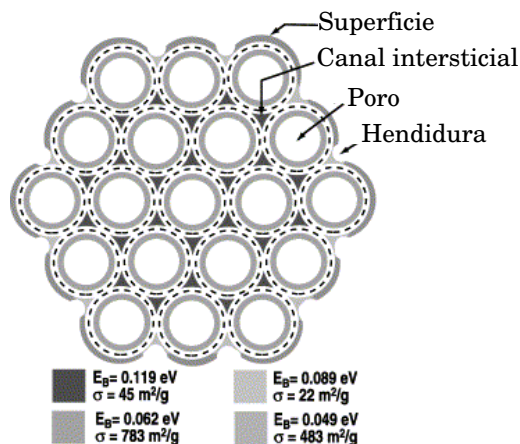
ha estudiado usando la teoría de la densidad del funcional, enfocándose en los parámetros de energía de enlace, distancia tubo-molécula y la magnitud y dirección de las transferencias electrónicas. Peng y Cho<sup>401</sup> estudiaron la adsorción de  $\text{NO}_2$  en SWCNT por este método y encontraron que la molécula de  $\text{NO}_2$  se adsorbe en un nanotubo unipared semiconductor (10,0) con una energía de adsorción de 0.3 eV y además que la molécula se desplaza por la superficie del nanotubo. El análisis de densidad electrónica indicó que la transferencia de carga se da del átomo C hacia el  $\text{NO}_2$  produciendo un dopado tipo *p* en el nanotubo.

Zhao y col.<sup>379</sup> estudiaron la adsorción de varias moléculas gaseosas ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ , Ar) en SWCNT individuales y en grupos usando cálculos de primeros principios. Para SWCNT individuales se calcularon energías de enlace, energía de adsorción y transferencia para los nanotubos (10,0), (17,0) y (5,5). Los resultados mostraron que la mayoría de las moléculas estudiadas (excepto el  $\text{NO}_2$  y el  $\text{O}_2$ ) son donadoras de carga con una pequeña transferencia de carga ( $0.01 e^-$ - $0.035 e^-$ ) y una energía de enlace pequeña ( $\leq 0.2$  eV) por lo que se puede considerar como una fisorción. Para el  $\text{NO}_2$  y el  $\text{O}_2$  se mostró que ambos son aceptores de carga con energías de adsorción y transferencias de carga considerables y los resultados fueron consistentes con los resultados experimentales.

Los grupos de nanotubos tienen cuatro tipos distintos de sitios de adsorción<sup>402, 403</sup> (Figura 2.28): 1. La superficie externa. 2. La hendidura formada entre dos tubos en la parte externa del grupo. 3. El interior de los poros de cada nanotubo. 4. El canal intersticial entre tubos adyacentes dentro del grupo. La adsorción de gas en estos sitios es determinada por la energía de enlace así como por la disponibilidad de los sitios. Algunos de estos sitios podrían no estar disponibles debido a las dimensiones



del lugar con respecto a las del adsorbato, y el interior del poro solo es accesible cuando el nanotubo está abierto en algún punto.<sup>400</sup>



**Figura 2.28.** Estructura de un grupo de nanotubos mostrando los sitios disponibles para la adsorción de gases. La línea punteada indica el esqueleto de los nanotubos. Se muestran las energías de enlace ( $E_B$ ) y la contribución de área superficial ( $\sigma$ ) para la adsorción de  $\text{H}_2$  en los diferentes sitios.<sup>379</sup>

Williams y Eklund<sup>402</sup> calcularon la energía de enlace ( $E_B$ ) y la contribución de área superficial ( $\sigma$ ) de estos sitios para la adsorción del hidrógeno, los valores de las energías de enlace mostraron el siguiente orden:

$$E_B (\text{canal intersticial}) > E_B (\text{hendidura}) > E_B (\text{poros}) > E_B (\text{superficie})$$

Los poros y la superficie mostraron tener la mayor área específica. Zhao y col.<sup>379</sup> también calcularon la distancia nanotubo-molécula, la energía de adsorción y la transferencia de carga de  $\text{H}_2$  adsorbido en estos sitios (Tabla 2.5).

Las propiedades electrónicas de los nanotubos unipared son determinadas por su quiralidad y diámetro,<sup>404</sup> sin embargo son muy sensibles a la composición química del ambiente, especialmente a la presencia de oxígeno. Collins y col.<sup>76</sup> midieron la resistencia eléctrica, potencia termoeléctrica (TEP por sus siglas en inglés) y la densidad local de estados, y los resultados mostraron que estos parámetros se pueden ajustar reversiblemente por la exposición a pequeñas cantidades de oxígeno. Los nanotubos semiconductores aislados pueden presentar carácter metálico al exponerse al oxígeno en condiciones atmosféricas normales. Sumanesekera y col.<sup>405</sup> demostraron experimentalmente que en la degasificación de una muestra de SWNTs en vacío de aire a

**Tabla 2.5.** Datos de adsorción del H<sub>2</sub> en los diferentes sitios del grupo de nanotubos unipared. Distancia tubo-molécula ( $d$ ), energía de adsorción ( $E_a$ ) y transferencia de carga ( $Q$ ) de la molécula de H<sub>2</sub> en diferentes sitios de adsorción de un grupo de nanotubos unipared (10,10).<sup>379</sup>

Sitio	$d(\text{Å})$	$E_a(\text{meV})$	$Q(\text{e})$
Superficie	3.01	94	0.014
Poros	2.83	111	0.012
Hendidura	3.33	114	0.026
Canal intersticial	3.33	174	0.035

500 K, el valor de la TEP disminuyó lentamente desde  $+54\mu\text{V/K}$ , cambió signo y finalmente alcanzó un valor constante de  $-44\mu\text{V/K}$ . También mostraron que la TEP y la resistencia de CNT desgasificados pueden ser muy sensibles a gases inertes que difícilmente participan en transferencias de carga (N<sub>2</sub> y He). Sin transferencia de carga se piensa que los cambios en resistencia se deben a cambios en los tiempos de vida de los portadores libres, esto es, a la movilidad de los mismos. Estos cambios pueden ser provocados por la dispersión de portadores debida a efectos dinámicos asociados con gas adsorbido momentáneamente o a fonones no térmicos localizados generados por colisiones de las moléculas gaseosas con la pared del tubo.

Estudios de resonancia magnética nuclear mostraron que la velocidad de relajación de la red de spines de todos los nanotubos se incrementó después de su exposición al oxígeno.<sup>406</sup> Jhi y col. estudiaron teóricamente las propiedades magnéticas y electrónicas de nanotubos oxidados,<sup>382</sup> sus resultados mostraron el potencial de los nanotubos como sensores de gases, sin embargo, también indicaron que muchas de las propiedades electrónicas de los nanotubos recién preparados se deben al dopado de oxígeno más que a las propiedades intrínsecas de los nanotubos.<sup>76, 405</sup>

La TEP también indica si algún gas se adsorbe o se quimisorbe en los nanotubos de carbono. Para este propósito se desarrolló la ecuación 2.32:

$$S_T = S_{T,0} + \frac{\rho_a}{\rho_0}(S_{T,a} - S_{T,0}) \quad (2.32)$$

donde  $S_{T,0}$  y  $S_{T,a}$  son las contribuciones a la TEP a causa de la resistividad base  $\rho_0$  y la resistividad asociada con el gas adsorbido  $\rho_a$ . Esta ecuación conocida como Nordheim-Gorter (N-G)<sup>407</sup> permite conocer si un gas se fisorbe o se quimisorbe dependiendo si la gráfica resultante es una recta o una curva respectivamente.

También se ha estudiado el efecto de otras moléculas como alcoholes y vapor de agua<sup>408</sup> en las propiedades eléctricas de los SWCNT. Se han observado fuertes efectos en la TEP y en la resistividad de CNT expuestos a metanol, etanol, isopropanol y

butanol. Las gráficas N-G indican que estas moléculas se fisisorben en las paredes de los CNT, sin embargo, con el agua no se observan cambios en la TEP aunque afecta la resistividad.

Con el objetivo de aumentar la sensibilidad de los nanotubos a determinados gases se han hecho algunas funcionalizaciones sustitucionales. Peng y col.<sup>409</sup> propusieron el diseño de un nuevo tipo de sensor de CNT modificado por el dopado sustitucional con átomos de boro o nitrógeno para obtener nanotubos  $B_xC_yN_z$ . Para investigar la validación de esta idea se hicieron simulaciones utilizando el paquete VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) usando la teoría del funcional de la densidad y la aproximación de la densidad local. Con estas consideraciones se simuló la interacción  $B_xC_yN_z$ -agua y se mostró que el material dopado presenta un aumento en la reactividad química y en la sensibilidad al agua debido a interacciones más fuertes y a una mayor transferencia de carga. Los autores concluyeron que moléculas de CO y H<sub>2</sub>O experimentan quimisorción en nanotubos  $B_xC_y$  mientras que solo experimentan fisisorción en materiales  $C_yN_z$ . Estos estudio teóricos se validaron experimentalmente,<sup>410-412</sup> demostrando que es posible ampliar el rango de vapores/gases detectables manipulando la composición química de los nanotubos. Tratando de comprobar los estudios teóricos de Peng Villalpando-Paez y col. reportaron que nanotubos de carbono dopados con nitrógeno presentan rápida respuesta al amoniaco y alcanzan un estado de saturación en 2-3 segundos.<sup>412</sup>

### 2.5.2.1. Arquitecturas más comunes en sensores de gases de CNT

**2.5.2.1.1. Transistores de efecto de campo como sensor de gas de nanotubos de carbono.** Como se ha mencionado anteriormente, los nanotubos pueden ser semiconductores o metálicos. Si dos contactos son conectados a las terminaciones de un nanotubo unipared se forma el sistema metal/SWCNT/metall el cual presentará normalmente características tipo *p*, por lo tanto la variación en la resistencia puede ser detectada con transistores de efecto de campo (FET, field effect transistors).<sup>75, 96, 124, 413</sup>

Someya y col.<sup>96</sup> caracterizaron la influencia de adsorción de alcoholes en la resistencia de SWCNT usando FET, las mediciones fueron hechas en un ambiente de nitrógeno seco introduciendo determinadas concentraciones de vapor de alcoholes a temperatura ambiente. Para vapores de metanol, butanol terciario, propanol, 2-propanol y etanol, los tiempos de respuesta fueron de 5-15 min y la reducción de la corriente estuvo en el rango de 50 %-90 %. Se observaron tiempos de recuperación muy cortos y buena reproducibilidad en la respuesta si se retiraba momentáneamente el voltaje en la compuerta antes del próximo ciclo.

Comparados con los nanotubos unipared, el mecanismo de respuesta de los nanotubos de carbono multipared es más complicado debido a la estructura de múltiples capas. Estos materiales también pueden presentar alta sensibilidad a algunos gases.<sup>124,414</sup> Huang y col.<sup>415</sup> sintetizaron MWCNT por depósito químico en fase vapor (CVD) y probaron su sensibilidad al  $N_2$  en la arquitectura FET, observándose un incremento en la resistencia, lo cual se explicó por un comportamiento de donador de electrones del  $N_2$  y la consiguiente disminución de la concentración de huecos en los CNT. El sensor mostró respuesta relativamente rápida y la resistencia regresó a su valor inicial en vacío, lo cual indica que las moléculas de  $N_2$  son fisisorbidas en los CNT. También se investigó el efecto del voltaje en la compuerta, voltajes positivos aumentaron el valor de la resistencia y viceversa. La razón del incremento de resistencia es que los electrones inducidos por el voltaje positivo en la compuerta neutralizan los huecos de los CNT, y cuando se aplica un voltaje negativo los electrones son atraídos a la compuerta dejando libres a los huecos para conducir.

**2.5.2.1.2. Sensores basados en resistores de dos terminales.** Los cambios en resistencia de sensores de CNTs también se pueden detectar en arquitecturas de resistores de dos terminales aplicando voltaje directo. Para este tipo de arquitecturas normalmente se utilizan electrodos interdigitados para tener áreas de sensado mayores y suficiente contacto entre los electrodos y los nanotubos.<sup>118,416</sup> Valentini y col.<sup>399</sup> diseñaron un resistor interdigitado para la detección de varios gases:  $NO_2$ , CO,  $NH_3$ ,  $H_2O$  y  $C_2H_5OH$ . El  $NO_2$  disminuyó la resistencia; el  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $C_6H_6$  y el etanol la incrementaron y el CO no produjo ningún cambio. Li y col.<sup>90</sup> desarrollaron un sensor similar para detectar  $NO_2$ , cambios en la conductancia mostraron una resistencia lineal a la concentración del gas hasta un límite inferior de 4 partes por billón (ppb). El tiempo de recuperación fue de aproximadamente 10 h pero se acortó por la utilización de luz ultravioleta. El sensor también presentó sensibilidad a vapores orgánicos como el benceno, acetona y nitrotolueno.

Wong y col.<sup>95</sup> construyeron un sensor de gas microelectrónico con MWCNTs utilizando la estructura Pd/CNTs/ $n^+$ -Si para la detección de  $H_2$ . El sensor fue elaborado en un sustrato de silicio tipo  $n$ , los MWCNTs fueron crecidos sobre el sustrato, posteriormente se hornearon para mejorar su adhesividad al sustrato y después se evaporó una pequeña capa de Pd en la superficie de los CNT para utilizarlo como material compuerta. El dispositivo mostró características I-V de diodo Schottky a temperatura ambiente con cambios instantáneos en la corriente (reducción) cuando se expuso a un flujo de hidrógeno lo cual se atribuyó a un aumento de la barrera de potencial en la interfaz Pd/CNT al adsorberse el  $H_2$ .

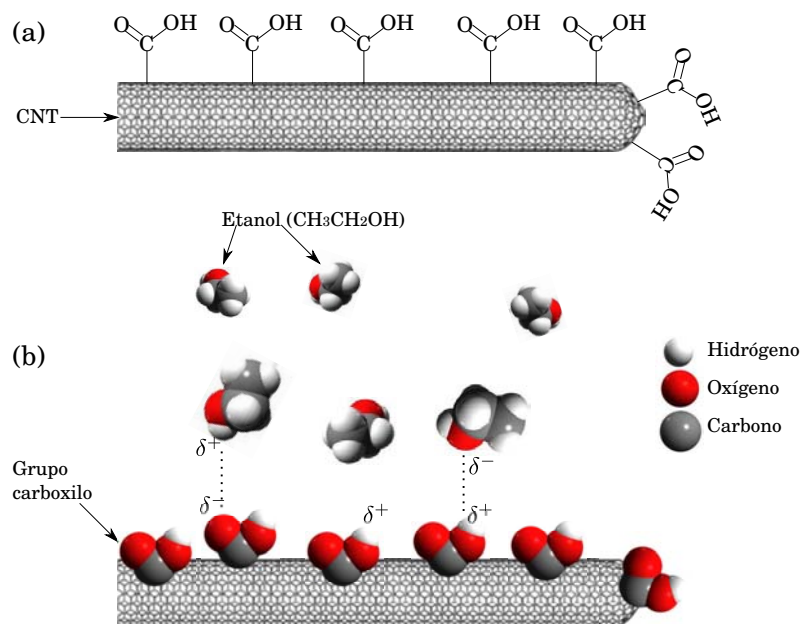
### 2.5.2.2. Sensores basados en nanotubos funcionalizados y en composites de nanotubos de carbono con $\text{TiO}_2$

La funcionalización de los nanotubos abre la puerta a nuevas posibilidades para la aplicación de nanotubos en diferentes campos.<sup>252,417,418</sup> La sensibilidad electrónica de los nanotubos a varios gases es altamente limitada por la energía de enlace y la transferencia de carga. Sin y col.<sup>419</sup> mostraron cambios en resistencia de MWCNT funcionalizados en el sensado de vapores de alcohol con un consumo de potencia extremadamente bajo. Para la fabricación del sensor, los MWCNTs fueron oxidados en soluciones ácidas, para insertar grupos funcionales en las paredes y en las terminaciones de los nanotubos como se muestra en la Figura 2.29. Se ha observado que con los grupos polares COOH adheridos a la superficie de los nanotubos (Figura 2.29(a)), los CNT tienen más sensibilidad hacia los alcoholes debido a las interacciones dipolo-dipolo (principalmente puente de hidrógeno) entre el COOH y las moléculas orgánicas. El sensor mostró comportamiento lineal en la respuesta a vapores de alcohol en concentraciones de 1 a 21 ppm, y selectividad al vapor de agua y al alcohol. Comparados con CNT sin tratamiento, se incrementó la sensibilidad de 0.9 % a 9.6 %.

La respuesta al hidrógeno de CNT sin ningún tipo de tratamiento es débil debido a la pequeña energía de enlace.<sup>420</sup> Cuando se utilizan nanotubos funcionalizados con Pt o Pd que actúan como catalizadores para la adsorción de  $\text{H}_2$  los CNT se vuelven muy sensibles.<sup>85,421</sup> El mecanismo propuesto es la disociación del  $\text{H}_2$  en el metal catalítico que origina la disminución de su función de trabajo y por ende la transferencia electrónica del metal a los MWCNT.<sup>422-424</sup>

Hay varias formas de funcionalizar los nanotubos con Pt o Pd. Kumar y col.<sup>425</sup> dispersaron nanopartículas de Pt en MWCNT utilizando tratamientos en varias soluciones químicas. Suehiro y col. desarrollaron dos métodos,<sup>426</sup> en el primero, los SWCNT fueron atrapados por electroforesis en un microelectrodo de Pd formándose de esta forma la interfaz CNT/Pd, en el segundo, se utilizaron microelectrodos de cromo para retener al mismo tiempo SWCNT y nanopartículas de Pd. Ambos tipos de sensores respondieron al hidrógeno mientras que el sensor que contenía solo CNT no presentó respuesta.

En relación a la elaboración de composites de nanotubos de carbono con óxidos metálicos, en particular con  $\text{TiO}_2$ , los reportes tratan principalmente sobre los métodos de síntesis y caracterización y las aplicaciones que se les han dado han sido en almacenamiento de hidrógeno y fotocatalisis.<sup>129, 131, 132, 134, 135, 141-143, 145, 147</sup> Con respecto al sensado de gases en nuestro grupo hemos reportado el comportamiento eléctrico de materiales compuestos de CNT con  $\text{TiO}_2$  elaborados a partir de soluciones sol gel de  $\text{TiO}_2$  conteniendo CNT, las cuales fueron obligadas a precipitar, se



**Figura 2.29.** Efecto de la funcionalización en el sensor: (a) diagrama de CNT funcionalizados con grupos COOH adheridos a la pared del nanotubo; (b) mecanismo propuesto para la detección de alcohol usando nanotubos funcionalizados. Los grupos COOH tienden a formar puentes de hidrógeno con el etanol.<sup>419</sup>

recolectaron los polvos y se utilizaron para la elaboración de películas por serigrafía. Los materiales elaborados fueron utilizados en el sensado a temperatura ambiente de acetona y amoníaco,<sup>163</sup> también se reportaron resultados de estudios abinitio sobre las interacciones acetona-TiO<sub>2</sub>-MWCNT.<sup>164</sup>

En otros grupos de investigación, Espinoza y col.,<sup>161</sup> reportaron el uso de composites de CNT-óxidos metálicos (SnO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> comerciales y TiO<sub>2</sub> elaborado por sol gel) en el sensado de NO<sub>2</sub> y CO a temperatura ambiente y a 150°C. La respuesta fue mejor en los composites con SnO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> que con los óxidos puros, pero en el caso del composite con TiO<sub>2</sub> no presentó respuesta. Duy y col.<sup>137</sup> reportaron el uso de un compuesto de SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-MWCNT con muy alta sensibilidad en el sensado en partes por millón de etanol, la mejor sensibilidad se observó a 380°C (Figura 2.30(a)) y los valores de resistencias en aire fueron de  $\approx 10^8 \Omega$ . Hieu y col.<sup>139</sup> reportaron la elaboración de composites SWCNT-TiO<sub>2</sub>, donde el TiO<sub>2</sub> estaba previamente dopado con Nb y Pt, en el sensado de etanol a 380°C con velocidades de adsorción y de desorción de unos cuantos segundos (Figura 2.30(b)), la resistencia en aire también fue de  $\approx 10^8 \Omega$ . Ueda y col.<sup>130</sup> reportaron el uso del composite TiO<sub>2</sub>-SWCNT sensando NO<sub>x</sub> y operando a temperatura ambiente, a pesar de que utilizaron luz ultravioleta para apoyar a la desorción y de que utilizaron concentraciones muy bajas de NO<sub>x</sub> ( $\leq 1$  ppm) se presentó la quimisorción típica de la combinación CNT-NO<sub>x</sub> (Figura 2.30(c)).

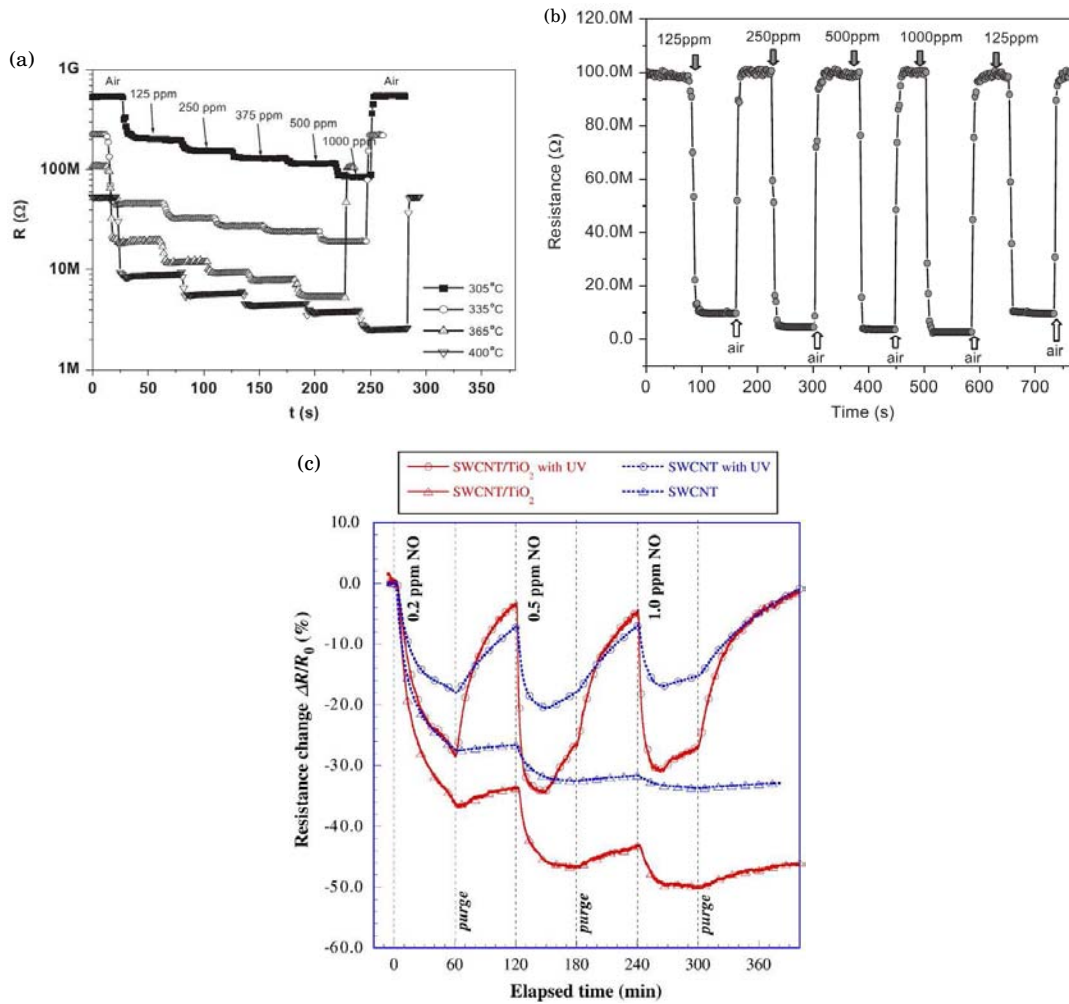
Con esta revisión acerca del estado del arte del tema se puede apreciar que en el desarrollo de la investigación acerca del sensado de gases con dióxido de titanio y nanotubos de carbono por separado se han logrado avances importantes. También se deduce que persisten varios problemas técnicos y que es necesario atender:

**Consumo de energía.** La baja concentración de portadores de carga de los óxidos metálicos hace necesaria la utilización de calor para obtener el máximo de respuesta en sensores de este tipo.

**Estabilidad.** La aplicación de calor a sensores basados en óxidos metálicos a la larga disminuye el rendimiento de estos dispositivos y provoca tensiones térmicas que afectan la estructura del sensor.

**Quimisorción.** El problema persistente de la quimisorción de adsorbatos como el NO<sub>2</sub> y el NH<sub>3</sub> en los nanotubos de carbono hace necesaria la investigación para superar estos problemas.

**Costo.** Aunque ya hay estudios que pronostican que en un futuro cercano habrá una disminución considerable en el precio de los nanotubos de carbono, el precio



**Figura 2.30.** Respuesta de composites de TiO<sub>2</sub> con CNT: (a) respuesta al etanol del composito SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SWCNT;<sup>137</sup> (b) sensado de etanol a 380°C con un composito de TiO<sub>2</sub>-SWCNT dopado con Nb y Pt;<sup>139</sup> (c) respuesta de SWCNT y del composito SWCNT-TiO<sub>2</sub> a NO a temperatura ambiente y desorción apoyada con radiación ultravioleta.<sup>130</sup>



actual de los nanotubos adecuados para el sensado de gases (diámetro pequeño  $\leq 10$  nm) es de  $\approx 350$  dólares por gramo para los SWCNT y de  $\approx 100$  dólares por gramo para los MWCNT.

**Dispersión y mezclado.** La alta hidrofobicidad de los nanotubos dificulta mucho su interacción con otros materiales y por lo tanto su inclusión en diferentes matrices.

**Diferentes arquitecturas.** El mercado de sensores actualmente está dominado por los sensores de arquitectura de resistor, es necesaria la diversificación a otros tipos de principios de sensado y/o plataformas.

**Diseño.** Un buen sensor debe ser robusto en todos los sentidos con frecuencia se observan problemas como desprendimientos de materiales sensitivos, envenenamiento, daños estructurales, etc.

El enfoque de este trabajo de tesis aborda estos puntos y propone avances en estos aspectos.

# Capítulo 3

## Metodología

Existe una gran variedad de técnicas para la elaboración de óxidos metálicos en forma de películas delgadas, polvos y cristales. La técnica que se utilizó en este trabajo para la elaboración de películas compactas y bien adheridas de  $\text{TiO}_2$  fue la técnica de sol gel. Los precursores utilizados en esta técnica se dividen en alcohóxidos y no alcohóxidos, y con el control de los parámetros de la síntesis es posible obtener materiales con diferentes propiedades. También es posible la introducción de diferentes metales para la obtención de materiales con alguna característica específica, como mejoramiento de la conductividad, mejor actividad catalítica, etc.

### 3.1. Técnica Sol Gel

Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña (1-100 nm<sup>427,428</sup>) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance como las atracciones Van der Waals y las cargas superficiales. La inercia de la fase dispersa es tan pequeña que presenta *movimiento Browniano*, un movimiento aleatorio impulsado por el momentum provocado por colisiones con moléculas del medio en que se encuentran disueltas las partículas. Un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un *aerosol* es una suspensión coloidal de partículas en un gas (la suspensión podría llamarse *neblina* si las partículas son líquidas y *humo* si son sólidas) y una *emulsión* es una suspensión de gotas de líquido en otro líquido. Todos estos tipos de coloides pueden ser usados para generar polímeros a partir de los cuales se pueden elaborar materiales cerámicos. En el proceso de sol gel los precursores para la preparación de coloides consisten en elementos metálicos o metaloides rodeados por varios ligandos (apéndices que no incluyen otro átomo metálico o metaloide). Como ejemplo, los precursores

más comunes para el óxido de aluminio incluyen sales inorgánicas como el  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y compuestos con ligandos orgánicos como  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ , este último es ejemplo de un *alcohóxido*, que son los precursores más usados en la técnica de sol gel. Un grupo alcoxy es un ligando formado por la remoción de un protón del hidroxilo de un alcohol, como el grupo *metoxy* ( $\bullet\text{OCH}$ ) o el grupo *etoxy* ( $\bullet\text{OC}_2\text{H}_5$ ).

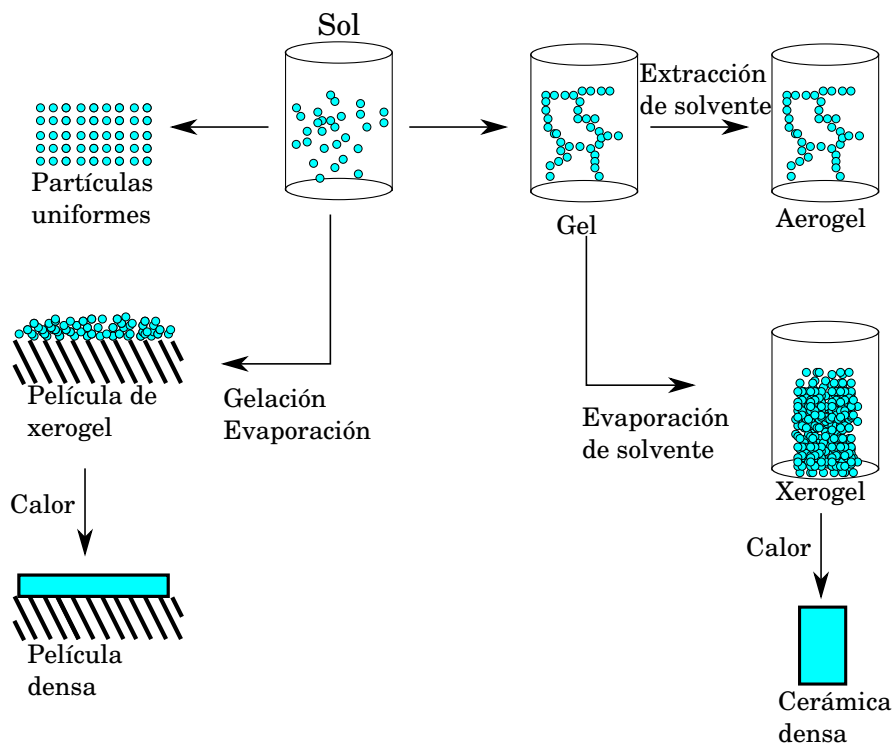


Figura 3.1. Resumen del proceso sol gel.

Los alcohóxidos metálicos son precursores muy populares porque reaccionan directamente con el agua como se muestra en la reacción 3.1

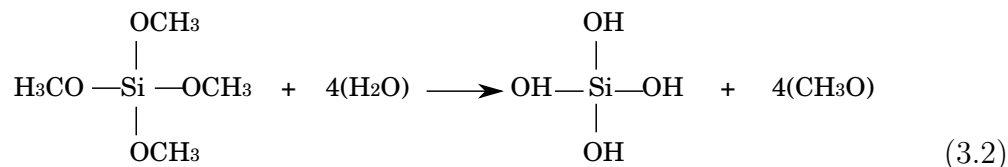


La reacción se llama *hidrólisis*, porque un ión hidroxilo se une al átomo metálico. La  $R$  representa un protón u otro ligando (si  $R$  es un alquilo entonces el  $\bullet\text{OR}$  es un grupo alcoxy y el  $\text{ROH}$  es un alcohol).

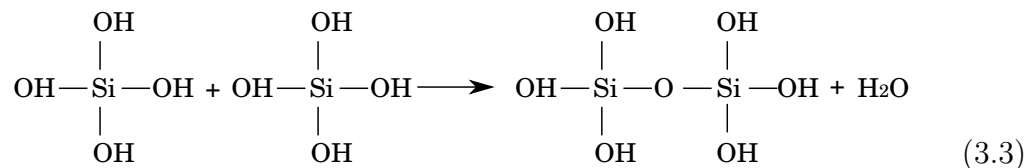
### 3.1.1. Proceso Sol Gel

El proceso de elaboración por sol gel de materiales se puede resumir en 7 pasos los cuales se describen a continuación utilizando como ejemplo el tetraetóxido de silicio (TEOS)<sup>429</sup>.

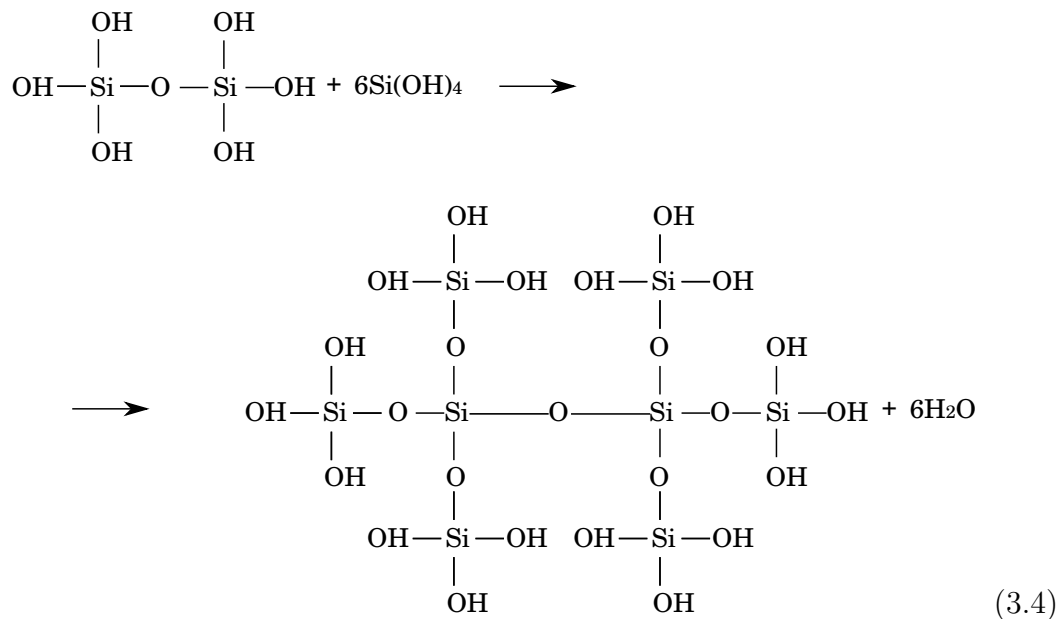
1. **Mezclado.** Un precursor alcohólico como el  $\text{Si}(\text{OR})_4$  es hidrolizado por su mezcla con agua.



el tetraedro hidratado interacciona en una reacción de condensación formando enlaces  $\text{Si-O-Si}$ .



la unión de tetraedros adicionales  $\text{Si-OH}$  ocurre como una reacción de poli-condensación y eventualmente resulta en una red de  $\text{SiO}_2$ . El agua y el alcohol expulsados de la reacción permanecen entre la red polimérica.



La hidrólisis y la policondensación se inician en numerosos sitios conforme el  $\text{Si}(\text{OR})_4$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  se mezclan. Cuando existen varios enlaces *Si-O-Si* en la región los polímeros responden cooperativamente como partículas coloidales (submicrométricas) también llamadas *soles*.

2. **Vaciado.** Debido a que el sol es un líquido de baja viscosidad se puede vaciar en un molde el cual debe seleccionarse o prepararse para evitar la adhesión del gel.
3. **Gelación.** Con el tiempo las partículas coloidales se unen para formar una red tridimensional las propiedades características del gel dependen del tamaño de partículas y el grado de uniones anterior a la gelación. En la gelación la viscosidad se incrementa rápidamente y se forma un objeto sólido con la forma del molde y con un control apropiado de la viscosidad del sol se pueden hacer fibras jalando conforme la gelación ocurre.
4. **Envejecimiento.** El envejecimiento de un gel también llamado *sinéresis* involucra mantener el objeto vaciado por un periodo de tiempo de horas a días completamente sumergido en líquido. Durante el envejecimiento la policondensación continúa así como la reprecipitación de la red del gel, lo cual incrementa el espesor de las uniones entre partículas y disminuye la porosidad. La resistencia del gel se incrementa con el envejecimiento por lo tanto puede presentar más resistencia a la fractura durante el secado.
5. **Secado.** Durante el secado el líquido es removido de la red de poros interconectados. Durante esta etapa se puede desarrollar una fuerte tensión capilar si los poros tienen diámetros menores a 20 nm. Esta tensión puede provocar que el gel se rompa a menos que el secado se lleve a cabo disminuyendo la energía superficial del líquido por la adición de surfactantes o por la eliminación de los poros más pequeños, por evaporación hipercrítica que evita la interfaz sólido-líquida, o por la obtención de poros monodispersos controlando las velocidades de hidrólisis y condensación. Después del secado hipercrítico, el aerogel tiene muy baja densidad y puede desempeñar muy bien las funciones de aislante térmico.<sup>430</sup>
6. **Deshidratación o estabilización química.** La remoción del silanol de la superficie (Si-OH) de la red de poros resulta en un sólido químicamente estable ultraporoso. La sílica gel hecha de esta forma es ópticamente transparente, con porosidad interconectada y tiene suficiente fuerza para ser utilizada como

componente único cuando se impregna con polímeros ópticamente activos como los tintas, polímeros no lineales, fluors, etc.<sup>431,432</sup>

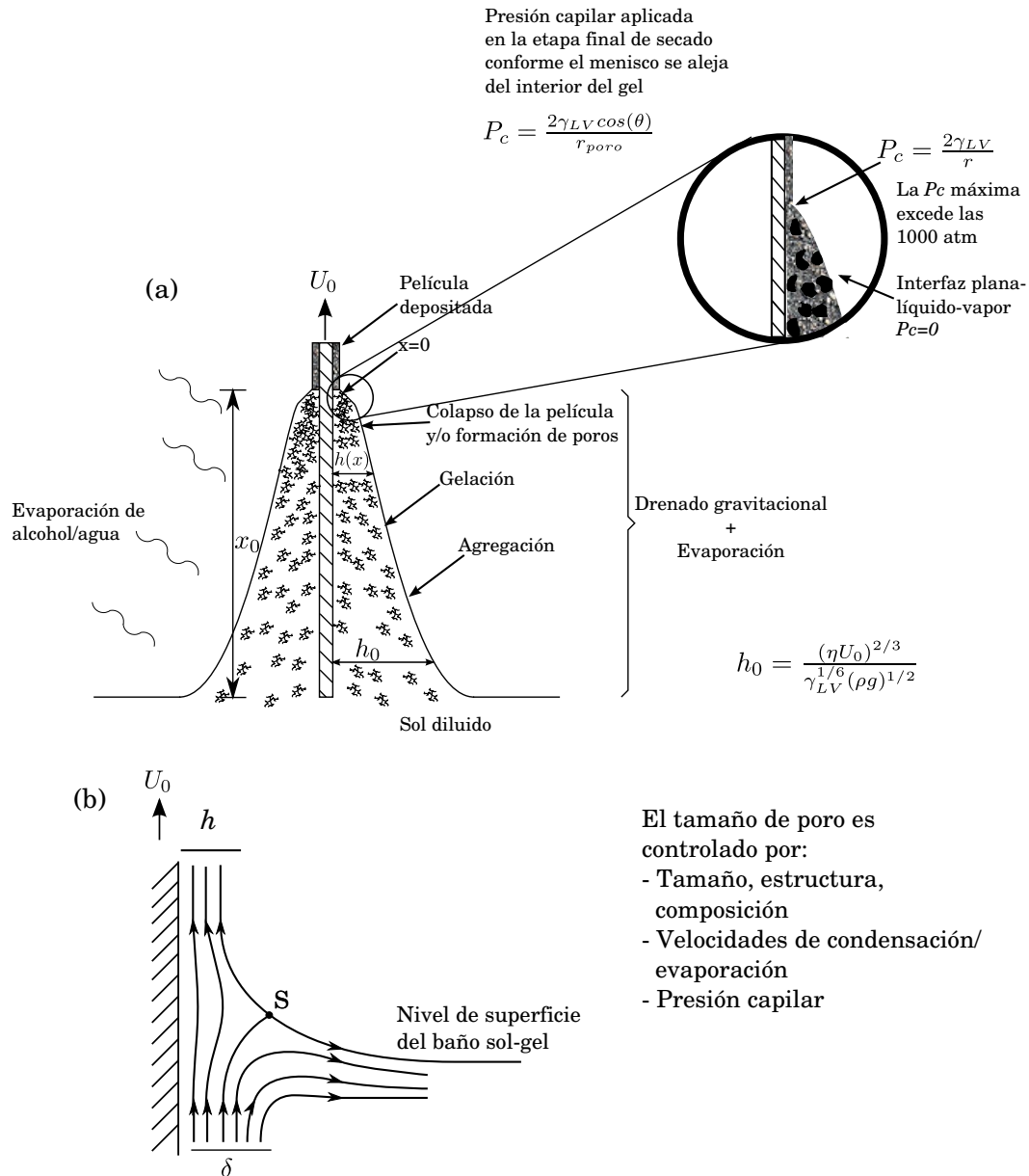
7. **Densificación.** Al calentar el gel poroso a alta temperatura se produce la densificación del mismo. Los poros son eliminados y la densidad es como la del cuarzo o de la sílica fundidos. La temperatura de densificación depende de las dimensiones del poro, la conectividad de los mismos y el área superficial. La temperatura de densificación de algunos geles es de 1000°C,<sup>433</sup> mientras que otros necesitan temperaturas de 1500-1700°C.<sup>434,435</sup> La habilidad para producir materiales ópticos con valores cercanos a los límites teóricos de transmisión, bajos coeficientes de expansión térmica, así como gran homogeneidad, representan avances mayores en la producción de monolitos.<sup>431,432</sup>

### 3.1.1.1. Dip coating

Las películas delgadas formadas por inmersión (*dip coating*) son la aplicación comercial más antigua de la tecnología sol gel. La primera patente basada en este procesos fue obtenida por Fenaer Glaswerk Schott & Gen en 1939 para películas de sílica. En la actualidad los recubrimientos sol gel se utilizan para aplicaciones como recubrimientos protectores, capas pasivadoras, ferroeléctricos, sensores y membranas. El proceso de formación del recubrimiento sirve como liga entre la estructura de una solución de sol y la microestructura de la película depositada. Los requisitos necesarios para formar un recubrimiento a partir de una solución de sol son que la fase condensada permanezca dispersa en el fluido, que no se haya presentado todavía la gelación macroscópica y que el sol esté lo suficientemente diluido de tal forma que después del depósito no se rebase el espesor crítico de fractura. En principio, todos los tipos de soles podrían ser usados para dip coating a pesar de que las diferencias en la fase condensada conducen a diferencias en la estructura de las películas.

En la técnica de dip coating el sustrato es introducido y extraído verticalmente del baño que contiene el sol a una velocidad constante  $U_0$ . El sustrato entra al líquido y lo divide en dos regresando la capa externa al interior del baño. Debido a que el solvente se está evaporando y drenando, la película adquiere una forma de cuña que termina en una línea muy bien definida ( $x = 0$  en la Figura 3.2(a)). Dentro de la película que se adelgaza con la altura, las especies inorgánicas son concentradas progresivamente por evaporación, produciéndose la agregación, gelación y secado final para formar un gel seco o *xerogel*.

Cuando la velocidad del sustrato  $\nu$  y la viscosidad del líquido  $\eta$  son bajas, como es normalmente en el caso de esta técnica, el espesor arrastrado  $h_0$  es el que balancea la fuerza de la viscosidad ( $\propto (\eta U_0)/h$ ), la fuerza de gravedad ( $\rho gh$ ) y la



**Figura 3.2.** Esquema del proceso estacionario de dip-coating: (a) etapas secuenciales del desarrollo estructural que resultan del drenado acompañado por la evaporación de solventes y las posteriores reacciones de condensación,  $U_0$  es la velocidad de extracción,  $h(x)$  es el espesor de la película en la posición  $x$  medida a partir de la línea de secado  $x_0$ ,  $h_0$  es el espesor de la película justo arriba del punto de estancamiento  $S$ ,  $\eta$  es la viscosidad del líquido,  $\rho$  es la densidad del líquido,  $P_c$  es la presión capilar,  $\gamma_{LV}$  es la tensión superficial y  $\theta$  es el ángulo de contacto; (b) detalle de los patrones de flujo durante la extracción,  $\delta$  es la capa límite y  $h$  es el espesor de la película de fluido.<sup>436</sup>

tensión superficial líquido-vapor  $\gamma_{LV}$ , de acuerdo a la relación derivada por Landau y Levich<sup>437</sup> y presentada en la ecuación 3.5.

$$h_0 = \frac{0.94\eta U_0^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6}(\rho g)^{1/2}} \quad (3.5)$$

donde  $\rho$  es la densidad del líquido y  $g$  es la aceleración de la gravedad. Brinker y col. explican con detalle aspectos de esta técnica, como el efecto de la fase condensada, la tensión de secado y los parámetros que permiten controlar la formación de la microestructura.<sup>428,436</sup>

## 3.2. Elaboración de materiales

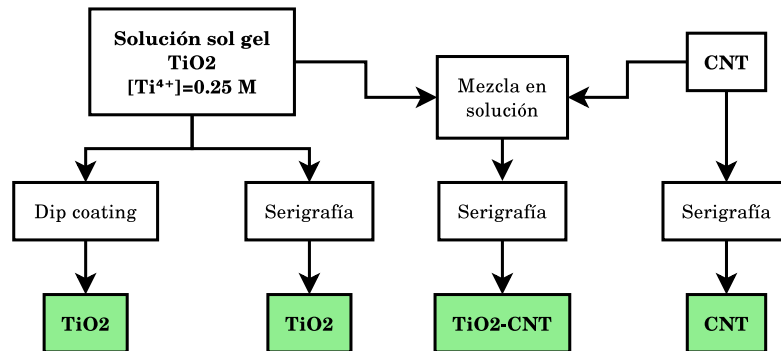
En esta sección se describe como evolucionó la elaboración de materiales en el transcurso de este trabajo de tesis, desde películas de un solo material elaboradas por serigrafía, hasta películas compuestas multicapa de  $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{TiO}_2$  elaboradas por una combinación de las técnicas dip coating ( $\text{TiO}_2$ ) y spray con aerógrafo (CNT), pasando por las películas compuestas  $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{TiO}_2$  con  $\text{TiO}_2$  elaborado por dip coating y la película de CNT elaborada por goteo. También se presentan los diferentes tratamientos químicos utilizados en la preparación de los CNT para su posterior utilización en películas compuestas.

El desarrollo de la elaboración y caracterización de materiales se puede dividir en dos etapas presentadas en los esquemas de las Figuras 3.3 y 3.4. La primera etapa (Figura 3.3) comprende algunos de los métodos desarrollados en la tesis de Maestría que constituyeron la base del trabajo de Doctorado, esta etapa consiste en la elaboración de películas gruesas ( $\approx 2 \mu$ ) y porosas por serigrafía y su aplicación en el sensado de amoníaco, así como la elaboración de películas delgadas ( $\approx 300 \text{ nm}$ ) y compactas de  $\text{TiO}_2$  por dip coating, técnica que se utilizó posteriormente en todo el proyecto de investigación para la elaboración de sistemas más complejos.

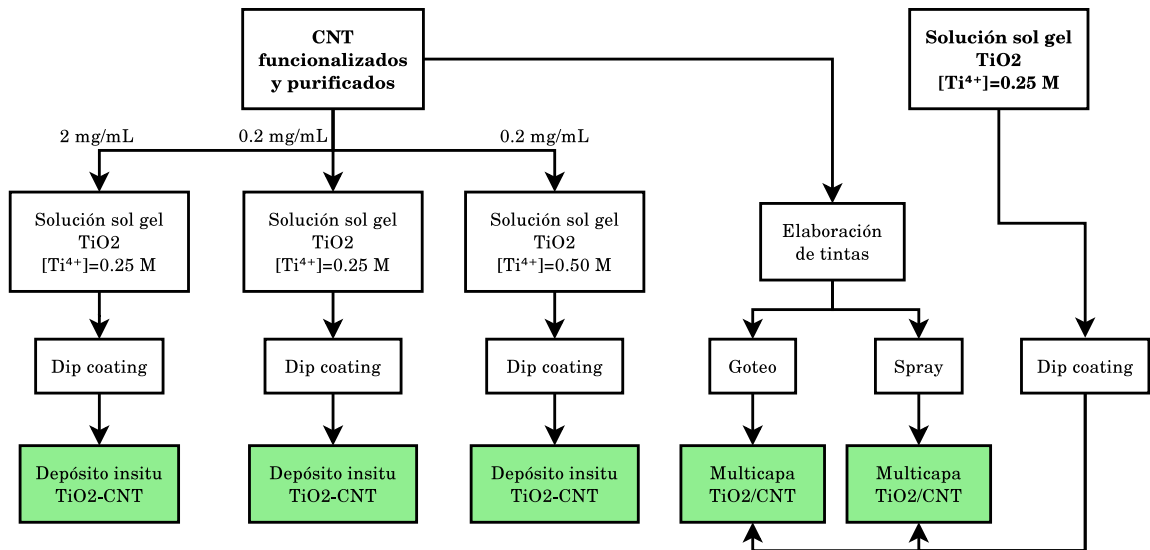
En la segunda etapa (Figura 3.4) se desarrollaron composites  $\text{TiO}_2$ -CNT de forma *in situ* por medio de la introducción de CNT en soluciones sol gel. Los parámetros que se variaron en esta parte de la investigación fue la concentración de CNT, la cual se redujo de 2 mg/ml a 0.2 mg/ml, también se varió la concentración del ion  $\text{Ti}^{4+}$  en las soluciones sol gel. Además se desarrollaron sistemas multicapas, siendo los más representativos los sistemas  $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{TiO}_2$ , con el  $\text{TiO}_2$  depositado por dip coating y los CNT depositados por goteo ó por spray con aerógrafo.

El orden cronológico de las diferentes técnicas empleadas se presenta en la Figura 3.5. Se empezó con técnicas desarrolladas en trabajos anteriores,<sup>162</sup> esto es, con la



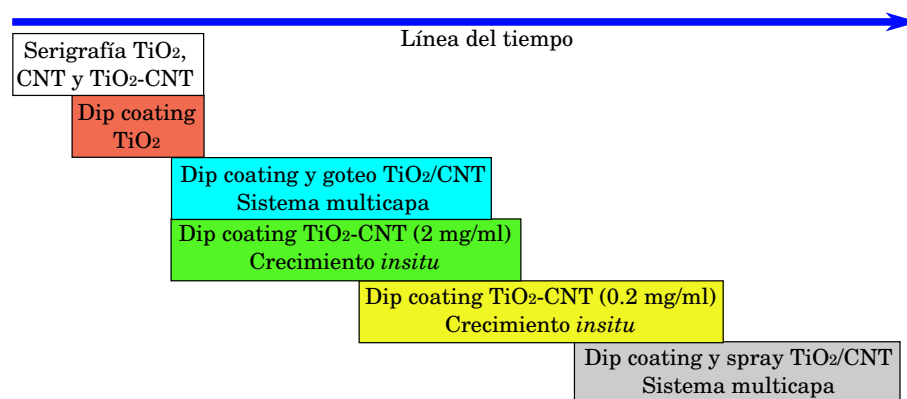


**Figura 3.3.** Esquema de la primera etapa de elaboración de materiales, en color verde se presentan los materiales finales elaborados.



**Figura 3.4.** Esquema de la segunda etapa de elaboración de materiales, en color verde se presentan los materiales finales elaborados.

síntesis de materiales en polvo y películas serigráficas gruesas ( $\approx 2 \mu$ ) (cuadro blanco). Se siguió con la elaboración de películas compactas, delgadas ( $\approx 300$  nm) y bien adheridas de  $\text{TiO}_2$  (cuadro rojo). Posteriormente se desarrollaron en forma paralela los compositos  $\text{TiO}_2$ -CNT (2 mg/ml) (cuadro verde) y el composito  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  (cuadro azul) donde el guión (-) indica que se trata de compositos que se elaboraron por dip coating a partir de soluciones sol gel con una mezcla de  $\text{TiO}_2$  y CNT mientras que la diagonal (/) indica sistemas multicapa en los cuales el  $\text{TiO}_2$  fue elaborado por dip coating y los CNT fueron depositados por goteo. El siguiente paso fue la elaboración de películas por dip coating, con compositos  $\text{TiO}_2$ -CNT en donde los CNT se sometieron a oxidaciones químicas y se varió la concentración del catión  $\text{Ti}^{4+}$  (cuadro amarillo). Finalmente se terminó con la elaboración de sistemas multicapas, con el  $\text{TiO}_2$  depositado por dip coating y los CNT por spray con aerógrafo (cuadro gris), con la utilización de esta técnica se obtuvieron los mejores resultados.



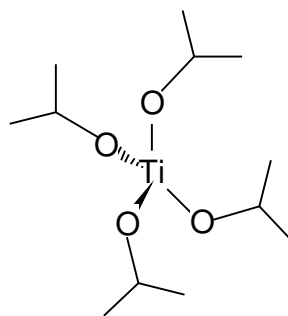
**Figura 3.5.** Línea del tiempo de la elaboración de los diferentes materiales.

### 3.2.1. Elaboración de películas de $\text{TiO}_2$

#### 3.2.1.1. Películas de $\text{TiO}_2$ elaboradas por serigrafía

Para la síntesis de 2 g de  $\text{TiO}_2$  en polvo vía sol gel, se mezclaron ácido clorhídrico concentrado ( $\text{HCl}$ , 37 %, J.T. Baker), 2-propanol ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , Sigma-Aldrich) e isopropóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ , 28-30 %, Sigma-Aldrich) en los volúmenes presentados en la Tabla 3.1, para un volumen final de 100 ml. Primero se mezcló el  $\text{HCl}$  con el 2-propanol y se agitó hasta lograr un mezclado completo, posteriormente se agregó el isopropóxido en forma de goteo lento y con agitación fuerte. Después de

media hora de agitación y para precipitar el  $\text{TiO}_2$  en forma de polvo se agregaron 3 ml de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (Sigma-Aldrich, 28-30 %). La mezcla se dejó en agitación fuerte por 24 h, se evaporó el solvente a  $70^\circ\text{C}$  durante 24 h y el polvo resultante se horneó en aire a  $400^\circ\text{C}$  por 1 h. Se tomaron 0.5 g del polvo y se mezclaron con 4 gotas de tritón X-100 y 10-15 gotas de propilenglicol (Tabla 3.2), después de mezclar perfectamente se procedió a elaborar la película por serigrafía sobre substratos de vidrio Corning de  $1'' \times 3''$  utilizando mallas número 60 y 3-4 pasadas con el rasero. Para eliminar el tritón X-100 y el polietilenglicol, así como para mejorar la cristalización del  $\text{TiO}_2$  se hornearon las películas a  $400^\circ\text{C}$  en aire por una hora. Al material preparado por esta técnica se le denominó  $\text{TiO}_{2,s}$ .



**Figura 3.6.** Isopropóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ).

**Tabla 3.1.** Datos de la solución sol gel para la síntesis de  $\text{TiO}_2$  en polvo.

Volumen (mL)			
2-propanol	84	pH	0
Ácido clorhídrico (HCl)	8	Molaridad $\text{Ti}^{4+}$ (M)	0.25
Isopropóxido de titanio	8	Peso final de $\text{TiO}_2$ (g)	2
Volumen total	100		
$\text{NH}_4\text{OH}$ , 30 min después	3		

**Tabla 3.2.** Composición de la pasta serigráfica para la elaboración de películas  $\text{TiO}_{2,s}$ .

	$\text{TiO}_{2,s}$
Masa (g)	0.5
Tritón X-100 (gotas)	4
Propilenglicol (gotas)	10-15

### 3.2.1.2. Películas de TiO<sub>2</sub> elaboradas por dip coating

La elaboración de películas por esta técnica se llevó a cabo a partir de soluciones sol gel de 100 ml con la composición presentada en la Tabla 3.3. Las soluciones se prepararon agregando los reactivos en el orden en que se presentan en la misma tabla y goteando el isopropóxido en agitación fuerte de la solución. Posteriormente, las soluciones se dejaron reposar a presión y temperatura ambiente (27°C) por 24-48 h. El depósito de las películas se hizo sobre sustratos de vidrio (portaobjetos Corning de 1"×3") y sobre sustratos de óxido de estaño dopado con indio (Indium Tin Oxide, ITO, Delta Technologies Limited, R<sub>s</sub> 13-15 Ω) de la mismas dimensiones.

**Tabla 3.3.** Datos de las soluciones sol gel para la elaboración de películas de TiO<sub>2</sub> por dip coating.

	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>
2-propanol (mL)	84	88	92
Ácido clorhídrico (mL)	8	4	0.025
Isopropóxido de titanio (mL)	8	8	8
Volumen total (mL)	100	100	100

	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>
pH	0	0.5	6
Molaridad de Ti <sup>4+</sup> (M)	0.25	0.25	0.25

La elaboración de las películas por dip coating se hizo introduciendo los sustratos en las soluciones a velocidades de introducción/extracción de 30 mm/min, con horneados de 5 min a 400°C en aire entre cada inmersión, al final de las 15 inmersiones las películas se hornearon en aire por una hora a temperaturas de 400, 500 y 600°C en aire. A las películas obtenidas por esta técnica se les conocerá como TiO<sub>2,d</sub>.

## 3.2.2. Elaboración de materiales compuestos de TiO<sub>2</sub> con CNT

### 3.2.2.1. Purificación y funcionalización de nanotubos de carbono

Los nanotubos utilizados fueron nanotubos multipared comprados de Nanostructured & Amorphous Materials Inc., de 90 % de pureza, diámetro externo <10 nm, longitud de 5-15 μ y no alineados. Con el fin de purificarlos, reducir la cantidad de metales y reducir su carácter hidrofóbico, se sometieron a diferentes tratamientos químicos por 6 horas a 100°C en mezclas acuosas de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y ácido

sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Las composiciones de estas mezclas así como la nomenclatura utilizada para denominar a los nanotubos provenientes de cada tratamiento químico se detallan en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4.** Composición de las soluciones acuosas de ácidos empleadas para la purificación y funcionalización de los nanotubos.

	Sin tratamiento	Func. 1	Func. 2	Func. 3	Func. 4
$\text{HNO}_3$		1.0 M	2.5 M	7.5 M	12.5 M
$\text{H}_2\text{SO}_4$		0.5 M	0.5 M	0.5 M	0.5 M
Nomenclatura	CNT-ST	CNT-1.0	CNT-2.5	CNT-7.5	CNT-12.5

Posteriormente, los nanotubos provenientes de las diferentes funcionalizaciones, con excepción de los nanotubos de carbono sin tratamiento, se pusieron a reflujo a  $100^\circ\text{C}$  por 5 h en soluciones 3 M de HCl.

### 3.2.2.2. Preparación de tintas de nanotubos de carbono

En diferentes etapas de la elaboración de películas, se utilizaron tintas de nanotubos de carbono con y sin tratamiento ácido. Para prepararlas se mezclaron 10 mg de CNT con  $40 \mu\text{L}$  de tritón X-100 (relación CNT/tritón: 1/6 en peso) y se mezclaron con 5 mL de agua desionizada para tener una solución de relación de 2 mg/mL de CNT.

### 3.2.2.3. Películas de composites de $\text{TiO}_2$ -CNT elaboradas por serigrafía

Se sintetizaron materiales composites en polvo de  $\text{TiO}_2$ -CNT utilizando CNT-ST y CNT-2.5 a los que se les llamó  $\text{TiO}_2$ -CNT<sub>s</sub>. Para sintetizar 1 g de los composites en una concentración del 10% en peso de CNT a partir de 50 mL de solución sol gel, se mezclaron 0.1 g de CNT con 42 mL de 2-propanol, la mezcla se puso en ultrasonido (Aquasonic 250D, VWR Scientific Products, 180 W) por media hora. Posteriormente se acidificó la solución con 4 mL de HCl concentrado, se hizo el goteo lento de 4 mL de isopropóxido de titanio, se dejó en agitación durante 24 h, se evaporó el solvente a  $70^\circ\text{C}$  durante 24 h y se horneó el polvo resultante a  $400^\circ\text{C}$  en aire durante una hora. La Tabla 3.5 resume la composición de esta solución.

La elaboración de las películas se llevó a cabo mezclando 0.5 g del composite en cuestión con 5-6 gotas de tritón X-100 y 15-20 gotas de propilenglicol, después de mezclar muy bien se procedió a la elaboración de películas por serigrafía. Una vez elaboradas las películas se hornearon por una hora en aire a  $400^\circ\text{C}$  para eliminar los polímeros. En la Tabla 3.6 se resumen los datos para la preparación de pastas

**Tabla 3.5.** Datos de la solución para la síntesis del compuesto TiO<sub>2</sub>-CNT con una concentración de 10 % en peso de CNT.

	Cantidad		
2-propanol (mL)	42		
HCl (mL)	4	Peso final de TiO <sub>2</sub> (g)	1
Isopropóxido de Ti (mL)	4	Concentración de CNT (mg/mL)	2
CNT (g)	0.1		
Volumen total (mL)	50		

serigráficas de TiO<sub>2</sub>-CNT, a las películas elaboradas por esta técnica se les llamó TiO<sub>2</sub>-CNT<sub>s</sub>.

**Tabla 3.6.** Composición de la pasta serigráfica para la elaboración de las películas de TiO<sub>2</sub>-CNT<sub>s</sub>.

Componente	Cantidad
Masa TiO <sub>2</sub> -CNT <sub>s</sub> (g)	0.5
Tritón X-100 (gotas)	5-6
Propilenglicol (gotas)	15-20

### 3.2.2.4. Películas de compositos TiO<sub>2</sub>-CNT elaboradas por dip coating

**3.2.2.4.1. [CNT]=2.0 mg/mL.** A la solución sol gel de titania S<sub>2</sub> (Tabla 3.3) se le agregaron nanotubos funcionalizados CNT-2.5 en una relación de 2 mg/mL. La mezcla se sometió a ultrasonido durante 1 h (Aquasonic 250D VWR Scientific products, potencia sónica promedio 180 W) obteniéndose una solución totalmente opaca. La película se elaboró haciendo 15 inmersiones en la solución a velocidades de inmersión/extracción de 30 mm/min con horneados en aire a 400°C por 5 min entre cada inmersión y un horneado final a 400°C en aire por 1 h. A las películas resultantes de esta técnica se les denominó como TiO<sub>2</sub>-CNT<sub>d</sub>.

**3.2.2.4.2. [CNT]=0.2 mg/mL.** Se buscó optimizar el depósito *in situ* de películas de TiO<sub>2</sub>-CNT<sub>d</sub> elaborado por la técnica de dip coating por medio de la reducción de la concentración de CNT que se redujo 10 veces de 2 mg/ml a 0.2 mg/ml y se varió la concentración de Ti<sup>4+</sup> en las soluciones sol gel de titania de 0.25 M a 0.5 M. La composición de las soluciones utilizadas se presenta en la Tabla 3.7.

A cada una de las soluciones se le agregó nanotubos de los tipos CNT-2.5, CNT-7.5 y CNT-12.5 y las mezclas resultantes se pusieron en ultrasonido por 30 min. A partir de estas soluciones se elaboraron las películas por dip coating sobre sustratos

**Tabla 3.7.** Datos de las soluciones sol-gel utilizadas para el estudio de la influencia de la concentración de  $Ti^{4+}$ .

	Solución 1	Solución 2
2-propanol (mL)	44	40
Ácido clorhídrico (mL)	2	2
Isopropóxido de titanio (mL)	4	8
Volumen total (mL)	50	50

	Solución 1	Solución 2
Molaridad de $Ti^{4+}$ (M)	0.25	0.50
Concentración de CNT (mg/mL)	0.20	0.20

de vidrio y de ITO con un total de 15 inmersiones a velocidades de 30 mm/min con hornados en aire a 400°C por 5 min entre cada inmersión. El primer lote de películas se elaboró a partir de la solución 2, con nanotubos de diferentes funcionalizaciones y con diferentes tiempos de gelación, así como diferentes temperaturas de horneado. Se elaboraron películas a partir de la solución 1, 10 días después de elaborada y se hornearon a 550°C por una hora. La nomenclatura y las condiciones de elaboración de estas películas se resumen en la Tabla 3.8.

**Tabla 3.8.** Resumen de las condiciones de elaboración, concentración de  $Ti^{4+}$ , temperatura de horneado y tiempos de gelación de películas de composites elaboradas por dip coating.

Lote	Variable	Solución sol gel	Nomenclatura	Concentración de $Ti^{4+}$	Temperatura de horneado en aire (°C)	Tiempo de gelación (días)
1	Concentración	Sol. 2	P2.5, P7.5, P12.5	0.50 M	550	1
2	Tiempo	Sol. 2	P2.5-15d, P7.5-15d, P12.5-15d	0.50 M	550	15
3	Temperatura y tiempo	Sol. 2	P2.5-20d-400, P7.5-20d-400, P12.5-20d-400	0.50 M	400	20
4	Concentración y tiempo	Sol. 1	P2.5B, P7.5B, P12.5B	0.25 M	550	10

### 3.2.2.5. Películas multicapa $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ con CNT depositados por goteo

Se elaboraron películas de  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  en sistemas multicapas donde las capas de  $\text{TiO}_2$  fueron elaboradas por dip coating y las capas de CNT-ST y CNT-2.5 fueron depositadas por goteo y después extendidas sobre el sustrato. El depósito se hizo sobre sustratos de vidrio Corning y de ITO de 1"×3".

**CNT-ST/ $\text{TiO}_2$  y CNT-2.5/ $\text{TiO}_2$ .** Estas películas fueron elaboradas depositando 0.5 mL de la tinta acuosa de CNT, seguido de horneado en aire a 400°C durante 30 min y posteriormente se depositó la película de  $\text{TiO}_2$  por dip coating de 8 inmersiones. El sistema completo se horneó en aire a 400°C durante 30 min.

**$\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{CNT-2.5}/\text{TiO}_2$ .** Primero se depositó una película de  $\text{TiO}_2$  de 8 inmersiones, posteriormente se agregaron 0.5 mL de la tinta acuosa de CNT, se extendieron las soluciones completamente sobre la película de  $\text{TiO}_2$ , se dejaron reposar en posición horizontal y a temperatura ambiente (27°C) por 24 h y se horneó el sistema bicapa en aire por 30 min a 400°C, posteriormente se le depositó otra película de  $\text{TiO}_2$  de 8 inmersiones.

### 3.2.2.6. Películas multicapa $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ con CNT depositados por spray

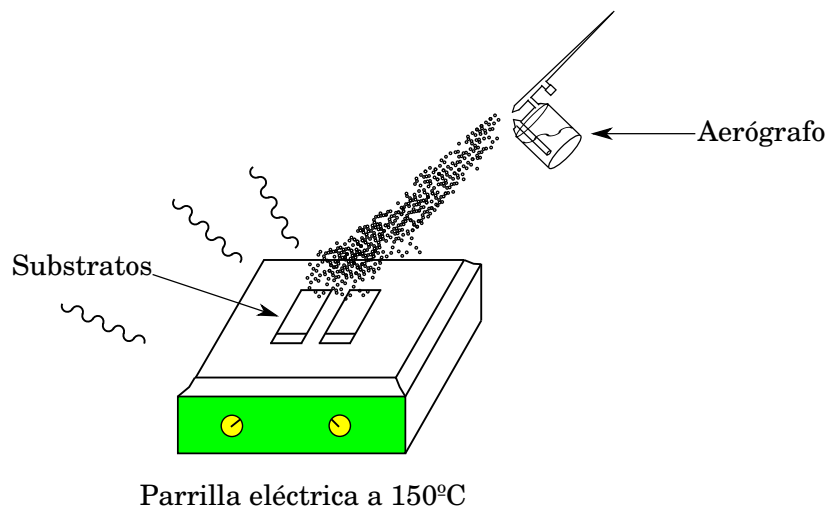
Se elaboraron películas multicapas de  $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{TiO}_2$  depositando primero una película de  $\text{TiO}_2$  por dip coating, posteriormente se depositaron películas de CNT por spray de tintas acuosas de CNT-ST, CNT-2.5, CNT-7.5 y CNT-12.5 y finalmente se depositaron otra vez películas de  $\text{TiO}_2$ . La primera película de  $\text{TiO}_2$  se depositó haciendo 10 inmersiones a 30 mm/min sobre sustratos de vidrio de 1"×3" y sobre sustratos de ITO de 1"×1.5" a partir de la solución  $S_2$  descrita en la sección 3.2.1.2. Entre cada inmersión se hizo un horneado a 400°C en aire por 5 min y al final se hizo un horneado a 550°C por una hora en aire.

Para depositar la película de CNT por spray primero se prepararon tintas de los CNT de acuerdo a la composición indicada en la Tabla 3.9. Una vez mezclados los componentes se pusieron las mezclas en ultrasonido por 30 min para dispersar los nanotubos y se pusieron en un aerógrafo. Se procedió a depositar la película de CNT desde una altura de 25 cm a una presión de 20 lb/pulg<sup>2</sup> sobre los sustratos con la película de  $\text{TiO}_2$  previamente calentados a la temperatura de 150°C (Figura 3.7). Posteriormente se hornearon las películas a 300°C por 20 min en aire para eliminar el surfactante, y finalmente se depositó la segunda película de  $\text{TiO}_2$  siguiendo el mismo procedimiento que la primera, con la diferencia de que la temperatura de horneado fue de 400°C por 30 min para evitar la pérdida del carbono.



**Tabla 3.9.** Composición de las tintas acuosas de nanotubos de carbono empleadas para el depósito de las películas por spray.

	Vidrio Corning (1"×3")	ITO (1"×1.5")
CNT (mg)	2.0	1.0
Tritón X-100 (mL)	$8 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$
Agua (mL)	8.0	4.0



**Figura 3.7.** Depósito de películas de CNT por spray.

### 3.3. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización empleadas fueron difracción de rayos X, termogravimetría, absorción en el infrarrojo, tamaño de partícula, potencial zeta y microscopía de fuerza atómica. Para la aplicación como sensores de gases operando bajo el principio de resistores y de diodo Schottky se midieron los cambios en resistencia bajo la aplicación de un voltaje directo. Los sensores capacitores se caracterizaron monitoreando los cambios en impedancias y capacitancias por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

#### 3.3.1. Difracción de rayos X

Aproximadamente 95 % de los materiales sólidos pueden ser considerados como cristalinos y cuando los rayos X interactúan con un material cristalino se obtiene un *patrón de difracción*. El patrón de difracción de rayos X de una sustancia pura es como su huella digital, por lo tanto, esta técnica es adecuada para la identificación de fases cristalinas. Actualmente existen aproximadamente 50,000 compuestos inorgánicos y 25,000 orgánicos con fases cristalinas y patrones de difracción identificados.

Un sólido se puede describir como:

**Definición 6 (Sólido amorfo)** *Los átomos se encuentran en forma aleatoria similar al desorden en que se encuentran en un líquido.*

**Definición 7 (Sólido cristalino)** *Los átomos están arreglados en un patrón regular y existe una unidad de volumen muy pequeña que por repetición en las tres dimensiones describe al cristal, a esta unidad de volumen se le conoce como celda unitaria y sus dimensiones se describen sobre los tres ejes  $a$ ,  $b$  y  $c$  y los ángulos entre ellos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ .*

Un electrón en un campo electromagnético alternante oscilará con la misma frecuencia que el campo. Cuando un rayo X golpea un átomo, los electrones alrededor del átomo empiezan a oscilar con la misma frecuencia del rayo que llega. En casi todas las direcciones se observará interferencia destructiva y no tendremos energía resultante saliendo de la muestra. Sin embargo, los átomos en un material cristalino están arreglados en forma regular y en unas pocas direcciones se tendrá interferencia constructiva. Las ondas estarán en fase y se observarán rayos X partiendo de la muestra en varias direcciones, por lo tanto, un rayo difractado será descrito como un rayo compuesto de un gran número de rayos reflejados mutuamente que se refuerzan entre ellos.

Este modelo es complejo de manejar matemáticamente y para entenderlo mejor se puede hablar de reflexiones de rayos X en una serie de planos paralelos dentro del cristal. La orientación de los espacios interplanares está definida por tres enteros  $h$ ,  $k$  y  $l$  llamados los índices de Miller. Un grupo dado de planos con los índices  $h$ ,  $k$ ,  $l$  corta el eje  $a$  en  $1/h$  secciones, el eje  $b$  en  $1/k$  secciones y el eje  $c$  en  $1/l$  secciones. Un cero indica que los planos son paralelos al eje correspondiente, esto es, el grupo de planos (220) cruza los ejes  $a$  y  $b$  a la mitad, pero son paralelos al eje  $c$ .

La caracterización de la composición química y estructural se llevó a cabo por difracción de rayos X en un equipo Rigaku Dmax2200 con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ) (Figura 3.8). Se utilizaron configuraciones estándar para polvos (Bragg-Bentano) en el intervalo de  $2\theta$  de  $5$  a  $70^\circ$  y de haz rasante a diferentes ángulos de incidencia. El análisis de composición química se llevó a cabo con el software de análisis Jade-Midi.

Cuando el tamaño de los cristales individuales es menor a  $10^{-5} \text{ cm}$  ( $1000 \text{ \AA}$ ), se utiliza el término *tamaño de cristal* y entonces los cristales causan un ensanchamiento en los anillos de Debye, la extensión de tal ensanchamiento está dada por la ecuación 3.6.<sup>438</sup>

$$B = \frac{0.9\lambda}{d\cos\theta} \quad (3.6)$$

que una vez arreglada nos permite calcular el *tamaño de cristal*

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (3.7)$$

donde  $B$  es el ensanchamiento de la línea de difracción medida a la mitad de su intensidad máxima en unidades de radianes,  $d$  es el diámetro de la partícula cristalina y  $\theta$  es el ángulo donde ocurre la difracción.



**Figura 3.8.** Equipo de difracción de rayos X Rigaku Dmax2200 del Departamento de Materiales solares del Centro Investigación en Energía.

### 3.3.2. Termogravimetría

El calor es una de las formas en que la energía puede ser transferida por cualquiera de las formas conocidas: conducción, convección y radiación. En los procesos de transferencia de calor las leyes de la termodinámica permiten medir y controlar los procesos térmicos involucrados pues se necesita manejar los principios de equilibrio térmico (ley cero), conservación de la energía (primera ley), dirección de procesos espontáneos incluyendo la transferencia de calor (segunda ley), y el punto de referencia para las mediciones de la entropía (tercera ley). La definición de análisis térmico adoptada por la Confederación Internacional de Análisis Térmico (ICTAC) es la siguiente:

**Definición 8 (Análisis térmico.)** *Es el análisis de los cambios en una propiedad de una muestra relacionados con alteraciones en la temperatura impuestas.*

La medición de cambios en la masa de una muestra con la temperatura se hace con una termobalanza (llamada frecuentemente *analizador termogravimétrico*). Una termobalanza es la combinación de una microbalanza electrónica, un horno, un programador de temperatura y una computadora para el control de la temperatura. Este equipo permite que la muestra sea simultáneamente pesada y calentada o enfriada en una forma controlada y se registran los datos de masa, tiempo y temperatura.

Con el fin de conocer el efecto de las diferentes funcionalizaciones (grado de pureza obtenido, grupos funcionales introducidos, daño en la estructura, etc.) sobre los CNT se hicieron estudios de análisis termogravimétrico. Estos estudios se hicieron en un equipo TA Instruments Q500 (Figura 3.9), las condiciones iniciales fueron: flujo de oxígeno de 40 mL/min, rampa de calentamiento de 10°C/min e intervalo de temperatura de 25 a 800°C. Debido a problemas de combustión sobre todo en nanotubos de carbono funcionalizados, se redujo el flujo de oxígeno a 5 mL/min y la rampa de calentamiento se modificó a 5°C/min en el intervalo de temperatura de 25 a 800°C.

### 3.3.3. Espectroscopía infrarroja

A temperaturas por encima del cero absoluto todos los átomos en las moléculas están en continua vibración con respecto a los átomos vecinos. Cuando la frecuencia de una vibración específica es igual a la frecuencia de la radiación infrarroja aplicada a la molécula, la molécula absorbe la radiación. Una herramienta importante en química orgánica es la *espectroscopía en el infrarrojo* (IR). La espectroscopía IR es utilizada para reunir información acerca de la estructura de un compuesto y como una herramienta analítica para evaluar la pureza de compuestos.



**Figura 3.9.** Equipo de Termogravimetría Q500 de TA Instruments.

La región de radiación infrarroja se divide en tres regiones: cercano, mediano y lejano infrarrojo. El infrarrojo mediano es la región de más uso en química orgánica y es la región comprendida entre  $3 \times 10^{-4}$  y  $3 \times 10^{-3}$  cm. Los espectros IR son reportados en  $\mu\text{m}$  a pesar de que la unidad  $\bar{\nu}$  (*número de ondas*) también se utiliza. Un número de ondas es el inverso de la longitud de onda ( $\lambda$ ) en cm de acuerdo a la ecuación:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.8)$$

donde  $\bar{\nu}$  está en unidades de  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda$  está en cm. La energía de las ondas se puede calcular de la ecuación:

$$E = hc\bar{\nu} \quad (3.9)$$

donde  $E$  es la energía,  $h$  es la constante de Planck y  $c$  es la velocidad de la luz.

En número de ondas el infrarrojo medio se encuentra en el rango de  $4000$ - $400$   $\text{cm}^{-1}$ . Un incremento en el número de ondas corresponde a un incremento en la energía, esta es una convención conveniente para los químicos orgánicos y fácil de entender. Los espectros de infrarrojo se grafican como transmitancia vs número de ondas en los cuales una absorción se presenta como una caída en los valores de transmitancia, valores de cero de transmitancia corresponden al 100 % de la absorción de radiación en esa longitud de onda.

Las intensidades de las bandas de absorción también se pueden expresar en absorbancia  $A$ , la absorbancia es el logaritmo en base 10 del recíproco de la transmitancia  $T$ .

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (3.10)$$

Normalmente un espectro de infrarrojo consta de varias bandas de absorción incluso para compuestos pequeños, la complejidad y el número de ondas donde aparecen las absorciones dan información acerca de la molécula.

### 3.3.3.1. Vibraciones moleculares

Existen dos tipos de vibraciones moleculares: *estiramiento* y *doblamiento*. En los inicios de los estudios de química se pensaba en las moléculas como compuestos con enlaces y ángulos de enlace rígidos, pero esto no es así, porque los ángulos y distancias de enlace son un promedio alrededor del cual los átomos vibran.

Una molécula con  $n$  átomos tiene un total de  $3n$  grados de libertad que corresponden a las coordenadas cartesianas de cada átomo. En una molécula no lineal 3 de estos grados son rotacionales, 3 son traslacionales y los que restan son vibraciones fundamentales, en una molécula lineal 2 grados son rotacionales y 3 traslacionales. El número neto de vibraciones fundamentales para moléculas lineales y no lineales se presentan en la Tabla 3.10. El cálculo revela que una molécula pequeña como el propano,  $C_3H_8$  tiene 27 vibraciones fundamentales y por tanto se esperarían 27 bandas en su espectro IR.

**Tabla 3.10.** Grados de libertad de moléculas lineales y no lineales

Molécula	Grados de libertad
Lineal	$3n-5$
No lineal	$3n-6$

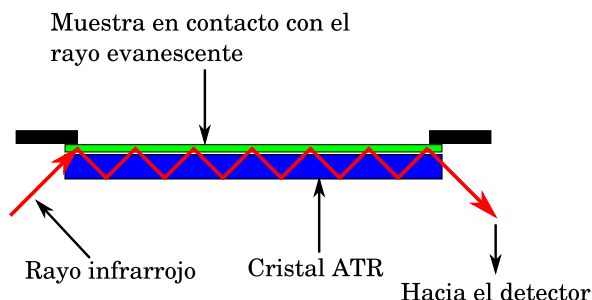
Las características más relevantes de las técnicas IR son las siguientes:

- Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, sus espectros serán distintos.
- Una determinada sustancia puede identificarse por su espectro infrarrojo.
- Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
- A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares.
- Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla son generalmente proporcionales a las concentraciones de los componentes individuales
- Es posible mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra lo cual permite definir a esta técnica como una herramienta de análisis no destructiva.

### 3.3.3.2. Transmitancia y reflectancia total atenuada

Se hicieron mediciones de FTIR en modo transmitancia de nanotubos de carbono sin tratamiento y con tratamientos en mezclas de ácidos fuertes para conocer el grado de funcionalización así como que tipo de grupos funcionales fueron introducidos. Una pequeña cantidad de muestra se mezcló con bromuro de potasio (KBr) previamente secado por 24 h a 80°C en una estufa, la mezcla se llevó a una prensa para la elaboración de pastillas que fueron analizadas en un espectrofotómetro Bruker-FTIR 5000 en el rango de 4000 a 350  $\text{cm}^{-1}$ .

Los accesorios de reflexión total atenuada (ATR) operan midiendo los cambios que ocurren en un rayo infrarrojo reflejado internamente cuando el rayo se pone en contacto con una muestra como se muestra en la Figura 3.10. Un rayo infrarrojo se dirige hacia un cristal ópticamente denso con alto índice de refracción a un cierto ángulo. La reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal hacia el interior de la muestra en contacto con el cristal. La onda evanescente sobresale sólo unas cuantas micras de la superficie del cristal



**Figura 3.10.** Reflexión múltiple en un sistema ATR.

(0.5  $\mu$  -5.0  $\mu$ ) hacia el interior de la muestra, por lo tanto, debe haber un muy buen contacto entre la muestra y el cristal. En regiones del infrarrojo donde la muestra absorbe energía, la onda evanescente se atenuará o se alterará, la energía atenuada de cada onda evanescente es regresada hacia el rayo IR, el cual entonces sale por el lado opuesto del cristal y pasa hacia el detector, el sistema entonces genera un espectro infrarrojo.

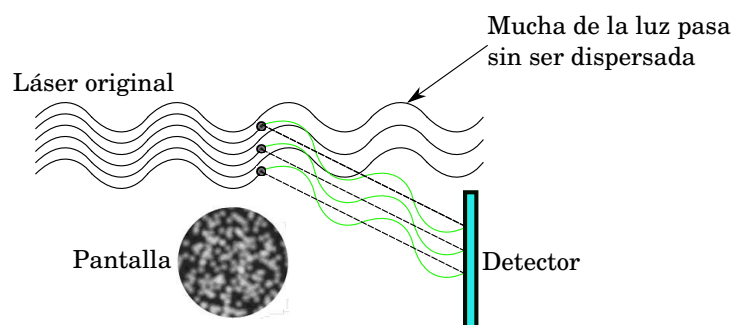
Se estudiaron por ATR muestras de nanotubos de carbono sin tratamiento y con oxidaciones en mezclas de ácidos poco agresivos. Las mediciones se hicieron en un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum GX con divisor de haz de KBr y cristal de diamante en el rango de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.4. Tamaño de partícula y potencial zeta

#### 3.3.4.1. Teoría de la medición del tamaño de partícula

Las mediciones de tamaño de partícula se hicieron utilizando la técnica llamada dispersión dinámica de la luz (*Dynamic Light Scattering*, DLS). Esta técnica mide el *movimiento browniano* (definido en la sección 3.1) y lo relaciona con el tamaño de partícula. La técnica se hace iluminando las partículas con un láser y analizando las fluctuaciones en la luz dispersada. Si una partícula pequeña es iluminada por un láser, la partícula dispersa la luz en todas direcciones y si una pantalla se mantiene cerca y si una pantalla se ilumina por la luz dispersada, normalmente al tratarse de varias partículas la pantalla mostrará muchos puntos luminosos.

La Figura 3.11 muestra un rayo láser que es dispersado por partículas en movimiento, las áreas brillantes son donde la luz dispersada llega con la misma fase de onda e interfiere constructivamente para formar un punto brillante. Las áreas oscuras son donde las ondas interfieren destructivamente y se cancelan entre sí.



**Figura 3.11.** La luz dispersada por las partículas cae en el detector y se presenta como puntos luminosos en la pantalla.

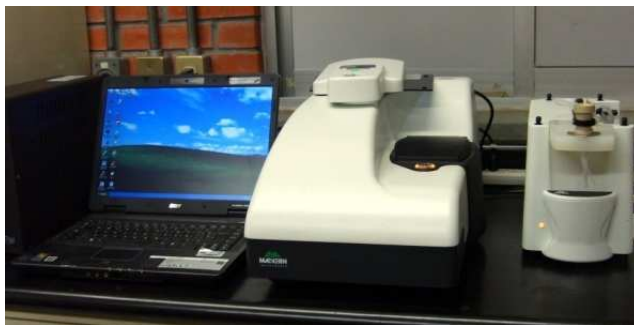
En la práctica, las partículas suspendidas en un líquido nunca están estacionarias sino que se mueven constantemente debido al movimiento Browniano. Una característica de este fenómeno que es aprovechada por la técnica DLS es que las partículas pequeñas se mueven muy rápido y las partículas grandes se mueven lentamente. La relación entre el tamaño de partículas y su velocidad debido al movimiento Browniano se le conoce como la ecuación de Stokes-Einstein (Ecuación 3.11) para la difusión de partículas esféricas a través de un líquido con un número de Reynolds bajo.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (3.11)$$



- $D$  Constante de difusión
- $k_B$  Constante de Boltzmann
- $T$  Temperatura absoluta
- $\eta$  Viscosidad
- $r$  Radio de la partícula esférica

Como las partículas están en constante movimiento la intensidad de los puntos luminosos también parece fluctuar, los equipos miden la velocidad de las fluctuaciones de intensidad y la utilizan para calcular el tamaño de las partículas. El equipo utilizado para la medición del tamaño de partícula y potencial zeta fue un equipo Zetasizer Nano de Malvern Instruments Inc. (Figura 3.12).



**Figura 3.12.** Analizador de tamaño de partícula y potencial zeta (centro) Zetasizer Nano y autotitulado (derecha) de Malvern Instruments Inc.

#### 3.3.4.2. Teoría de la medición de potencial zeta

El equipo Zetasizer Nano calcula el potencial zeta ( $\zeta$ ) determinando la *movilidad electroforética* y aplicando la ecuación de Henry (ecuación 3.12). La movilidad electroforética se obtiene aplicando electroforésis a la muestra y midiendo la velocidad de las partículas usando *velocimetría doppler por láser*.

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (3.12)$$

- $\zeta$  Potencial zeta
- $U_E$  Movilidad electroforética

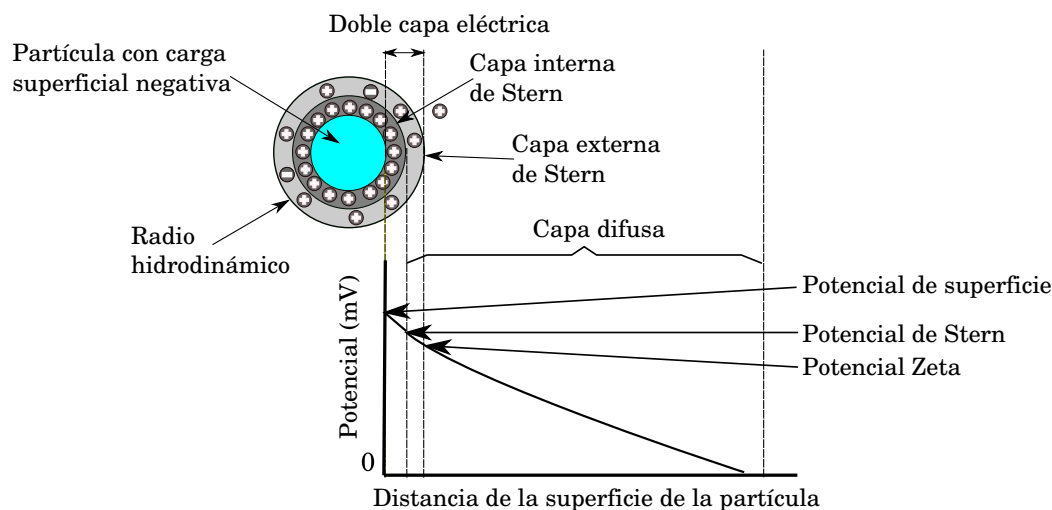
- $\varepsilon$  Constante dieléctrica
- $\eta$  Viscosidad
- $f(ka)$  Función de Henry

El desarrollo de una carga neta en la superficie de cada partícula afecta la distribución de los iones en la región interfacial alrededor de la partícula resultando en una concentración incrementada de contraiones (iones de carga opuesta a la de la partícula) cercanos a la superficie, de tal forma, que una *doble capa eléctrica* se forma alrededor de cada partícula. La capa líquida que rodea a una partícula se divide en dos, la región interna denominada *capa interna de Stern* donde los iones están fuertemente adheridos y otra denominada la *capa externa de Stern* la cual es una región difusa donde la fuerza de adhesión de los iones es menor. Cuando una partícula se mueve, los iones dentro de la capa de Stern se mueven con ella pero los iones más allá no viajan con ella. Al límite donde ya no hay iones que viajan con la partícula se le llama *radio hidrodinámico* y el potencial que existe en este límite se le llama *potencial zeta* ( $\zeta$ ) (Figura 3.13). La magnitud del potencial  $\zeta$  es un indicativo de la estabilidad coloidal del sistema. Un sistema coloidal es cuando uno de los tres estados de la materia está finamente disperso en otro, para esta técnica en particular los estados que interesan son dos:

1. Un sólido finamente dispersado en un líquido.
2. Un líquido dispersado dentro de otro líquido (emulsión).

Si las partículas en suspensión tienen un potencial grande negativo o positivo se repelen entre ellas y no floculan (la floclación es la aglomeración de partículas desestabilizadas en microfloculos y después en floculos más grandes que tienden a sedimentar). Sin embargo, si las partículas tienen potencial  $\zeta$  bajo entonces no existe impedimento para evitar que las partículas se junten y floculen. La línea general divisoria entre soluciones estables e inestables se encuentra alrededor de  $\pm 30$  mV, soluciones con valores mayores de  $|30|$  en el potencial  $\zeta$  se consideran soluciones estables. El factor más importante que afecta el potencial  $\zeta$  es el pH, un potencial  $\zeta$  sin un valor de pH es un valor sin significado. Si a una partícula en suspensión con potencial  $\zeta$  negativo se le agrega álcalis entonces adquiere más carga negativa y si se le agrega ácido la suspensión alcanzará un punto de neutralización en el cual no tiene carga (*punto isoeléctrico*). En una curva de potencial  $\zeta$  vs pH, el valor de  $\zeta$  será positivo a un pH bajo y negativo a pH alto como se muestra en la Figura 3.14.

Dado el carácter hidrofóbico de los CNT, uno de los puntos más difíciles de esta investigación es la dispersión en agua de estos materiales. Para lograrlo, se hicieron



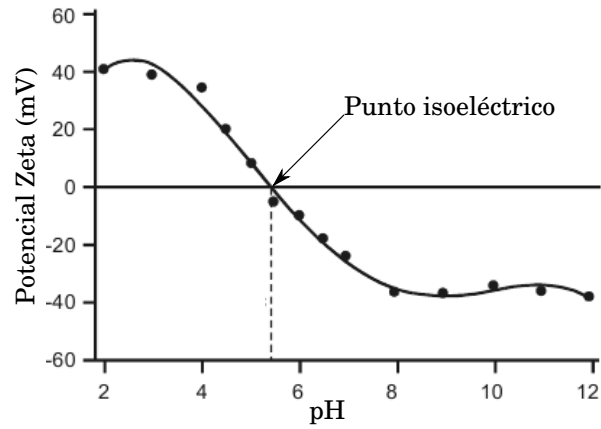
**Figura 3.13.** Detalles de la doble capa eléctrica y distribución de potencial alrededor de una partícula en solución.

las oxidaciones químicas y además se prepararon tintas mezclando los CNT con el surfactante tritón X-100. Se utilizó la medición de potencial  $\zeta$  y tamaño de partícula para caracterizar las tintas y saber si se logró el objetivo de dispersar los CNT con las técnicas empleadas.

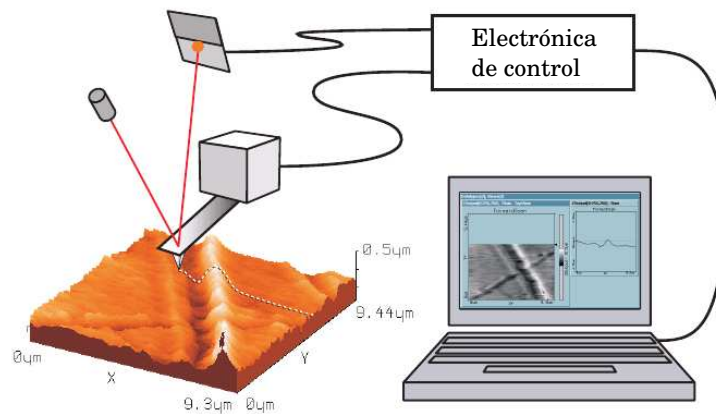
### 3.3.5. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) pertenece a la familia de las microscopías de barrido por sondas (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM). La microscopía STM está restringida a materiales eléctricamente conductivos y como una extensión de esta técnica G. Binnig, C. Quate y C. Gerber desarrollaron la técnica AFM para el estudio de materiales aislantes. Tanto AFM como STM trabajan sin elementos ópticos, en vez de esto una sonda con punta muy delgada se utiliza para barrer la superficie a una distancia muy cercana a la misma como se muestra en la Figura 3.15.

La medición de la deflexión del cantilever se puede usar para controlar la distancia entre la punta y la superficie y mantenerla en una escala atómica. La resolución que se logra con esta técnica permite observar arreglos atómicos<sup>439</sup> en el tipo de medición denominado *modo estático*. Por lo general, las fuerzas actuando sobre la punta causan que ésta golpee la superficie, lo que provoca un aplanamiento de la misma, además de fricción entre la muestra y la punta. Para evitar estos problemas, se utiliza el



**Figura 3.14.** Curva de potencial  $\zeta$  vs pH de un sistema mostrando el punto isoelectrico.



**Figura 3.15.** Sistema de AFM, computadora y cantilever, el láser reflejado en el cantilever y captado por un fotodiodo permite reproducir la superficie de la muestra.

*modo dinámico*, donde el cantilever vibra durante la operación al mismo tiempo que barre la muestra. Cambios en la vibración causados por las fuerzas actuando entre la punta y el cantilever se usan para controlar la distancia entre la punta y la muestra. Para lograr resolución atómica se necesita medir en vacío y también se necesita que las superficies sean planas y ultralimpiadas, sin embargo, aún las mediciones en aire pueden dar información útil y relevante para el estudio de superficie de materiales.

El equipo utilizado en los estudios realizados (Figura 3.16) puede utilizarse tanto en modo estático como dinámico. Se tiene un microcantilever con una punta en un extremo, cuando la punta entra en contacto con la muestra aparece una fuerza repulsiva que se incrementa con la disminución de la distancia punta-superficie. En el modo estático, el doblamiento del cantilever debido a la fuerza actuando en la punta se monitorea usando un sistema de deflexión de rayo láser.



**Figura 3.16.** Microscopio de fuerza atómica portátil Nanosurf Easyscan2.

Los estudios de microscopía de fuerza atómica de la topografía superficial fueron hechos usando un microscopio Nanosurf Easyscan2 (Nanosurf AG Suiza) principalmente en modo de no contacto (*tapping*). En esta tesis también se utilizó una subdivisión del modo dinámico que es el *modo de contraste de fases*, en este modo además de la amplitud de la vibración se monitorea el cambio de fase entre la vibración del cantilever y una señal de referencia. Este cambio de fase se da cuando la resonancia característica del cantilever cambia por la interacción punta-muestra por lo tanto el modo de contraste de fases puede usarse para estudiar contraste de materiales cuando hay diferencias significativas en la interacción punta-muestra entre estos materiales. Los estudios en el modo de contraste de fases se llevaron a cabo a una amplitud libre de oscilación de 200-300 mV y un set point de 50-80 %, el procesamiento digital de las imágenes se hizo con el software Gwyddion de Licencia Pública General (GPL) (Instituto Checo de Metrología).

### 3.3.6. Medición de resistividad y sistemas de generación de vapores

Se midió la resistividad de las películas a partir de la resistencia de cuadro ( $R_s$ ) y el espesor de la película ( $t$ ), también se midió la resistividad en películas con diseños interdigitados. El cálculo de la resistividad a partir de la resistencia de cuadro se hizo utilizando la ecuación 3.13.

$$R = \rho \frac{l}{A} = \rho \frac{l}{tw} = R_s \frac{l}{w} \Rightarrow \rho = R_s t \quad (3.13)$$

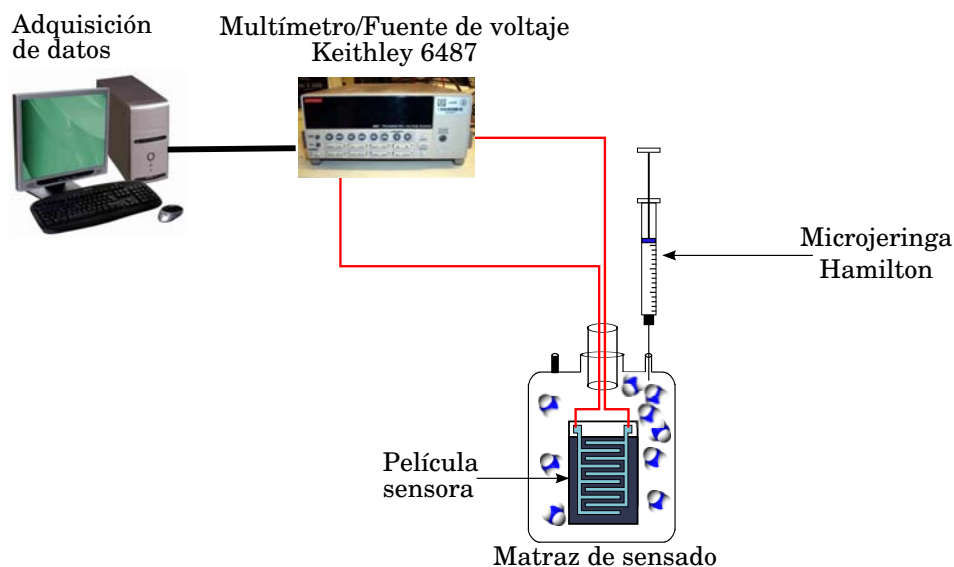
donde  $R$  es la resistencia en  $\Omega$ ,  $\rho$  es la resistividad en  $\Omega\text{cm}$ ,  $A$  es el área transversal,  $l$  y  $w$  son la longitud de los electrodos y la separación respectivamente,  $t$  es el espesor de la película y  $R_s$  es la resistencia de cuadro medida experimentalmente. Para un sistema interdigitado la resistividad se calculó utilizando la ecuación 3.14.<sup>440</sup>

$$\rho = \frac{2Rt(w')^2}{A'} \quad (3.14)$$

donde  $R$  es la resistencia medida experimentalmente,  $t$  es el espesor de la película,  $w'$  es la separación inicial entre las dos líneas de contactos (1 cm) y  $A'$  es el área cubierta por los contactos. El espesor fue determinado con un perfilómetro Alpha Step 100 de Tencor Instruments y las resistencias fueron medidas aplicando voltajes de 1-10 V.

Se manejaron dos sistemas para el sensado gases, en el primero se inyectaron microvolúmenes de amoníaco y se esperó su evaporación en un volumen conocido. El sistema se muestra en la Figura 3.17, consiste en un matraz de sensado con tres entradas: por la entrada central se introducen las conexiones que aplican el voltaje, miden la resistencia y van conectados a un multímetro/fuente de voltaje Keithley modelo 6487 que se conecta a una computadora para la adquisición de datos, por una entrada lateral se inyectan los microvolúmenes de amoníaco utilizando jeringas Hamilton y la otra se mantiene cerrada. El monitoreo de los valores de resistencia se hizo utilizando el software Excelinx suministrado por el fabricante del multímetro. El cálculo de la concentración de vapor en el interior del matraz de sensado se hace por medio de la ley de gases ideales y el procedimiento de cálculo se detalla en la sección 3.3.8.1.

El diseño del segundo sistema utilizado para el sensado de gases se muestra en la Figura 3.18. Por una de las entradas laterales se introduce nitrógeno que previamente se ha cargado de amoníaco en un dedo frío con amoníaco líquido en el interior. Utilizando datos como el flujo de nitrógeno (normalmente de 150 mL/min), el área



**Figura 3.17.** Sistema de sensado con evaporación de microvolúmenes de amoníaco.

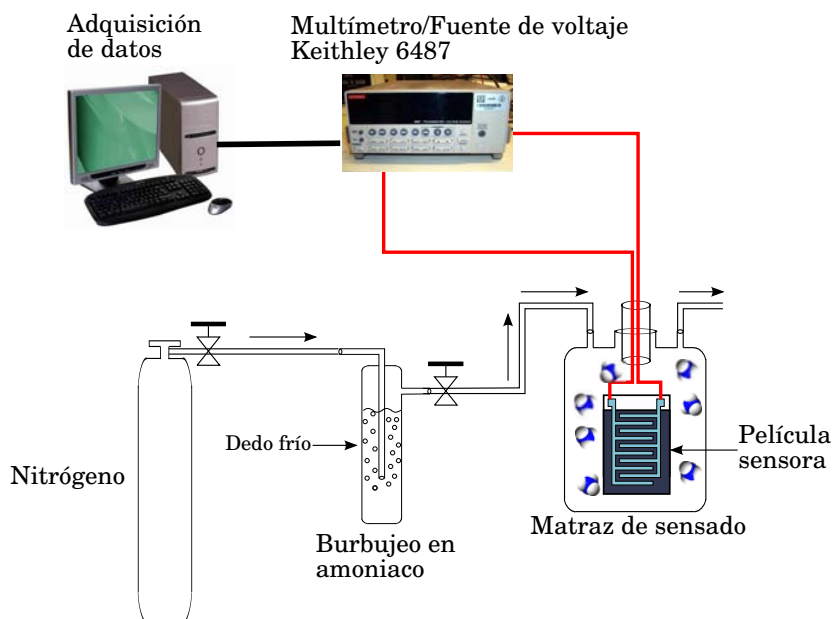
de contacto, la presión de vapor, etc., se calcula la concentración del amoníaco en el flujo de nitrógeno, los detalles de los cálculos de concentración se muestran en la sección 3.3.8.2.

### 3.3.7. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) es un método electroquímico utilizado donde se aplica una señal de potencial alterno ( $E$ ) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente ( $I$ ) a diferentes frecuencias. El equipo electrónico procesa las mediciones de potencial, tiempo y corriente dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada, esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina *espectro de impedancias*.

Los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, con componentes como resistencias ( $R$ ), capacitancias ( $C$ ), inductancias ( $L$ ), combinados de tal forma que se ajusten a los espectros de impedancia experimentales. Estos circuitos eléctricos se denominan *circuitos equivalentes*. La impedancia ( $Z$ ) es el término que describe a la resistencia eléctrica ( $R$ ) utilizado en circuitos de corriente alterna.

En un circuito de corriente directa la relación entre la corriente ( $I$ ) y el potencial



**Figura 3.18.** Sistema de sensado con inyección de un flujo de nitrógeno cargado de amoníaco.

( $E$ ) está dada por la ley de Ohm presentada en la ecuación 3.15

$$E = IR \quad (3.15)$$

en donde  $E$  está en volts,  $I$  en amperes y  $R$  en ohms, en el caso de una señal alterna la expresión equivalente es:

$$E = IZ \quad (3.16)$$

donde  $Z$  representa a la impedancia del circuito con unidades en ohms. A diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito en CA depende de la frecuencia ( $f$ ) de la señal aplicada expresada en unidades de hertz (Hz) o números de ciclos por segundo ( $s^{-1}$ ). La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica, en realidad, los equipos utilizados en estudios de EIS miden la admitancia.

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E} \quad (3.17)$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la relación entre la amplitud de la señal de corriente alterna, la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. El desarrollo matemático de la teoría en que se fundamenta la



técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de una componente real ( $Z_r$ , impedancia real) y una componente imaginaria ( $Z_i$ , impedancia imaginaria).

### 3.3.7.1. Teoría básica

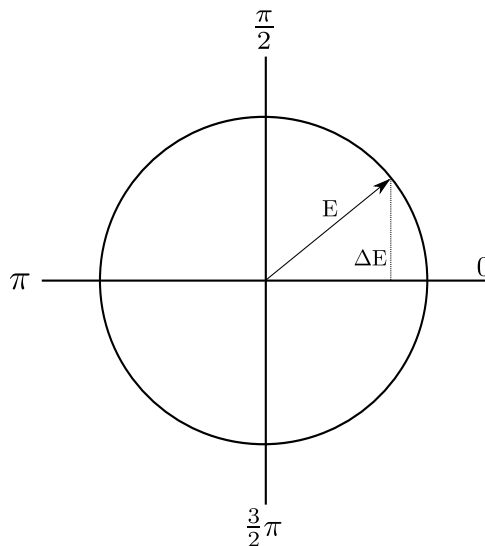
Para comprender la teoría que soporta la técnica de EIS es conveniente describir la corriente y el voltaje como vectores giratorios o *fasores* los cuales pueden ser representados en un plano complejo (Figura 3.19). Este pequeño extracto sobre teoría de EIS fue tomado del trabajo de Mendoza y col.<sup>441</sup>

Un voltaje sinusoidal puede ser representado por la ecuación

$$E = \Delta E \text{sen}(\omega t) \quad (3.18)$$

donde  $E$  es el valor instantáneo del potencial,  $\Delta E$  es la amplitud máxima y  $\omega$  es la frecuencia angular relacionada con la frecuencia  $f$  por la ecuación

$$\omega = 2\pi f \quad (3.19)$$



**Figura 3.19.** Diagrama del fasor correspondiente al potencial alterno de la ecuación 3.18.

En la mayoría de los casos, la corriente ( $I$ ) asociada a una señal de potencial sinusoidal, es también sinusoidal de la misma frecuencia ( $\omega$ ) pero de amplitud y fase

diferente a la del potencial. Esto se puede expresar por la ecuación:

$$I = \Delta I \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (3.20)$$

lo cual significa que en términos de fasores, los vectores giratorios  $I$  y  $E$  están separados en el diagrama polar por un ángulo  $\phi$ .

La respuesta a un potencial  $E$  de un circuito con sólo una resistencia  $R$ , puede ser descrita por la ley de Ohm. Esto en términos de fasores corresponde a una situación en donde el ángulo de fase es  $\phi=0$ . Cuando se tiene un capacitor en el circuito eléctrico debe considerarse que el concepto de capacitancia  $C$  puede definirse a partir de la relación entre el potencial  $E$ , aplicado entre las capas del capacitor y la carga  $q$  en las mismas de acuerdo a la ecuación

$$q = CE \quad (3.21)$$

considerando que la corriente que circula por el capacitor puede expresarse como

$$I = \frac{dq}{dt} \quad (3.22)$$

en donde  $t$  es el tiempo, entonces

$$I = C \frac{dE}{dt} \quad (3.23)$$

y considerando la ecuación 3.18 se puede obtener

$$I = \omega CE \cos(\omega t) \quad (3.24)$$

Si el término  $1/\omega C$  es reemplazado por  $X_c$  (denominado reactancia positiva) se obtiene la expresión

$$I = \frac{E}{X_c} \text{sen} \left( \omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (3.25)$$

La ecuación 3.25 es similar a la ley de Ohm si se reemplaza  $R$  por  $X_c$  y considerando un ángulo de fase diferente de cero e igual a  $\pi/2$ . Como el ángulo de fase es positivo, se dice que la corriente está adelantada con respecto al potencial. Con el fin de simplificar la notación matemática, se puede definir el número  $j = \sqrt{-1}$ . Tanto el potencial como la corriente pueden ser presentados como fasores (vectores rotatorios). Así, el fador  $E$  se define como:

$$E = E \text{sen}(\omega t) \quad (3.26)$$

En términos matemáticos los componentes real e imaginario del fador  $E$  y del fador  $I$  pueden representarse en un diagrama de Argand (también conocido como Nyquist), con el eje de las abscisas correspondiente a la componente real y el eje de las ordenadas correspondiente al componente imaginario.

### 3.3.7.2. Deconvolución de espectros de EIS

La técnica de EIS es una técnica de investigación que por su complejidad es fuente de controversia, debido a muchas veces cada grupo de investigación entiende cosas diferentes de los resultados experimentales dependiendo de sus conocimientos, Orazem y col. ejemplifican esta ambigüedad con la fábula del grupo de ciegos que toca a un elefante y cada uno da una versión distinta de como es el animal dependiendo de que parte toquen.<sup>442</sup> Por lo tanto, la interpretación de los diagramas de impedancia Nyquist o Bode debe hacerse utilizando un conjunto de técnicas para asegurarse de que el modelo que se está proponiendo es una representación de lo que ocurre en la realidad. La EIS se ha empleado para separar contribuciones del bulto de un material y de las fronteras de grano, además de otros procesos que se llevan a cabo en el sistema en estudio. Los valores que caracterizan a cada proceso se pueden obtener en forma más o menos sencilla haciendo los ajustes no lineales con mínimos cuadrados con los paquetes de software conocidos (Zview, Zsimpwin, Boukamp, etc.). Sin embargo, ningún software puede adivinar el circuito equivalente necesario en cada caso y es el investigador quien debe proponerlo, además de que normalmente los paquetes de software tienen poca capacidad para la resolución de procesos traslapados.<sup>443</sup> En sistemas sencillos la labor es fácil, sin embargo, cuando se tienen sistemas complejos con dos o más materiales diferentes en los cuales pueden existir fenómenos traslapados en la escala de frecuencias es muy fácil llegar a una interpretación equivocada del fenómeno físico.

El problema de la separación o deconvolución de los diferentes fenómenos ha sido estudiado por algunos grupos de investigación.<sup>444-455</sup> El método utilizado en este trabajo fue desarrollado por Ruiz-Morales y col.<sup>443, 456</sup> que a su vez está basado en el trabajo de Abrantes y col.<sup>444, 445</sup>

**3.3.7.2.1. Teoría.** En esta nueva representación se define la función  $L(\theta)$  por la ecuación 3.27.

$$L(\theta) = -\log(\tan(\theta)) \quad (3.27)$$

Donde la tangente de  $\theta$  está definida por una relación entre impedancias.

$$\tan(\theta) = \frac{Z_i}{Z_r} \quad (3.28)$$

Dos parámetros se obtienen cuando se dibuja una línea tangente en cualquier punto de la gráfica de  $L(\theta)$  vs.  $\log(f)$ . Estos dos parámetros son la pendiente y la

intersección de la línea tangente. La pendiente,  $\alpha_\theta$  está dada por la primera derivada.

$$\alpha_\theta = \frac{dL(\theta)}{d\log(f)} \quad (3.29)$$

La intersección  $\lambda_\theta$  se obtiene del punto en el cual el logaritmo del parámetro independiente es cero es decir  $\lambda_\theta = L(\theta)_{f=1}$ .

En la nueva representación se grafica la intersección  $\lambda_\theta$  vs. la pendiente  $\alpha_\theta$  o se grafican en tres dimensiones las variables  $\lambda$ ,  $\alpha$ ,  $f$ . Para un espectro con buena resolución, la pendiente de  $L(\theta)$  vs.  $\log(f)$  a frecuencias en las cuales se manifiestan los procesos es  $-1$  y la transición entre dos procesos tiene pendiente  $+1$ , además se pueden presentar valores máximos y mínimos (pendiente cero). Dependiendo del grado de traslapamiento, estas pendientes se desvían de los valores ideales  $-1$  o  $+1$  pero siempre es posible hacer extrapolaciones. Resumiendo, la línea tangente en cada punto de la gráfica  $L(\theta)$  vs  $\log(f)$  está dada por la ecuación

$$L(\theta)_i = (\alpha_\theta)_i \log(f_i) + (\lambda_\theta)_i \quad (3.30)$$

Esta técnica de deconvolución se utilizó en los sistemas más complejos para saber cuantos procesos están contribuyendo a la respuesta eléctrica de estos materiales.

### 3.3.7.3. Arreglo experimental

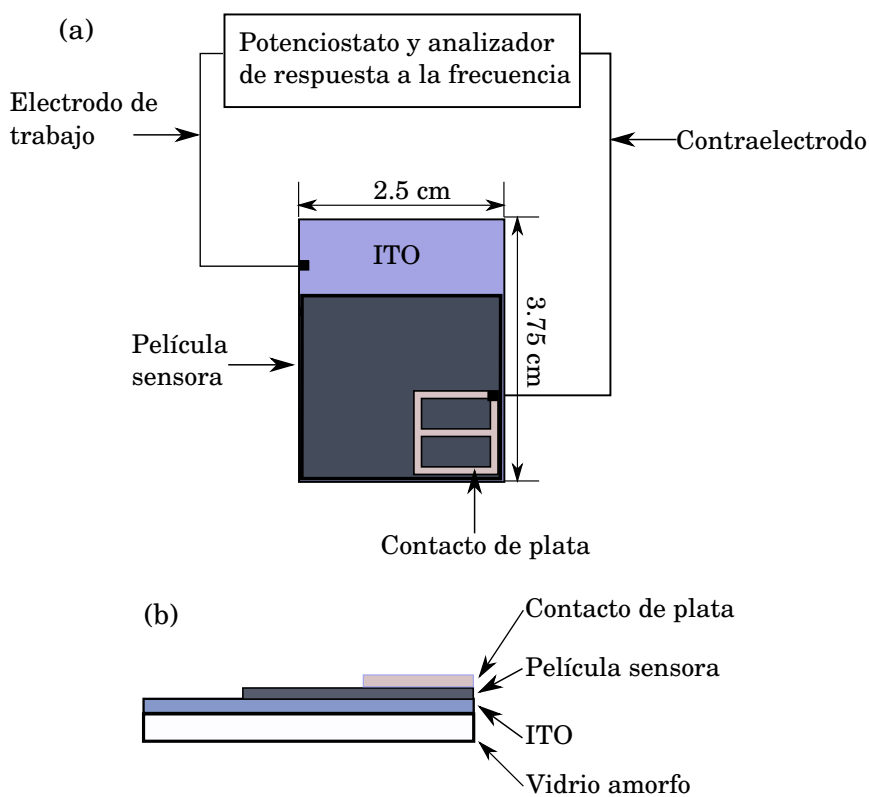
La caracterización de los sensores capacitores se hizo en un equipo Autolab PGS-TAT302N (EcoChemie) que se presenta en la Figura 3.20 y la forma de conectar las películas se presenta en la Figura 3.21. La configuración del sistema de medición electroquímica consistió básicamente en una conexión de 2 electrodos, con el electrodo de trabajo conectado al substrato (ITO) y el contraelectrodo conectado al contacto de plata sobre la película, el sistema escrito en notación electroquímica es:

*electrodo de trabajo/ITO/material sensible/plata/contraelectrodo*

Se aplicó un voltaje alterno de 5-10 mV de amplitud con frecuencia desde  $10^6$  hasta  $10^1$  Hz y se obtuvieron los resultados en forma de impedancia real e imaginaria. La señal de voltaje alterno se aplicó sobre un voltaje de 0 V contra circuito abierto. Los ajustes no lineales de los datos experimentales se hicieron utilizando el software Zsimpwin versión 3.22 (Princeton Applied Research) y el software LVMW versión 8.08 (J. Ross MacDonald).



**Figura 3.20.** Analizador de respuesta a la frecuencia/potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N de EcoChemie.



**Figura 3.21.** Conexiones a la película para el sensor capacitor: (a) vista desde arriba de la película con sus conexiones, (b) distribución lateral de las diferentes capas del sensor capacitor.

### 3.3.8. Cálculo de concentraciones de amoniaco

#### 3.3.8.1. Concentraciones de amoniaco por evaporación de microvolúmenes

La base de este método es la utilización de la ley de los gases ideales para calcular el volumen en fase vapor ocupado por un determinado microvolumen de amoniaco al evaporarse.

La ley de los gases ideales es descrita por la ecuación:

$$PV = nRT \quad (3.31)$$

- $P$  Presión de trabajo absoluta en atmósferas.
- $V$  Volumen en litros.
- $n$  Número de moles.
- $R$  Constante de los gases ideales (0.082057 atm L/mol K).
- $T$  Temperatura de trabajo absoluta en K.

**3.3.8.1.1. Ejemplo.** Calcular la concentración obtenida después de inyectar 20  $\mu\text{L}$  de solución amoniacal al matraz de sensado.

La solución amoniacal utilizada fue una solución de hidróxido de amonio comercial al 28 % en peso (Sigma-Aldrich).

Datos

- $\rho = 0.898 \text{ kg/L} = 898 \text{ g/L}$ .
- Masa molecular del amoniaco = 17 g/mol.
- Volumen del matraz de sensado = 240 mL = 0.24 L.

El volumen líquido es:

$$V = 20 \mu\text{L} = 2 \times 10^{-5} \text{ L}$$

se calcula la masa correspondiente

$$\rho = \frac{m}{v} \implies m_{\text{NH}_3} = \rho v \implies \left( \frac{898 \text{ g}}{\text{L}} \right) (2 \times 10^{-5} \text{ L}) = 1.79 \times 10^{-2} \text{ g}$$

se corrige por el porcentaje en peso

$$m_{NH_3} = (1.79 \times 10^{-2} \text{ g})(0.28) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ g}$$

se calcula el número de moles de amoníaco correspondiente a esa masa

$$n = \frac{5.0 \times 10^{-3} \text{ g}}{17 \text{ g/mol}} = 2.9 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

se calcula el volumen que ocupan estos moles al evaporarse

$$V_{NH_3, \text{vapor}} = \frac{nRT}{P}$$

$$= \frac{(2.9 \times 10^{-4} \text{ moles})(0.082057 \text{ atm L/mol K})(298 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 7.2 \times 10^{-3} \text{ L}$$

finalmente se calcula la concentración de amoníaco dentro del matraz.

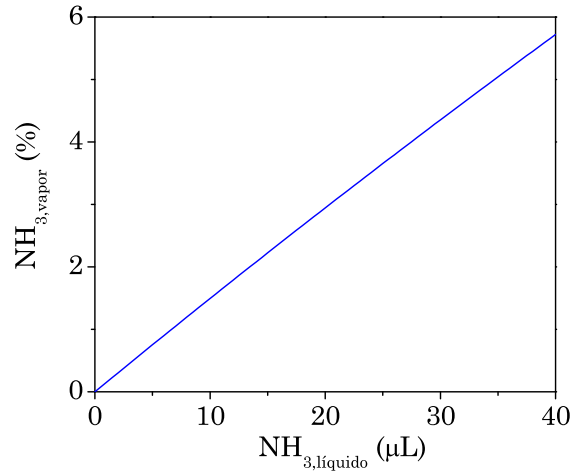
$$\% V_{NH_3} = \frac{7.2 \times 10^{-3} \text{ L}}{7.2 \times 10^{-3} \text{ L} + 0.24 \text{ L}} \times 100 = 2.9 \%$$

Frecuentemente es necesario hacer sensado a diferentes concentraciones de adsorbato y por lo tanto es indispensable conocer que volumen se debe inyectar para obtener determinada concentración. En la Figura 3.22 se muestra la simulación utilizando el software Octave de la variación en la concentración de amoníaco evaporado en el matraz de sensado con respecto al volumen inyectado siguiendo el procedimiento descrito en esta sección. En el apéndice A.1 se presenta el algoritmo en Octave para hacer los cálculos en forma automática.

### 3.3.8.2. Concentración de amoníaco arrastrado por un flujo de nitrógeno

En general este es el método más utilizado en el desarrollo de nuevos sensores de gases pues asegura el establecimiento rápido de una atmósfera con una determinada concentración de adsorbato alrededor del sensor. Además de saber si el sensor responde a un determinado gas es posible conocer su velocidad de respuesta tanto en la adsorción como en la desorción.

El procedimiento seguido para el cálculo de la concentración de amoníaco en el flujo de nitrógeno fue tomado del documento *Methods for estimating air emissions from chemical manufacturing facilities* elaborado por la *Environmental Protection Agency*, EPA de los Estados Unidos.<sup>457</sup> En este modelo, aire u otro gas no condensable entra a un recipiente a velocidad y flujo controlados. Los vapores de descarga que



**Figura 3.22.** Simulación en Octave de la variación de la concentración de amoníaco evaporado en el matraz de sensado con respecto al volumen inyectado.

salen del recipiente durante la operación se asume que están en equilibrio o saturados con el contenido de líquido en el recipiente dentro de un cierto rango de flujos. Se puede calcular la cantidad del componente condensable suponiendo que se conoce el flujo de entrada utilizando la ecuación 3.32. El factor de mezclado  $S_i$  representa el grado de saturación del componente volátil en el gas de arrastre y se encuentra normalmente entre 0 y 1. Un valor de 0.25 para  $S_i$  implica que el gas de salida está a un nivel de saturación del 25 % con respecto a los vapores de solvente en el recipiente, mientras que un valor de 1.0 implica que el gas a la salida está en equilibrio con el contenido de volátiles en el recipiente.<sup>458</sup>

$$E_{R-i} = E_{R-nc} \frac{S_i p_i^{sat}}{p_{nc}^{sat}} \quad (3.32)$$

- $E_{R-i}$  Moles del componente volátil  $i$  que salen por unidad de tiempo.
- $S_i$  Nivel de saturación del flujo de gas a la salida.
- $E_{R-nc}$  Moles de gas no condensable que entran al recipiente por unidad de tiempo.
- $p_i^{sat}$  Presión parcial del componente  $i$  en condiciones de saturación.
- $p_{nc}^{sat}$  Presión parcial del gas no condensable (nitrógeno en nuestro caso) en condiciones de presión saturada del solvente.



El factor de saturación de un vapor es función del coeficiente de transferencia de masa por evaporación  $K_i$ , el área de la superficie del líquido dentro del recipiente y la presión parcial del solvente por encima del líquido dentro del recipiente. Cuando la velocidad de salida es igual a la velocidad de evaporación se obtiene la ecuación 3.33 para el nivel de saturación  $S_i$ .

Nivel de saturación  $S_i$ :

$$S_i = \frac{p_i}{p_i^{sat}} = \frac{K_i A}{K_i A + F} = \frac{K_i A}{K_i A + F_{nc} + S_i F_i^{sat}} \quad (3.33)$$

$$K_i = K_0 \left( \frac{M_0}{M_i} \right)^{1/3} \quad (3.34)$$

$$F_i^{sat} = F_{nc} \frac{p_i^{sat}}{p_{nc}^{sat}} = F_{nc} \frac{p_i^{sat}}{(P_{sys} - p_i^{sat})} \quad (3.35)$$

- $K_i$  Coeficiente de transferencia de masa para el compuesto  $i$ .
- $K_0$  Coeficiente de transferencia de masa de un compuesto de referencia.
- $M_i$  Masa molecular del compuesto  $i$ .
- $M_0$  Masa molecular del compuesto de referencia.
- $A$  Área en la superficie del líquido.
- $F_{nc}$  Flujo volumétrico del gas no condensable (nitrógeno).
- $F_i^{sat}$  Flujo volumétrico del componente  $i$  a presión de vapor saturado.
- $P_{sys}$  Presión del sistema

El flujo volumétrico parcial saturado de cada componente se calcula a partir de la presión de vapor saturado, el flujo de gas no condensable que entra y su presión parcial en condiciones de saturación.

El valor de  $S_i$  se calcula a partir de la ecuación:

$$S_i = \frac{-(K_i A + F_{nc}) + \sqrt{(K_i A + F_{nc})^2 + 4F_i^{sat} K_i A}}{2F_i^{sat}} \quad (3.36)$$

**3.3.8.2.1. Ejemplo.** Calcular la concentración de amoníaco en un flujo de nitrógeno que pasa por un burbujeador que contiene 2 mL de solución amoniacal ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) al 28 % en 8 mL de agua.

Datos

- $M_{\text{NH}_3,\text{sol}} = 17.86 \text{ g/mol}$ .
- $P_{\text{NH}_3,\text{sol}}(27^\circ\text{C}) = 716.15 \text{ mm de Hg}$ .
- $\rho_{\text{NH}_3,\text{sol}} = 0.898 \text{ g/mL}$ .
- $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0 \text{ g/mL}$ .
- $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18.00 \text{ g/mol}$ .
- $P_{\text{H}_2\text{O}}(27^\circ\text{C}) = 23.75 \text{ mm Hg}$ .
- $T = 27^\circ\text{C} = 300.15 \text{ K}$ .
- $V_{\text{NH}_3,\text{sol}} = 2 \text{ mL}$ .

Se calcula la masa del volumen de solución amoniacal

$$m_{\text{NH}_3,\text{sol}} = \rho V = (0.898 \text{ g/mL})(2 \text{ mL}) = 1.796 \text{ g}$$

se calcula la cantidad de moles de solución amoniacal ( $n_{\text{NH}_3,\text{sol}}$ )

$$n_{\text{NH}_3,\text{sol}} = \frac{m_{\text{NH}_3,\text{sol}}}{M_{\text{NH}_3,\text{sol}}} = \frac{1.796 \text{ g}}{17.86 \text{ g/mol}} = 0.10 \text{ moles}$$

se calculan los gramos de agua ( $m_{\text{H}_2\text{O}}$ )

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = (1 \text{ g/mL})(8 \text{ mL}) = 8 \text{ g}$$

se calcula el número de moles de agua ( $n_{\text{H}_2\text{O}}$ )

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{8.0 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 0.44 \text{ moles}$$

el número total de moles es

$$n_{\text{total}} = n_{\text{NH}_3} + n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.10 + 0.44 = 0.54 \text{ moles}$$

se calculan las fracciones molares de cada componente  
fracción molar del amoniaco

$$X_{NH_3,sol} = \frac{0.10}{0.54} = 0.18$$

fracción molar del agua

$$X_{H_2O} = 1 - 0.18 = 0.81$$

con estos valores es posible calcular el peso molecular y la presión de vapor de la mezcla multiplicando las fracciones porcentuales en moles de cada componente por su peso molecular y por la presión de vapor de los componentes puros y sumando los resultados por separado de cada propiedad:

$$P_{mezcla} = X_{NH_3}P_{NH_3,sol} + X_{H_2O}P_{H_2O} = (0.18)(715) + (0.81)(23.75)$$

$$P_{mezcla} = 148 \text{ mm Hg}$$

masa molecular de la mezcla

$$M_{mezcla} = X_{NH_3,sol}M_{NH_3,sol} + X_{H_2O}M_{H_2O} = (0.18)(17.86) + (0.81)(18)$$

$$M_{mezcla} = 17.79 \text{ g/mol}$$

Con la presión de vapor y la masa molecular de la mezcla se puede utilizar el método expuesto en la sección anterior.

Primero se procede a calcular el valor del coeficiente de transferencia de masa del amoniaco, para esto se utiliza el coeficiente conocido del agua de 0.83 cm/s:

$$K_i = K_0 \left( \frac{M_0}{M_{mezcla}} \right)^{1/3} = 0.83 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \left( \frac{18.00 \text{ g/mol}}{17.79 \text{ g/mol}} \right)^{1/3} = \dots$$

conversión de unidades al sistema inglés que maneja el documento del cual se tomó este método

$$\dots = 0.833 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \times \frac{60 \text{ s.ft}}{30.48 \text{ min.cm}} = 1.63 \frac{\text{ft}}{\text{min}}$$

$$p_{mezcla}^{sat} = 148 \text{ mmHg}$$

$$p_{nitrógeno}^{sat} = 760 - 148 = 612 \text{ mmHg}$$

$$F_{nitrógeno} = 150 \frac{\text{mL}}{\text{min}} \left( \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ mL}} \right) \left( \frac{1 \text{ ft}}{3.048 \text{ dm}} \right)^3 = 0.0053 \frac{\text{ft}^3}{\text{min}}$$

$$F_{mezcla}^{sat} = \left(0.0053 \frac{ft^3}{min}\right) \frac{148 mm Hg}{612 mm Hg} = 0.00129 \frac{ft^3}{min} = 36.5 \frac{mL}{min}$$

el área superficial en el dedo frío es  $\approx 0.00021 ft^2$  con la cual se procede a calcular el nivel de saturación del flujo de salida a causa de la mezcla amoniaco-agua

$$S_{mezcla} = \frac{-((1.63)(0.00021) + 0.0053) + \sqrt{((1.63)(0.00021) + 0.0053)^2 + 4(0.00129)(1.63)(0.00021)}}{2(0.00129)} = 0.059$$

se procede a calcular el flujo del amoniaco por unidad de tiempo

$$F_{NH_3} = \left(0.00129 \frac{ft^3}{min}\right) (0.059) = 7.6 \times 10^{-5} \frac{ft^3}{min} = 2.15 \frac{mL}{min}$$

con lo cual es posible calcular el porcentaje de la mezcla en el flujo de salida

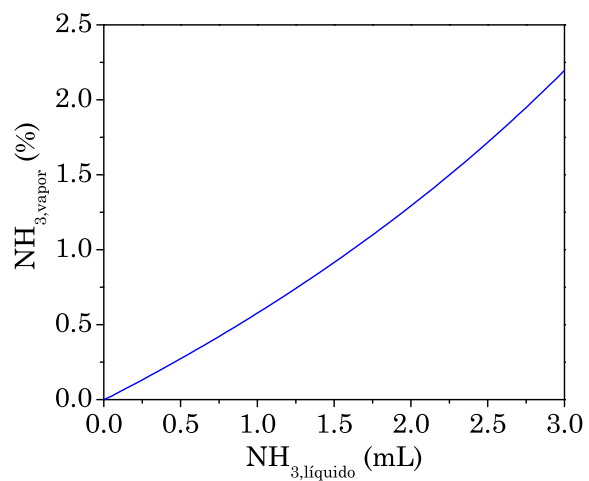
$$\%NH_3 = \left(\frac{2.15 mL/min}{150 mL/min + 36.5 mL/min}\right) \times 100 = 1.15 \%$$

Para conocer el rango de concentración en función del volumen introducido en el dedo frío se hizo una simulación con el software Octave y la gráfica resultante se presenta en la Figura 3.23. En el apéndice A.2 se presenta el algoritmo en Octave para hacer los cálculos en forma automática

En la gran mayoría de los estudios sobre sensado de gases y en las normas acerca de los límites permitidos, se utilizan frecuentemente las unidades de *partes por millón* (ppm), para pasar de unidades de porcentaje a ppm se utiliza la fórmula presentada en la ecuación 3.37.

$$Concentración (ppm) = Concentración (\%) \times 10000 \quad (3.37)$$

En este capítulo se han presentado las técnicas elaboración y de caracterización de materiales. En el Capítulo 4 se presentan los resultados de la caracterización química y estructural y en el Capítulo 5 se presentan los resultados de la caracterización eléctrica.



**Figura 3.23.** Simulación en Octave de la variación de la concentración de amoníaco evaporado con respecto al volumen de amoníaco líquido.

# Capítulo 4

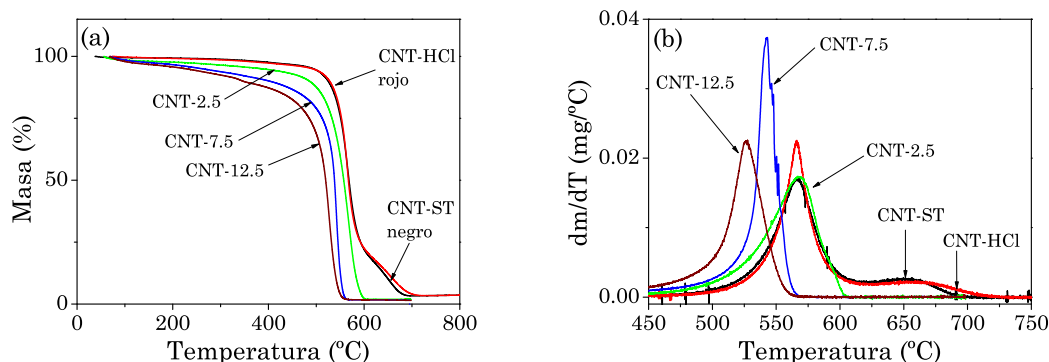
## Caracterización química y microestructural

La estructura de este capítulo se desarrolla en seis secciones, con las tres primeras enfocadas en la caracterización de las materias primas para la elaboración de películas sensoras de composites y las tres últimas enfocadas en el estudio de propiedades de los materiales composites.

### 4.1. Termogravimetría

Los resultados de termogravimetría (TGA) en oxígeno de nanotubos de carbono sin y con tratamientos químicos se presentan en la Figura 4.1. La Figura 4.1(a) presenta la variación porcentual de la masa y la Figura 4.1(b) presenta la derivada de la masa, ambas gráficas con respecto a la variación de la temperatura. La Tabla 4.1 presenta las temperaturas de oxidación de las diferentes muestras de CNT, determinadas de la Figura 4.1(b). Se pueden mencionar dos datos importantes: 1. Las muestras de CNT sin y con tratamiento en ácido clorhídrico contienen dos tipos de materiales, uno que ocupa  $\approx 80\%$  de la masa, con temperatura de oxidación de  $\approx 566^\circ\text{C}$  y otro que se oxida a  $\approx 650^\circ\text{C}$  y que comprende  $\approx 15\%$  de la masa, 2. Se observa que conforme se incrementa la intensidad del tratamiento químico la temperatura de oxidación de la mayor parte de la masa disminuye a  $542^\circ\text{C}$  para CNT-7.5 y a  $526^\circ\text{C}$  para CNT-12.5. Analizando la Figura 4.1 se puede mencionar que el tratamiento aplicado al material CNT-2.5 sirve para eliminar impurezas, carbono amorfo y probablemente metales; la ausencia de la fracción que requiere mayor temperatura de oxidación parece coincidir con el 10% de impurezas que menciona el fabricante. Por otro lado, los tratamientos aplicados a los materiales CNT-7.5 y CNT-12.5 además

de purificar los materiales, provocan un ataque a la estructura de los nanotubos lo cual se evidenciaría por la disminución en la temperatura de oxidación y la pérdida constante de grupos funcionales.



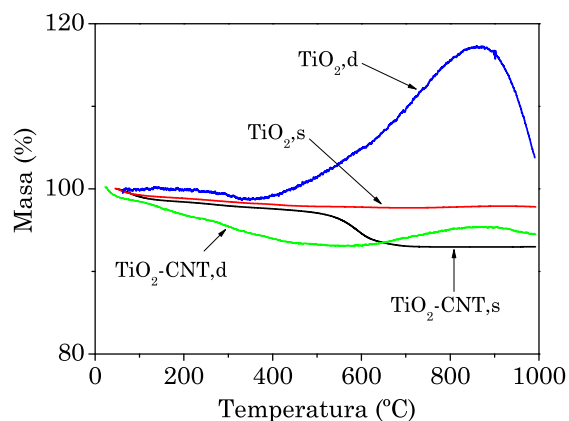
**Figura 4.1.** Estudios de termogravimetría con flujo de 5 mL/min de oxígeno y rampa de calentamiento de 5°C/min de nanotubos de carbono sin y con oxidaciones químicas: (a) pérdida de masa vs temperatura; (b) derivada de la masa con respecto a la temperatura.

**Tabla 4.1.** Temperaturas de oxidación determinadas por TGA, de CNT con diferentes tratamientos químicos.

Material	Temperatura de oxidación (°C)
CNT-ST	566
CNT-HCl	566
CNT-2.5	567
CNT-7.5	542
CNT-12.5	526

También se hicieron estudios de TGA de  $\text{TiO}_2$  y de algunos composites en oxígeno y los resultados se presentan en la Figura 4.2. Una de las muestras de  $\text{TiO}_2$  se obtuvo raspando una película de  $\text{TiO}_2$  depositada por dip coating y horneada a 400°C por una hora ( $\text{TiO}_{2,d}$ ), y la otra se obtuvo de material sintetizado en polvo por precipitación y horneado a 400°C por una hora ( $\text{TiO}_{2,s}$ ). En la Tabla 4.2 se resumen los tiempos y condiciones de los tratamientos térmicos aplicados a los materiales de  $\text{TiO}_2$  y a los composites.

Se pueden observar características muy diferentes entre los dos materiales compuestos puesto que el material obtenido de la película elaborada por dip coating ( $\text{TiO}_{2,d}$ )



**Figura 4.2.** Estudios de termogravimetría en aire de  $\text{TiO}_2$  y de composites  $\text{TiO}_2$ -CNT. El  $\text{TiO}_{2,d}$  fue obtenido de películas elaboradas por dip coating y el  $\text{TiO}_{2,s}$  se obtuvo de polvos precipitados de soluciones sol gel. El composite  $\text{TiO}_2$ -CNT<sub>d</sub> se obtuvo de una película depositada por dip coating a partir de una solución sol gel con concentración de 2 mg/ml de CNT-2.5 y el composite  $\text{TiO}_2$ -CNT<sub>s</sub> se sintetizó en forma de polvo a partir de una solución sol gel con contenido de 10 % en peso de CNT-2.5.

**Tabla 4.2.** Tratamientos térmicos aplicados a los materiales de las películas de  $\text{TiO}_2$  y de los composites.

Tratamiento	$\text{TiO}_{2,s}$ , $\text{TiO}_2$ -CNT <sub>s</sub>	$\text{TiO}_{2,d}$ , $\text{TiO}_2$ -CNT <sub>d</sub>
1	En polvo, 1 h, 400°C, aire	En película, 5 min entre cada inmersión (15 inmersiones), 400°C, aire
2		En película, 1 h, 400°C, aire



presenta un aumento en su masa de  $\approx 15\%$  en el rango de 600 a  $850^\circ\text{C}$ , mientras que el material sintetizado en polvo ( $\text{TiO}_{2,s}$ ) prácticamente no presenta variación en su masa en el rango de estudio. En el caso de los compositos, el material  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_s$  presenta una disminución en la masa a  $\approx 600^\circ\text{C}$  de  $\approx 7\%$  por lo cual se puede suponer que lo que se está perdiendo es el contenido de CNT, después de esa transición, el comportamiento es prácticamente constante. En contraste, el composito  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_d$  sintetizado por dip coating presenta pérdida constante de masa hasta la temperatura de  $\approx 600^\circ\text{C}$ , donde al igual que el  $\text{TiO}_2$  elaborado por la misma técnica se revierte la tendencia descendente por una ascendente hasta la temperatura de  $\approx 900^\circ\text{C}$ .

La principal diferencia entre los procesos de elaboración de películas sensoras por las técnicas de serigrafía y de dip coating es que en la primera técnica se utilizaron baños sol gel con aproximadamente el doble de ácido clorhídrico del que se utilizó en los baños para elaborar películas por dip coating. En cuanto a las demás variables, las concentraciones de CNT-2.5 en las soluciones sol gel de ambos compositos fueron las mismas, además, como se aprecia en la Tabla 4.2 las condiciones de horneado son muy semejantes, siendo un poco mayor el tiempo de horneado en las películas elaboradas por dip coating por el horneado entre cada inmersión.

El comportamiento diferente en TGA entre los materiales provenientes de ambas técnicas, principalmente, el aumento en peso de los materiales depositados por dip coating sugiere que esta técnica produce materiales muy compactos y poco oxidados mientras que la técnica de la precipitación en forma de polvo deja a los átomos de Ti accesibles para la reacción con el oxígeno del ambiente de tal forma que el horneado en aire previo al estudio de TGA lo oxida casi completamente. El peso molecular del  $\text{TiO}_2$  estequiométrico es de 79.86 g/mol (Ti: 47.86 g, O: 16 g), por lo tanto, el aumento del 15% en peso y suponiendo que se alcanza la relación estequiométrica a  $\approx 850^\circ\text{C}$  (un átomo de Ti y dos átomos de O) sugiere que originalmente se tiene un dióxido de titanio con la fórmula  $\text{TiO}_{1.25}$ , que se deduce de que los dos átomos de  $\text{O}_2$  de la fórmula estequiométrica representan el 40% del peso molecular, por lo tanto, la incorporación de  $\approx 15\%$  en peso de oxígeno indica que hacía falta 0.75 átomos de  $\text{O}_2$  para oxidar completamente al Ti. En el caso de los compositos, el aumento menor en el peso a altas temperaturas del composito  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_d$  en comparación con el  $\text{TiO}_{2,d}$  sugiere que al mezclar en la solución sol gel  $\text{TiO}_2$  con CNT, estos últimos, participan activamente inyectando huecos que oxidan al Ti en estado reducido, de tal forma que al analizar este material en TGA ya no se observa un incremento tan grande en el peso.

## 4.2. Espectroscopía infrarroja

En esta sección se presentan los resultados de los estudios de espectroscopía infrarroja tanto de ATR como de transmitancia. En la Figura 4.3 se presentan los resultados de los estudios de ATR de los CNT comerciales sometidos a diferentes oxidaciones químicas, comparados contra el espectro de los CNT sin tratamiento químico.

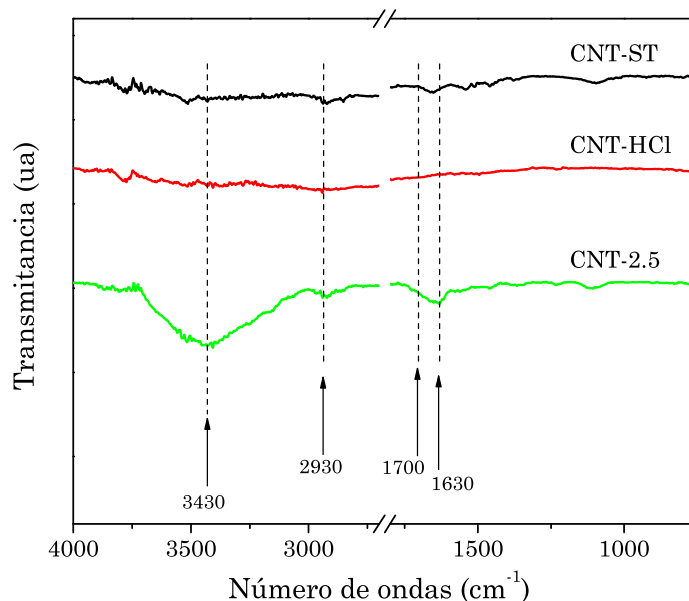
Con respecto a la interpretación de resultados, cuando se asignan picos a unos grupos específicos en la región infrarroja, son más útiles las vibraciones de estiramiento. En forma general, los estiramientos se pueden dividir en cuatro regiones como se muestra en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3.** Clasificación general de las vibraciones de estiramiento.

Región	Enlaces
3700-2500 $\text{cm}^{-1}$	Enlaces simples al hidrógeno
2300-2000 $\text{cm}^{-1}$	Enlaces triples
1900-1500 $\text{cm}^{-1}$	Enlaces dobles
1400-650 $\text{cm}^{-1}$	Enlaces simples (a átomos diferentes del hidrógeno)

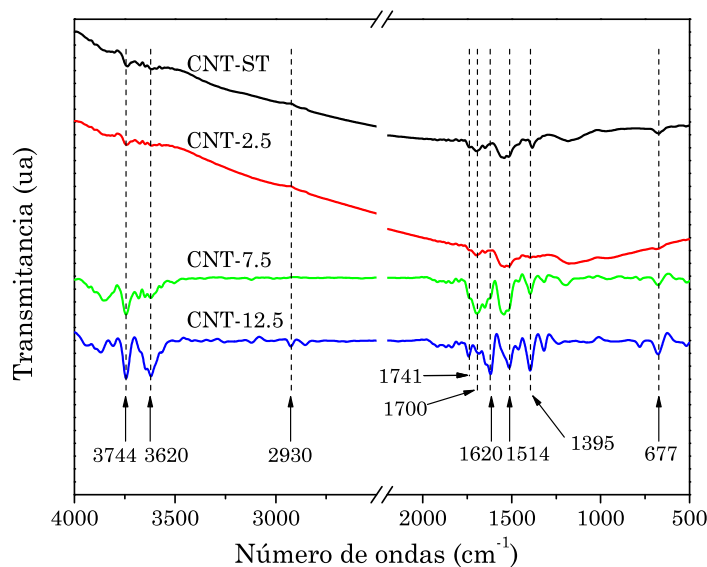
De acuerdo a esta clasificación, las absorciones a 1630 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a dobles enlaces. La absorción a 1630  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del doble enlace C=C ópticamente activo debido a la funcionalización mientras que la absorción a 1700  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del doble enlace perteneciente al grupo carbonilo R(C=O)R. La señal a 2930  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración asimétrica de estiramiento de los enlaces sencillos del hidrógeno con un carbono unido a un doble enlace (=C-H<sub>2</sub>) y la franja amplia entre 3000 y 3700  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace O-H de los grupos hidroxilos en diferentes formas: 1. De 3000 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , el O-H unido a grupos carboxílicos, 2. de 3580 a 3620  $\text{cm}^{-1}$ , el O-H del agua, 3. de 3600 a 3650  $\text{cm}^{-1}$ , el O-H de grupos hidroxilos. De lo observado en esta figura se puede concluir que en este grupo de datos, el material que presenta algún grado de funcionalización es el material CNT-2.5, mientras que el tratamiento en HCL no parece afectar la superficie de los CNT.

La Figura 4.4 muestra los resultados de espectroscopía infrarroja en el modo de transmitancia de los nanotubos de carbono sin y con tratamientos químicos en soluciones ácidas con diferentes concentraciones. Las absorciones se aprecian mejor que en el método de ATR, además se observa mejor resolución. En esta figura además de las absorciones observadas en la medición de ATR se observan otras bandas de



**Figura 4.3.** Estudios de ATR de CNT comerciales y con algunos tratamientos químicos.

absorción, principalmente en los materiales CNT-7.5 y CNT-12.5. La absorción a  $3744\text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace aromático C-H mientras que la banda de absorción con más intensidad a  $3620\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace O-H de grupos hidroxilos en sus diferentes formas. La absorción a  $2930\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración asimétrica de estiramiento del enlace hidrógeno con un carbono unido a un doble enlace ( $=\text{C}-\text{H}_2$ ). La señal a  $1741\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace  $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H}$ , la señal a  $1700\text{ cm}^{-1}$  es el doble enlace  $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{R}$  y la absorción que en ATR apareció a  $1630\text{ cm}^{-1}$  ahora aparece un poco desfasada a  $1620\text{ cm}^{-1}$  (enlace C=C). Las absorciones a  $1514$  y a  $1395\text{ cm}^{-1}$  corresponden al doblamiento del doble enlace del grupo carboxilo y al estiramiento asimétrico del grupo  $\text{SO}_2$  respectivamente. Por último la señal a  $677\text{ cm}^{-1}$  parece corresponder al enlace C-S donde el C pertenece a un anillo aromático. Con esta figura se confirma que conforme se incrementa la intensidad del tratamiento químico la intensidad de las absorciones relacionadas con grupos funcionales como hidroxilos, carbonilos, carboxilos y grupos con contenido de azufre y oxígeno también se incrementa, por lo tanto, los materiales CNT-7.5 y CNT-12.5 son de los que se esperaría un menor comportamiento hidrofóbico y en consecuencia una mayor capacidad para mezclarse con el  $\text{TiO}_2$ . La interpretación de los resultados se hizo en base al trabajo de Stuart.<sup>459</sup>

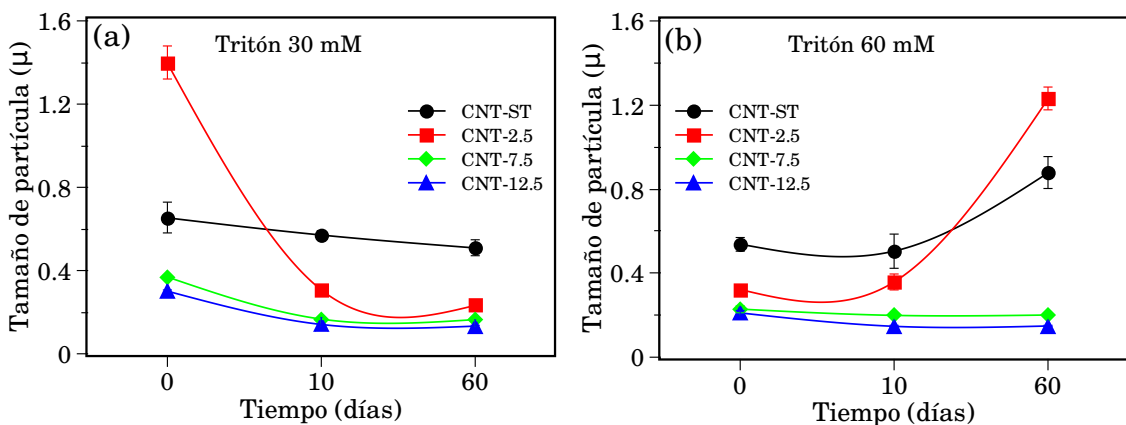


**Figura 4.4.** Resultados de FTIR en modo de transmitancia de nanotubos de carbono sin tratamiento y con funcionalizaciones en soluciones ácidas con diferentes concentraciones de ácido nítrico.

### 4.3. Tamaño de partícula y potencial zeta de tintas con CNT

Los resultados de la caracterización del tamaño de partícula y potencial zeta ( $\zeta$ ) de las soluciones acuosas de nanotubos de carbono utilizadas en la elaboración de sistemas multicapa con la configuración  $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{TiO}_2$  se muestran en las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7. La Figura 4.5(a) presenta la variación con el tiempo del tamaño de partícula de soluciones acuosas con concentración 30 mM de Tritón X-100, que corresponde a una relación en peso de Tritón/CNT=0.6 ( $[\text{Tritón}]=30$  mM) y puestas en ultrasonido por 30 min antes de cada medición. Se puede observar que las muestras de CNT-ST y de CNT-2.5 presentan los valores más grandes, en especial, la muestra CNT-2.5 que presenta un valor un tanto anómalo de  $\approx 1 \mu\text{m}$ . El valor del tamaño de partícula tiende a disminuir con el tiempo hasta valores de  $\approx 100$  nm en nanotubos funcionalizados. La tendencia sugeriría que las soluciones coloidales son estables. En contraste, las muestras con mayor contenido de surfactante  $[\text{Tritón}]=60$  mM, relación Tritón/CNT=1.2 (Figura 4.5(b)), muestran el fenómeno de aglomeración con el tiempo, solo en las muestras sin o con poca funcionalización. El comportamiento

de las tintas CNT-7.5 y CNT-12.5 se observa muy estable en el rango de medición y se mantiene en el orden de  $\approx 100$  nm y es muy similar con ambas concentraciones de surfactante.

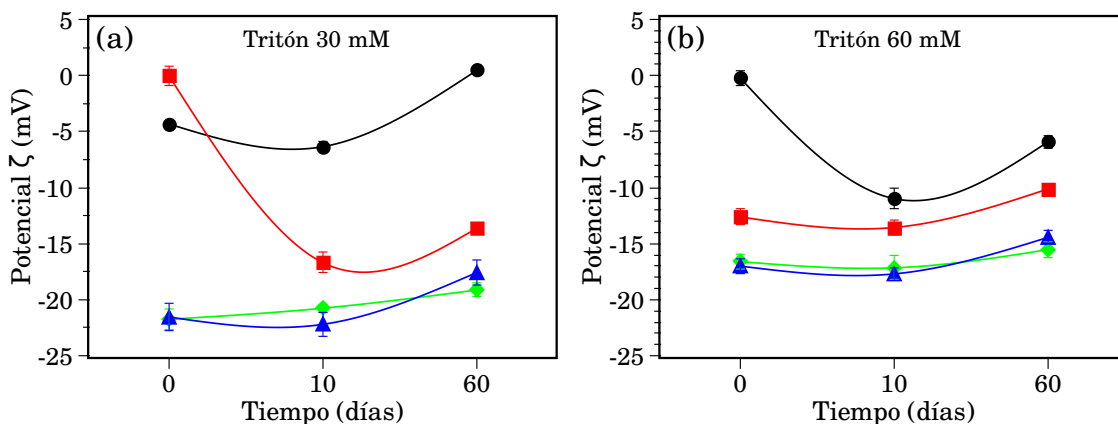


**Figura 4.5.** Variación del tamaño de partícula de soluciones de CNT en función del tiempo de almacenamiento, de la concentración de tritón X-100 y del grado de oxidación química: (a) Tritón/CNT=0.6; (b) Tritón/CNT=1.2. Tiempo de ultrasonido antes de cada medición: 30 min.

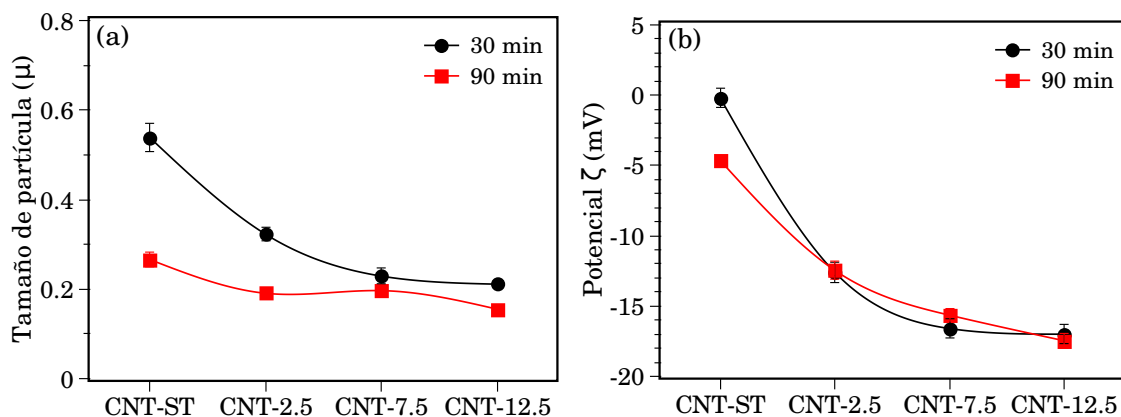
Los valores de potencial  $\zeta$  se muestran en la Figura 4.6 y coinciden con valores reportados por otros grupos de investigación.<sup>460</sup> El criterio de estabilidad de las soluciones coloidales ( $|\zeta| > 30$ , ver Sección 3.3.4.2), parece no cumplirse en tintas con tritón en el rango de 30 y 60 mM, particularmente si el nanotubo no está funcionalizado. También es notorio el menor potencial  $\zeta$  a mayor contenido de tritón, que pudiera explicarse considerando que esta última concentración es 250 veces superior a la concentración micelar crítica del surfactante (0.24 mM),<sup>461</sup> por lo que no está ayudando a dispersar los CNT y la situación se complica aún más.

Otro parámetro importante en la dispersión de nanotubos de carbono en soluciones acuosas es el tiempo en ultrasonido. La Figura 4.7(a) muestra el efecto en el tamaño de partícula de soluciones acuosas con relación Tritón/CNT=0.6 en baños ultrasónicos de 30 y 90 min. Los tiempos de 90 min producen tamaños de partículas menores y la diferencia es más importante en las muestras CNT-ST y CNT-2.5, volviéndose mínima en las muestras CNT-7.5 y CNT-12.5. La gráfica de potencial  $\zeta$  de los CNT funcionalizados (Figura 4.7(b)) no depende del tiempo de ultrasonido, solo se observa una pequeña diferencia en CNT sin funcionalizar.

De estos estudios se puede extraer información importante para la posterior elaboración de los materiales compósitos.



**Figura 4.6.** Variación del potencial  $\zeta$  de soluciones de CNT en función del tiempo de almacenamiento, de la concentración de tritón X-100 y de la oxidación química: (a) Tritón/CNT=0.6; (b) Tritón/CNT=1.2. Código de colores: círculo negro: CNT-ST, cuadro rojo: CNT-2.5, rombo verde: CNT-7.5, triángulo azul: CNT-12.5. Tiempo de ultrasonido antes de cada medición: 30 min.



**Figura 4.7.** Tamaño de partícula y potencial  $\zeta$  de soluciones acuosas de CNT Tritón/CNT=0.6 en función de la oxidación química y del tiempo en ultrasonido antes de cada medición: (a) tamaño de partícula vs tiempo; (b) potencial  $\zeta$  vs tiempo.

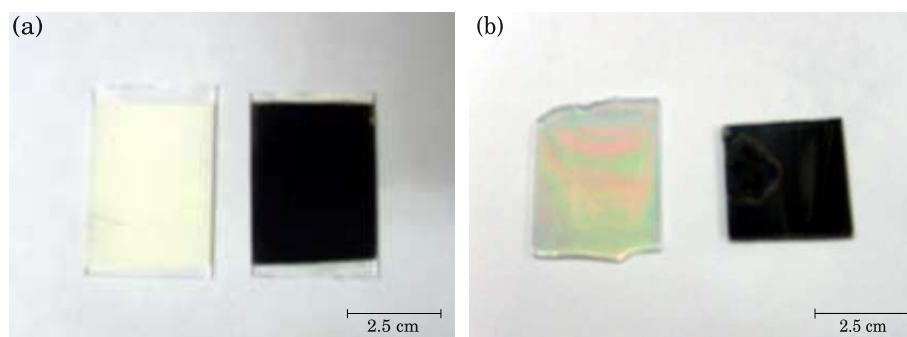
- Con las funcionalizaciones más intensas se obtienen las mejores dispersiones pues se observan los tamaños de partículas menores y los valores de valores de potencial  $\zeta$  más altos ( $\approx -20$  mV).
- Las concentraciones de tritón de 30 mM (Tritón/CNT=0.60) dan mejores dispersiones que las de 60 mM (Tritón/CNT=1.2).
- Tiempos de ultrasonido más largos que 30 min ayudan en tintas con CNT sin funcionalizar ó poco funcionalizados, con CNT con funcionalizaciones más intensas, 30 min es suficiente.

Por lo tanto, las condiciones elegidas para la elaboración de las tintas utilizadas para la elaboración de sistemas multicapa fueron: concentraciones de tritón de 30 mM, tiempos de ultrasonido de 30 min y CNT con funcionalizaciones fuertes. Se utilizaron tintas de CNT-ST y CNT-2.5 como testigos.

#### 4.4. Microscopía óptica y propiedades ópticas.

En la Figura 4.8 se presentan algunas de las películas de  $\text{TiO}_2$  y compositos elaboradas por serigrafía (Figura 4.8(a)) y por dip coating (Figura 4.8(b)). Es clara la diferencia en reflectancia y consistencia de los materiales provenientes de ambos métodos; las películas obtenidas por serigrafía son opacas gruesas y con problemas de adherencia, mientras que las películas elaboradas por dip coating (principalmente las de  $\text{TiO}_2$ ) son más reflectivas y están firmemente adheridas al sustrato. La Tabla 4.4 resume los espesores de las películas obtenidas por ambos métodos, donde la incorporación del carbono causa un aumento del 30 % en la película serigráfica, mientras que en la de dip coating el aumento es de 400 %. La Figura 4.9 presenta los cambios en la transmitancia óptica y la reflectancia especular. En ambas técnicas, la presencia de CNT disminuye la transmitancia y la reflectancia especular más allá de lo que se esperaría debido a un efecto de espesor. La reflectancia especular de las películas de  $\text{TiO}_2$  de dip coating es más alta que la observada en las películas de serigrafía del mismo material, pero es aproximadamente la misma ( $\approx 2$  %) en el caso de los compositos.

En la Figura 4.10 se presentan las fotografías de películas de sistemas multicapa con la configuración  $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{TiO}_2$ . En estas películas el  $\text{TiO}_2$  fue elaborado por dip coating, en la película de la Figura 4.10(a) la capa de CNT fue depositada por goteo y posterior esparcimiento sobre el sustrato, mientras que en la Figura 4.10(b) la capa de CNT fue elaborada por spray con aerógrafo. La utilización de calor para un secado más rápido así como el depósito de CNT por spray produce gotas mucho más



**Figura 4.8.** Fotografías de películas elaboradas: (a) serigrafía,  $\text{TiO}_2$  (izquierda), compuesto  $\text{TiO}_2$ -CNT-2.5 (derecha); (b) dip coating,  $\text{TiO}_2$  (izquierda),  $\text{TiO}_2$ -CNT-2.5 (derecha).

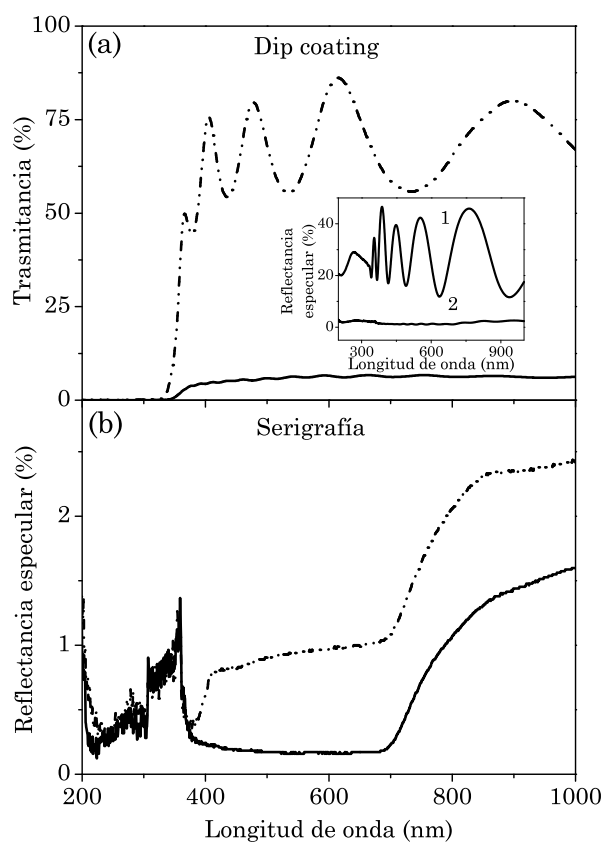
**Tabla 4.4.** Espesor de películas elaboradas por serigrafía y por dip coating.

Material	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
$\text{TiO}_2$ serigrafía	1.5
$\text{TiO}_2$ -CNT-2.5 serigrafía	2.0
$\text{TiO}_2$ dip coating	0.3
$\text{TiO}_2$ -CNT-2.5 dip coating	1.6

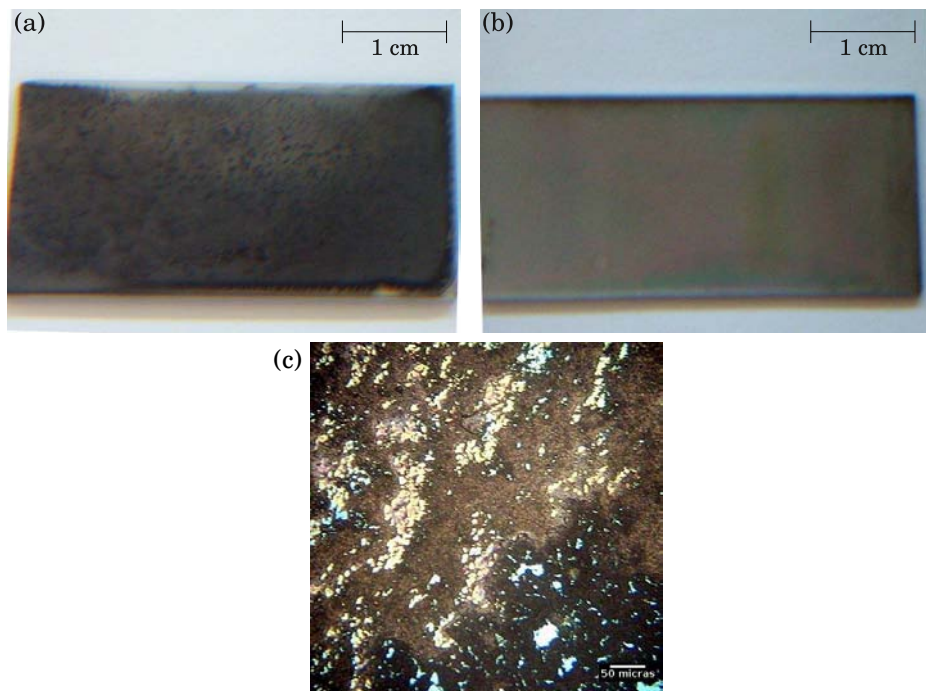
pequeñas y fáciles de secar lo que produce películas mucho más uniformes (Figura 4.10(b)) y con la que se esperaba una respuesta eléctrica más uniforme en el sentido, así como una mejor integración entre los dos materiales. La Figura 4.10(c) es una imagen de microscopía óptica de la película mostrada en la Figura 4.10(a), como se observa a nivel macroscópico en esta imagen se aprecia mejor la gran aglomeración de CNT causada por la forma de depósito. Para contrastar la apariencia entre las películas de  $\text{TiO}_2$  y la de los composites optimizados en la Figura 4.11 se presentan las películas depositadas sobre vidrio Corning de  $1'' \times 3''$  (Figura 4.11(a)) y sobre ITO de  $1'' \times 3''$  (Figura 4.11(b)). En ambos casos las películas de CNT fueron depositadas por spray.

La Figura 4.12 presenta las imágenes de microscopía óptica de los composites optimizados con la configuración  $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{TiO}_2$  con CNT depositados por spray (CNT-ST, CNT-2.5, CNT-7.5 y CNT-12.5) junto con las distribuciones de diámetros de grano. Las cuatro películas muestran características muy particulares. Se observa que en el composite  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$  se aprecian granos en color negro de hasta  $\approx 50 \mu\text{m}$  los cuales son grupos de nanotubos unidos por fuerzas de Vander Waals. En el caso del composite  $\text{TiO}_2/\text{CNT-2.5}/\text{TiO}_2$  se pueden observar que el tamaño de grano disminuye en términos generales pues el tamaño máximo es de  $\approx 35 \mu\text{m}$ , sin embargo,

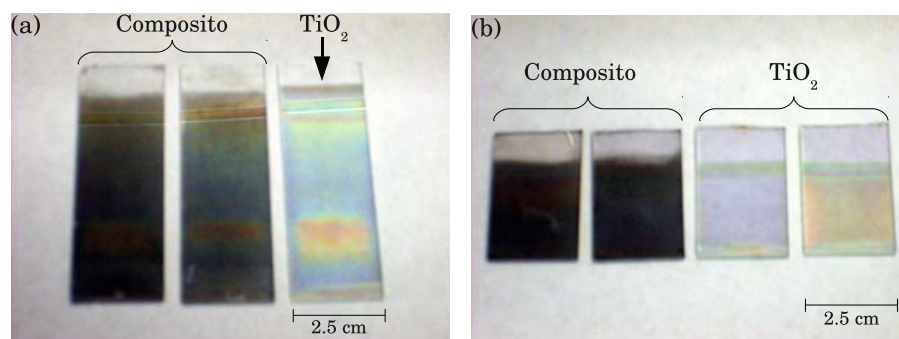




**Figura 4.9.** Propiedades ópticas de películas elaboradas por: (a) dip coating; (b) serigrafía.  $\text{TiO}_2$  (línea punteada),  $\text{TiO}_2$ -CNT (línea continua). En el inserto se presenta la reflectancia especular del  $\text{TiO}_2$  (1) y del compuesto  $\text{TiO}_2$ -CNT (2).



**Figura 4.10.** Películas de sistemas multicapa con la configuración  $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{TiO}_2$  con la capa de CNT elaborada por: (a) goteo y dispersión; (b) spray con aerógrafo.



**Figura 4.11.** Películas de  $\text{TiO}_2$  y del compuesto optimizado con la configuración  $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{TiO}_2$ , la película de CNT fue depositada por spray: (a) películas depositadas sobre vidrio Corning; (b) películas depositadas sobre ITO.

la cantidad de granos se mantiene aproximadamente en el mismo número. En el composito  $\text{TiO}_2/\text{CNT-7.5}/\text{TiO}_2$  se observan algunos granos de CNT que alcanzan un máximo de  $45 \mu\text{m}$ , pero en general hay una disminución significativa en la cantidad de los mismos. Para el material  $\text{TiO}_2/\text{CNT-12.5}/\text{TiO}_2$  se observa que existe disminución tanto en la cantidad como en el tamaño de las partículas de CNT, pues la cantidad de granos se ha reducido en aproximadamente la mitad, y el tamaño máximo es de  $\approx 35 \mu\text{m}$ .

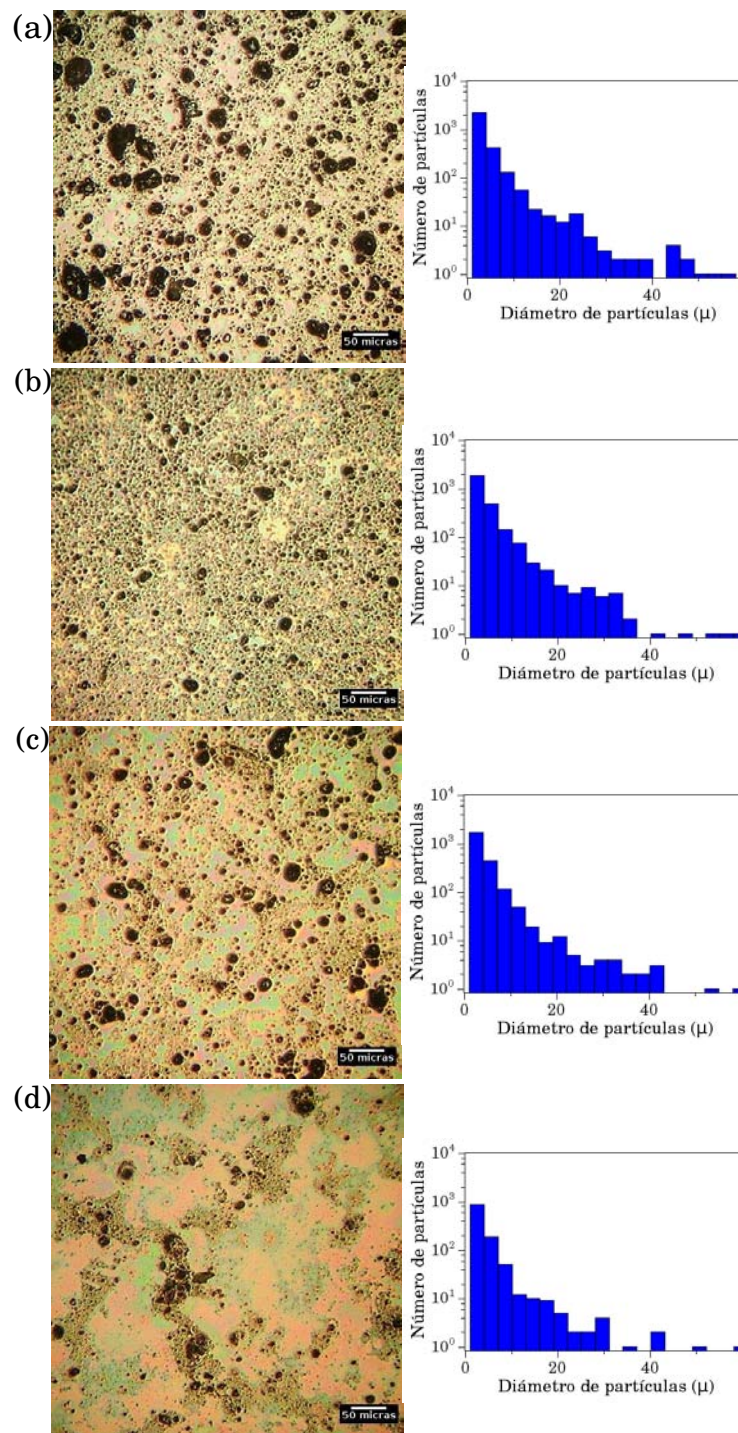
En términos generales, con el incremento de la intensidad del tratamiento químico se observa la disminución tanto en la cantidad como en el tamaño de las partículas conformadas por grupos de CNT lo cual puede deberse a dos razones:

1. La funcionalización produce una mejor dispersión de los CNT lo cual evita la formación de las grandes partículas observadas en el composito  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$  y constituidas por grupos de CNT.
2. El aumento de la intensidad de la funcionalización produce la formación de enlaces entre los CNT y el  $\text{TiO}_2$  lo cual contribuye a aumentar el grado de dispersión a niveles casi moleculares (ausencia de granos en el microscopio óptico).

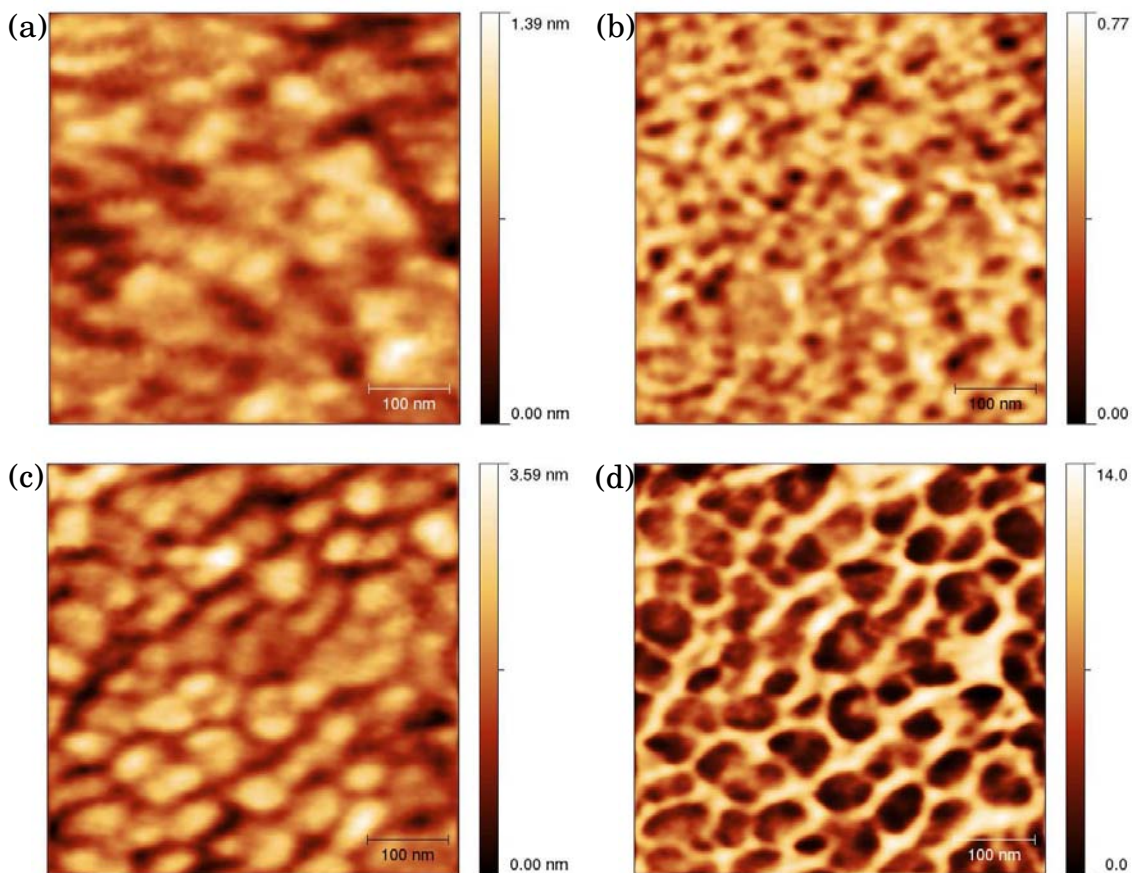
## 4.5. Microscopía de fuerza atómica

En la Figura 4.13 se presentan imágenes de AFM de topografía y de contraste de fases de películas de  $\text{TiO}_2$  horneadas en aire a  $400$  y  $600^\circ\text{C}$ . En las imágenes de los materiales a  $400^\circ\text{C}$  se puede observar que el tamaño de grano es de  $\approx 25 \text{ nm}$ , en la imagen de contraste de fases los granos aparecen en color oscuro y los colores claros corresponden a las fronteras de grano, por lo tanto, la abundancia de colores claros indica abundancia de las fronteras de grano. En el caso de las imágenes de  $\text{TiO}_2$  a  $600^\circ\text{C}$ , se aprecia que por efecto de la temperatura ha ocurrido un sinterizado de los granos pequeños de  $\text{TiO}_2$  y el tamaño promedio ha aumentado a  $\approx 40 \text{ nm}$ . En la imagen de contraste de fases se pueden observar con gran claridad las fronteras de granos en colores claros y se nota que la densidad de granos ha disminuido. El crecimiento de los granos cristalinos por efecto de la temperatura ocurre en las tres dimensiones pues se observa también un aumento en la escala Z.

La topografía de los compositos multicapa optimizados  $\text{TiO}_2/\text{CNT-X}/\text{TiO}_2$  con CNT depositados por spray se muestra en la Figura 4.14. Las imágenes de AFM corresponden a películas sobre vidrio con CNT con diferentes grados de funcionalización. En estas imágenes se puede observar que el efecto más visible de la funcionalización es una disminución de la altura promedio de la topografía superficial,

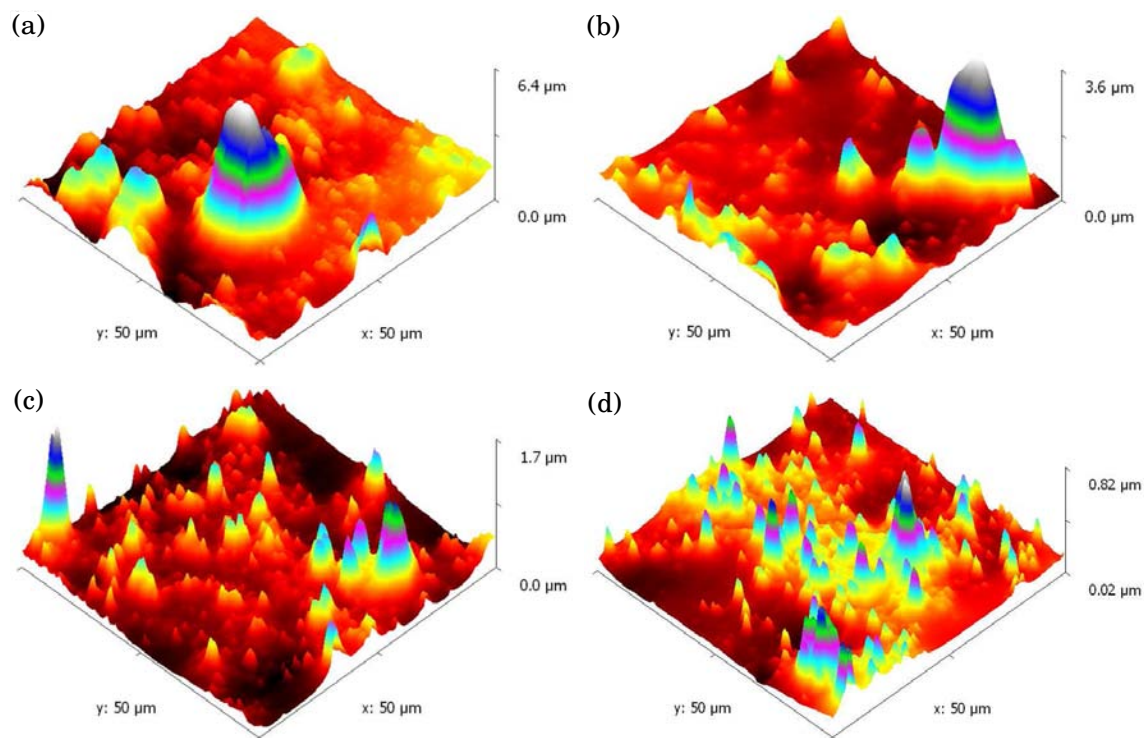


**Figura 4.12.** Microscopía óptica de sistemas multicapa con CNT depositados por spray: (a)  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{TiO}_2/\text{CNT-2.5}/\text{TiO}_2$ ; (c)  $\text{TiO}_2/\text{CNT-7.5}/\text{TiO}_2$ ; (d)  $\text{TiO}_2/\text{CNT-12.5}/\text{TiO}_2$ .



**Figura 4.13.** Imágenes de AFM de películas de TiO<sub>2</sub>: (a) y (b) TiO<sub>2</sub> horneado a 400°C topografía y fase; (c) y (d) TiO<sub>2</sub> a 600°C, topografía y fase.

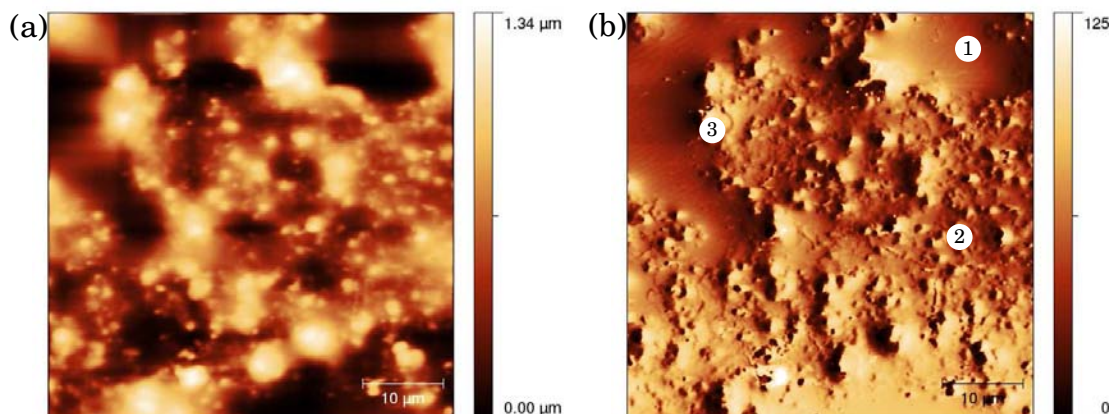
conforme se incrementa la intensidad de la funcionalización disminuye la rugosidad de los materiales.



**Figura 4.14.** Imágenes de AFM en 3D de los composites optimizados  $\text{TiO}_2/\text{CNT-X}/\text{TiO}_2$  sobre vidrio con CNT depositados por spray: (a) con CNT-ST; (b) con CNT-2.5; (c) con CNT-7.5; (d) con CNT-12.5.

Para conocer más detalles acerca de la topografía superficial se tomaron imágenes desde distintas perspectivas. En la Figura 4.15 se presentan imágenes de AFM del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$  depositado sobre ITO. Se puede observar que el código de *colores falsos* dificulta la observación de las imágenes de topografía pues se pierde la información de las partes profundas al presentarse en colores oscuros. Esto no ocurre en la imagen de fases, en la cual se observa perfectamente la superficie. Por lo tanto, se utilizaron ambos tipos de presentaciones para el análisis de superficie de los materiales.

Aunque en teoría el modo de contraste de fases debería permitir distinguir regiones con diferentes composiciones químicas, en la Figura 4.15(b) se puede observar que la información que se obtiene es de mucha semejanza con la de topografía, solo que con más resolución, la causa de la semejanza probablemente se debe a que toda



**Figura 4.15.** Imágenes de AFM del material compuesto  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$  depositado sobre ITO: (a) topografía; (b) contraste de fases. Código de números: ①: región pobre en CNT; ②: región rica en CNT; ③: región de granos grandes.

la superficie está recubierta con la película de  $\text{TiO}_2$ . Analizando la Figura 4.15(b), esta imagen presenta particularidades que son un patrón en la mayoría de estos materiales. La imagen se ha marcado con los números ①, ② y ③, estas marcas corresponden a regiones que se diferencian por la forma en que el  $\text{TiO}_2$  crece. La región marcada con ① es una región que se caracteriza por tener los valores de rugosidad más pequeños y por lo mismo se supone que es una región en la cual hay muy pocos nanotubos, por lo tanto, se le puede denominar como una *región pobre en nanotubos*, otra característica particular de esta región es que el  $\text{TiO}_2$  crece formando granos más o menos esféricos como se observará con detalle posteriormente. Las regiones ② son regiones de rugosidad intermedia y presentan gran concentración de CNT, es decir, la titania crece sobre *regiones ricas en nanotubos*, por lo general, la titania que crece sobre estas regiones tiene forma esférica con distribución estrecha de diámetros de grano. Las regiones ③ se caracterizan por ser regiones donde se encuentran los granos más grandes de titania además de que la distribución de diámetros es amplia y son las regiones más difíciles de estudiar por AFM debido a la irregularidad de la superficie.

En las imágenes anteriores no se alcanzan a observar los nanotubos, las causas son que las ventanas de trabajo son demasiado grandes y las imágenes de topografía no favorecen su observación. Por lo tanto, se tomaron imágenes con mayor amplificación y una de ellas se presenta en la Figura 4.16(a) ( $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$  sobre ITO) en donde se pueden observar varias formaciones unidimensionales. Aprovechando una de las facilidades que ofrece el software Gwyddion, se aplicó una transformación a

esta imagen denominada el *laplaciano del gaussiano* para la visualización de discontinuidades presentes en la imagen, particularmente en discontinuidades en los valores (orden cero) y discontinuidades en la derivada (primer orden). El laplaciano representa una convolución simple presentada en la ecuación 4.1 (que es el límite del laplaciano discreto del filtro Gaussiano cuando la desviación estándar tiende a cero ( $\sigma \rightarrow 0$ )).<sup>462</sup>

$$w_{laplace} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{4} & 0 \\ \frac{1}{4} & -1 & \frac{1}{4} \\ 0 & \frac{1}{4} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

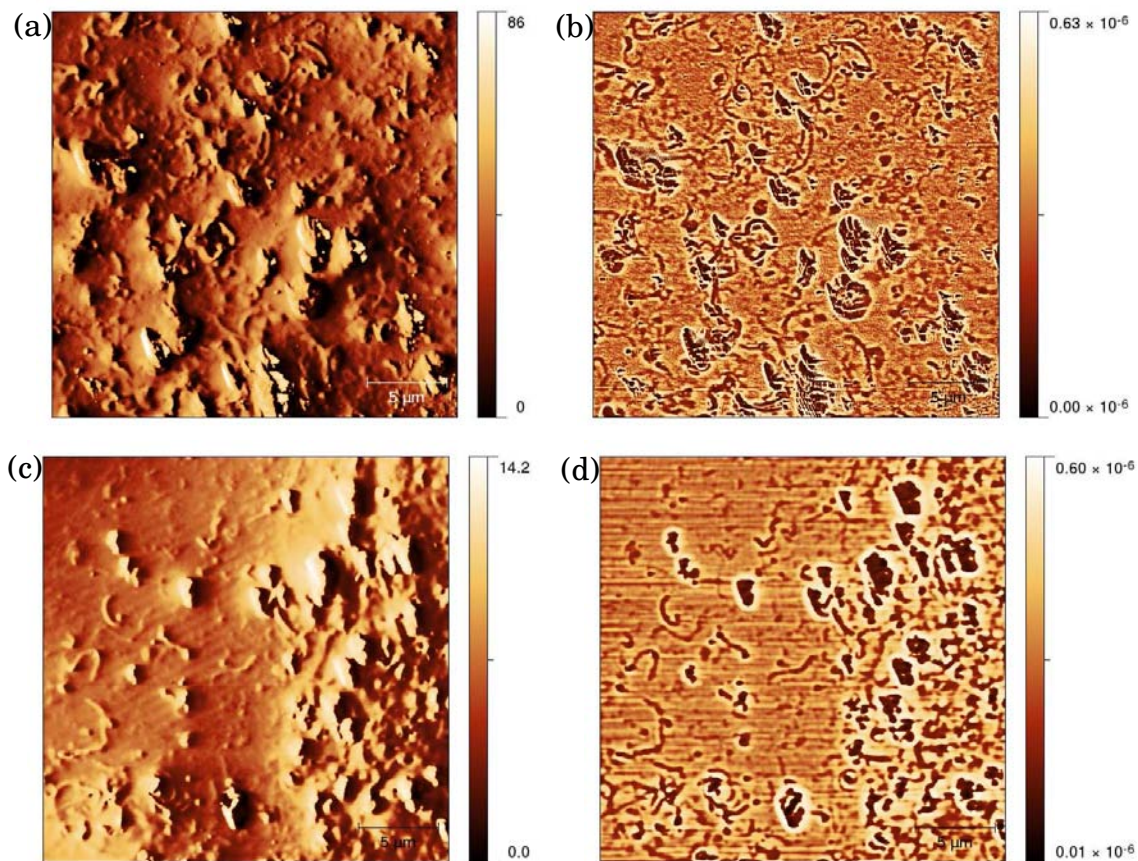
El resultado de la transformación se presenta en la Figura 4.16(b) donde se ven con más claridad gran cantidad de formaciones alargadas, varias de ellas enredadas entre los granos de  $\text{TiO}_2$ .

En la misma Figura 4.16 se presentan imágenes de AFM del composito con CNT-12.5 (Figura 4.16(c)), se presentan la imagen de fases y la de la transformación para la detección de bordes (Figura 4.16(d)). El efecto de la funcionalización y ataque con ácidos sobre los nanotubos de carbono se nota fácilmente en que los nanotubos CNT-12.5 tienen longitudes menores que los nanotubos CNT-ST por lo que se infiere que uno de los efectos del ataque ácido es el acortamiento de los nanotubos. Además de las diferencias anteriormente mencionadas, se puede apreciar que las escalas verticales han disminuido considerablemente lo cual indica que la altura media y probablemente la rugosidad han disminuido.

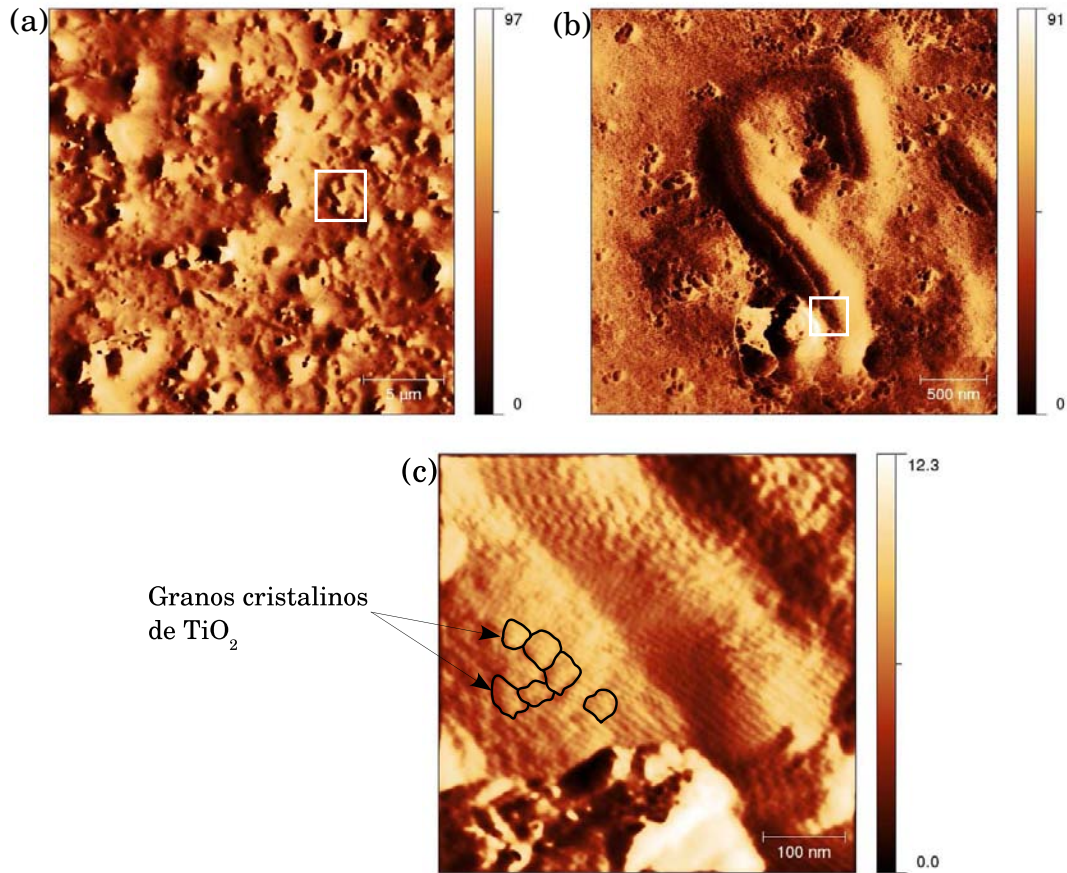
En la Figura 4.17 se presenta una serie de ampliaciones sucesivas sobre una de las formaciones alargadas de las imágenes anteriores. Se puede apreciar que se trata de formaciones de  $\approx 5 \mu\text{m}$  de largo por  $\approx 400 \text{ nm}$  de diámetro. Dado que el diámetro del nanotubo es menor que  $10 \text{ nm}$  es fácil deducir que esta formación no se trata de un solo nanotubo sino de un grupo o cuerda de nanotubos unidos por fuerzas de Vander Waals y adheridos al substrato de forma tal que al introducir el substrato en la solución sol gel quedaron inmovilizados por una capa de titania. La Figura 4.17(c) muestra un detalle de la titania que conforma el recubrimiento de este grupo de nanotubos y a diferencia de los crecimientos tipo ①, ② y ③ en donde la titania crece en forma de granos con distribución aleatoria de tamaños, en este caso, los granos de titania crecen extremadamente juntos de tal forma que con estas condiciones de operación del AFM es difícil determinar donde termina uno y empieza el otro. A este tipo de crecimiento se le puede denominar *crecimiento en forma de coraza* y es evidencia de que lo primero con lo que entran los adsorbatos en contacto es con una capa de titania.

Para obtener más información de las estructuras alargadas, en la Figura 4.18 se presenta otra serie de ampliaciones sucesivas hasta llegar a una ventana de





**Figura 4.16.** Efectos de la funcionalización sobre los nanotubos de carbono, composites depositados sobre vidrio: (a) imagen de contraste de fases del composito con CNT-ST; (b) transformación con el laplaciano del gaussiano del composito con CNT-ST; (c) imagen de contraste de fases del composito con CNT-12.5; (d) transformación con el laplaciano del gaussiano del composito con CNT-12.5.



**Figura 4.17.** Amplificaciones sobre el compuesto con CNT-ST sobre vidrio: (a) compuesto con CNT-ST; (b) amplificación sobre el recuadro blanco de la Figura (a); (c) amplificación sobre el recubrimiento de titania del recuadro blanco en la Figura (b).

500×500 nm (Figura 4.18(c)). Como se mencionó anteriormente, la titania forma una capa muy compacta y delgada sobre los CNT. Las mediciones del espesor de la capa arrojaron valores de  $\approx 20$  nm. En la Figura 4.18(c) se observa que la capa tiene varias perforaciones siendo la más grande la que se observa a la derecha y por la que se observan varias formaciones alargadas de diámetros entre 5 y 6 nm, datos que concuerdan con los datos proporcionados por el fabricante de CNT ( $< 10$  nm). Finalmente el escurrimiento de la solución sol gel al introducir los substratos en las soluciones para hacer el depósito de la película de titania una vez que se ha depositado la película de nanotubos de carbono produce una serie de formaciones curiosas, algunas de las cuales se presentan en la Figura 4.19.

### 4.5.1. Análisis estadístico

Con el fin de obtener datos representativos de un material y no solo datos puntuales, se hicieron mediciones estadísticas de diferentes parámetros como la altura media, rugosidad promedio, longitud y diámetro de las cuerdas de nanotubos y tamaño de los granos de la titania.

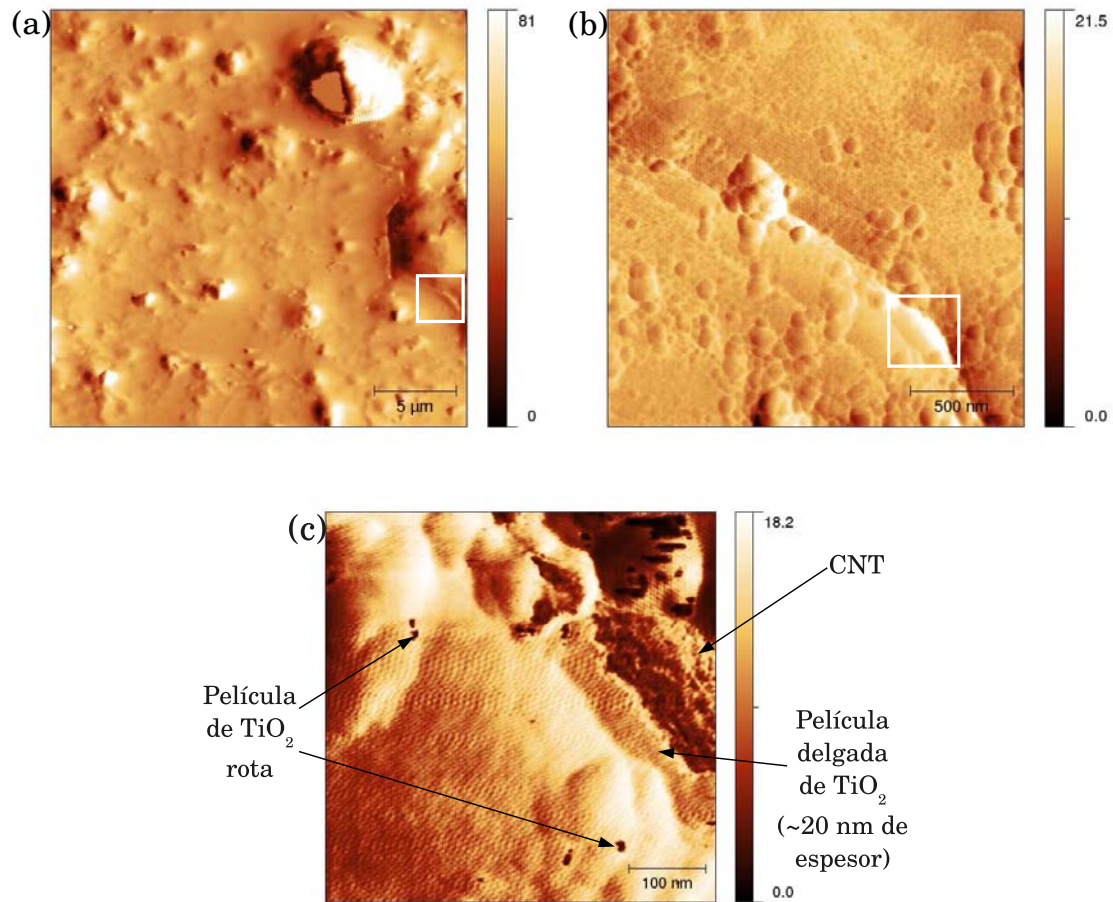
En la Figura 4.20 se presentan gráficas de altura media y rugosidad de los materiales compuestos depositados sobre ambos substratos en función del tratamiento químico a que fueron sometidos los nanotubos. Para el cálculo de la altura promedio y la rugosidad se utilizaron las ecuaciones 4.2 y 4.3 respectivamente.<sup>462</sup> La Tabla 4.5 muestra la nomenclatura de los compuestos utilizada en las gráficas de análisis estadístico.

$$\bar{z} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N z_j \quad (4.2)$$

- $\bar{z}$  Altura promedio.
- $N$  Número total de píxeles en una imagen.
- $z_j$  Cada uno de los píxeles de la imagen.

$$R = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |z_j - \bar{z}| \quad (4.3)$$

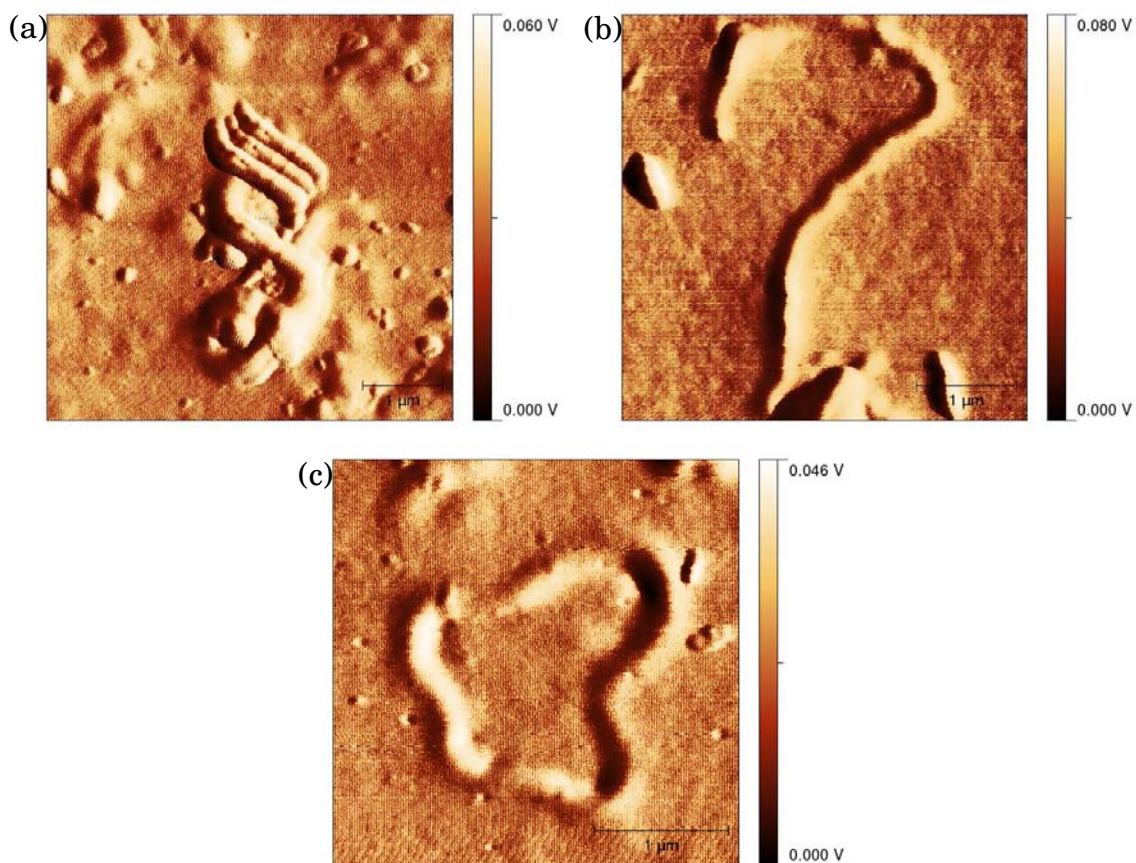
El comportamiento de la altura media y rugosidad promedio de los materiales compuestos depositados sobre vidrio es de disminución conforme se incrementa la intensidad del tratamiento químico aplicado a los nanotubos siendo los valores más altos para el material CMP-ST. En el caso de los materiales depositados sobre ITO,



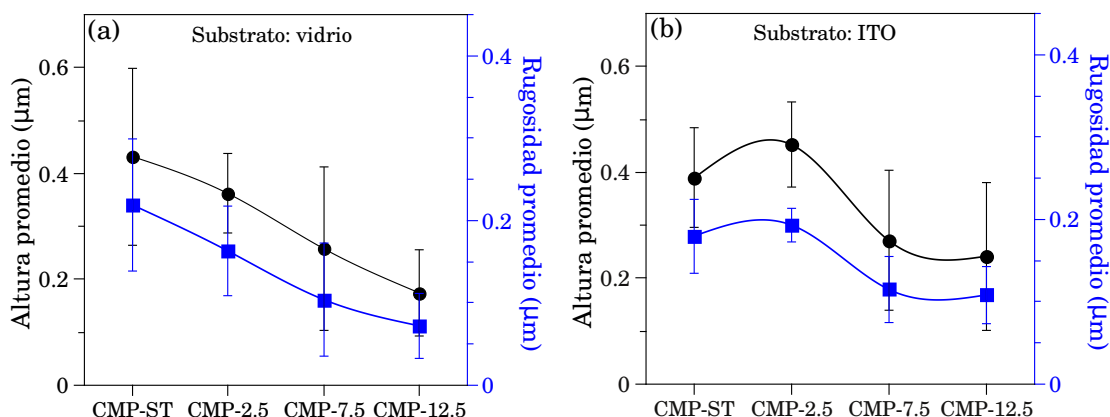
**Figura 4.18.** Imágenes de AFM (fase) del compuesto con CNT-ST sobre ITO: (a) fase; (b) ampliación sobre el recuadro blanco de la Figura (a); (c) ampliación sobre el recuadro blanco de la Figura (b).

**Tabla 4.5.** Nomenclatura de los compósitos

CNT utilizados	Nomenclatura del compuesto
CNT-ST	CMP-ST
CNT-2.5	CMP-2.5
CNT-7.5	CMP-7.5
CNT-12.5	CMP-12.5



**Figura 4.19.** Diferentes formaciones curiosas del compuesto con CNT-ST depositado sobre vidrio.

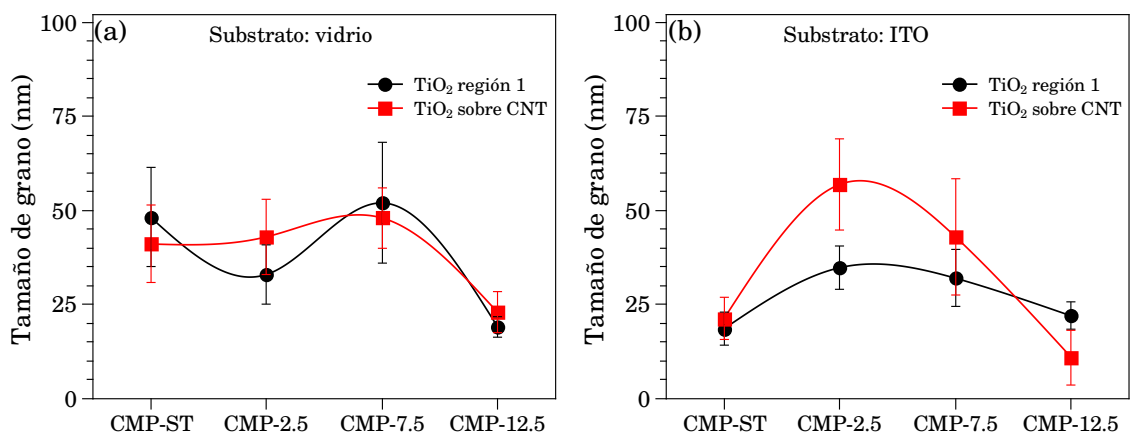


**Figura 4.20.** Gráficas de altura rugosidad promedio: (a) composites depositados sobre vidrio Corning; (b) composites depositados sobre ITO.

el comportamiento es algo diferente presentando los valores más altos los composites con CMP-2.5 y los valores más bajos los composites CMP-7.5 y CMP-12.5.

La Figura 4.21 presenta la variación en el tamaño de grano del  $\text{TiO}_2$  en dos puntos con características diferentes: 1. En las regiones ① (regiones pobres en nanotubos), 2. Sobre las cuerdas de nanotubos. El objetivo de esta evaluación fue saber las diferencias entre puntos totalmente opuestos en cuanto a la influencia de los nanotubos. En materiales depositados sobre vidrio, desde el composite CMP-ST hasta el composite CMP-7.5 se observa un tamaño casi constante de  $\approx 45$  nm con una disminución sensible en el composite CMP-12.5, este comportamiento se observa en ambos puntos. Este comportamiento es indicativo de la buena dispersión pues incluso en las regiones pobres en CNT se observa su influencia al presentar los granos prácticamente el mismo tamaño menor en ambos puntos. En los materiales depositados sobre ITO se nota que el sustrato imprime a los materiales depositados características particulares, primero, se observa una disminución general del tamaño de grano del  $\text{TiO}_2$  depositado en las regiones ① (CMP-ST), probablemente, debido a que el sustrato ITO es policristalino en fase cúbica,<sup>463</sup> lo cual implica una gran cantidad de energía superficial, es decir, una superficie con puntos de nucleación en los cuales el  $\text{TiO}_2$  también en fase cúbica (anatasa), crece más rápido que en el vidrio como se muestra en los estudios de difracción de rayos X más adelante (Sección 4.6), en segundo lugar, se observa que de alguna forma la funcionalización de CNT influye en gran medida en el tamaño de grano del  $\text{TiO}_2$  depositado sobre los mismos. En el composite CMP-ST sobre ITO se observa que junto con los CNT existe algún otro tipo de compuesto, probablemente carbono amorfo que reduce el

tamaño del  $\text{TiO}_2$ . Con la purificación se manifiesta la hidrofobicidad de los CNT (CMP-2.5), esto es, existe poca interacción con el  $\text{TiO}_2$  lo que produce tamaños de grano relativamente grandes ( $\approx 50$  nm) y los valores mayores de rugosidad y altura (Figura 4.20), finalmente en los composites CMP-7.5 y CMP-12.5 se da la mayor interacción entre CNT y  $\text{TiO}_2$  lo que traduce en los tamaños de grano menores (hasta de  $\approx 10$  nm).

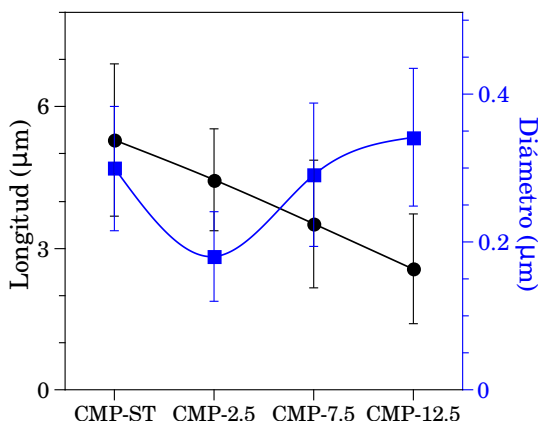


**Figura 4.21.** Tamaño de grano de titania de los materiales composites determinado por AFM: (a) materiales sobre vidrio Corning; (b) materiales sobre ITO.

La Figura 4.22 presenta el comportamiento de los valores de longitud y diámetro de las cuerdas de CNT en sistemas depositados sobre vidrio. Se nota que el tratamiento químico reduce la longitud de las cuerdas al aumentar la intensidad de la oxidación química, desde  $5 \pm 1 \mu\text{m}$  para el material CMP-ST hasta  $2.5 \pm 1 \mu\text{m}$  para el material CMP-12.5. En el caso del diámetro la tendencia que se observa es de mayor diámetro a mayor funcionalización, esto confirma un mayor depósito de  $\text{TiO}_2$  alrededor de los CNT.

## 4.6. Difracción de rayos X

Los difractogramas de los materiales iniciales (película de  $\text{TiO}_2$  elaborada por dip coating sobre ITO y CNT en polvo), así como el de la película de  $\text{TiO}_2$ -CNT<sub>d</sub> elaborada sobre ITO a partir de una solución sol gel de titania con un contenido de CNT de 2 mg/mL se presentan en la Figura 4.23. El difractograma de los CNT coincide con el patrón de difracción del grafito (PDF 41-1487), se pueden observar difracciones a valores de  $2\theta$  de  $26.4^\circ$ ,  $42.2^\circ$  y  $44.4^\circ$  correspondientes a los planos



**Figura 4.22.** Longitud y diámetro de las cuerdas de nanotubos de carbono en composites depositados sobre vidrio.

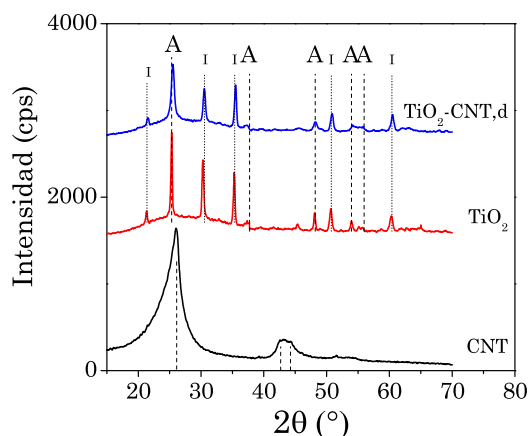
(002), (100) y (101) respectivamente. Las películas de  $\text{TiO}_2$  elaboradas por sol gel depositadas sobre vidrio e ITO presentan el patrón de difracción de la fase cristalina cúbica anatasa (PDF 21-1272), también se observan las difracciones correspondientes al substrato de ITO cúbico (PDF 06-0416). Se calculó el tamaño de cristal del  $\text{TiO}_2$  utilizando la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 3.7) a partir del plano (200) de la anatasa que difracta a  $2\theta=48.04^\circ$  para evitar el traslape de la difracción más intensa de la anatasa ( $2\theta=25.3^\circ$ ) con la difracción de los CNT a  $2\theta=26.4^\circ$ . Las principales diferencias entre los difractogramas del  $\text{TiO}_2$  y el compuesto  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_d$  son el ensanchamiento y disminución de las intensidades en el compuesto, lo cual es indicativo de que el tamaño de cristal del  $\text{TiO}_2$  disminuye en 50 % (Tabla 4.6).

**Tabla 4.6.** Tamaño de cristal del  $\text{TiO}_2$  calculado de los difractogramas de la Figura 4.23 a partir de la difracción a  $2\theta=48.04^\circ$ .

Material	Tamaño de grano (nm)
$\text{TiO}_2$	28
$\text{TiO}_2\text{-CNT}_d$	14

La Figura 4.24 presenta los difractogramas de los materiales composites multicapa con la configuración  $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{TiO}_2$  donde las películas de  $\text{TiO}_2$  fueron elaboradas por dip coating y la película de CNT fue elaborada por goteo y esparcimiento de tintas acuosas de CNT-ST y de CNT-2.5. En la Figura 4.24(a) se presentan los difractogramas de estos materiales depositados sobre vidrio Corning. Las difracciones corresponden también con el patrón de la anatasa al igual que ocurre con los materiales depositados sobre ITO (Figura 4.24(b)). Una diferencia entre los materiales





**Figura 4.23.** Difractogramas de CNT,  $\text{TiO}_2$  y del compuesto  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_d$  sintetizado por dip coating a partir de una solución sol gel de  $\text{TiO}_2$  con CNT en una relación de 2 mg/mL.

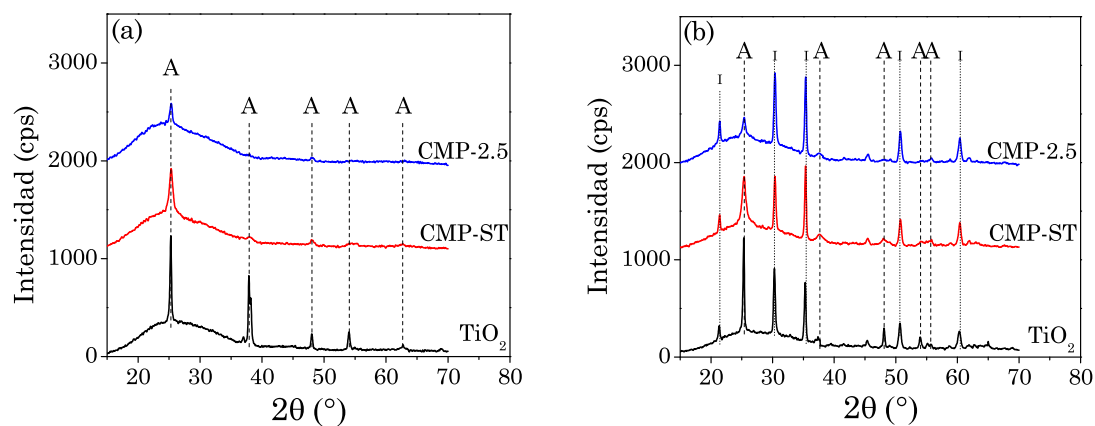
depositados sobre ambos sustratos es que la intensidad de las difracciones sobre ITO son un poco más intensas. Al igual que en el grupo de materiales anteriores en este caso también se observa una disminución del tamaño de cristal de  $\approx 65\%$  como se muestra en la Tabla 4.7.

**Tabla 4.7.** Tamaño de cristal del  $\text{TiO}_2$  calculado de los difractogramas de la Figura 4.24 a partir de la difracción a  $2\theta=48.04^\circ$ .

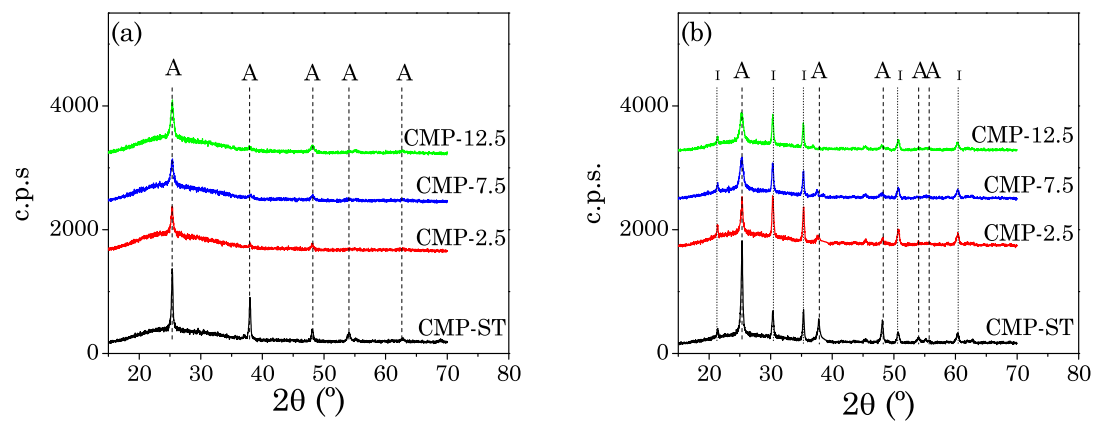
Material	Tamaño de grano (nm)	
	Vidrio	ITO
$\text{TiO}_2$	29	28
$\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$	17	10
$\text{TiO}_2/\text{CNT-2.5}/\text{TiO}_2$	15	10

Las Figuras 4.25 y 4.26 presentan los resultados de los estudios de XRD del material compuesto optimizado con la configuración  $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{TiO}_2$  donde las películas de  $\text{TiO}_2$  fueron elaboradas por dip coating y la película de CNT fue elaborada por spray de tintas acuosas de CNT (CNT-ST, CNT-2.5, CNT-7.5 y CNT-12.5). La titania cristaliza principalmente en su fase anatasa sobre ambos sustratos con la diferencia de que la intensidad de las difracciones es un poco mayor en materiales depositados sobre ITO.

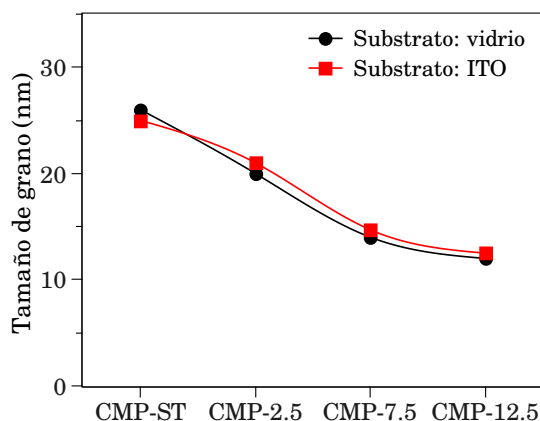
En esta serie de estudios es evidente la disminución del tamaño de cristal del  $\text{TiO}_2$  con la introducción de nanotubos de carbono. En la Figura 4.26 se puede observar



**Figura 4.24.** Difractogramas de sistemas multicapa con el TiO<sub>2</sub> depositado por dip coating y CNT depositados por goteo: (a) materiales depositados sobre vidrio; (b) materiales depositados sobre ITO.



**Figura 4.25.** Difractogramas de sistemas multicapa con el TiO<sub>2</sub> depositado por dip coating y CNT depositados por spray: (a) materiales depositados sobre vidrio; (b) materiales depositados sobre ITO.



**Figura 4.26.** Tamaño de cristal del  $\text{TiO}_2$  calculado de los difractogramas de la Figura 4.25 a partir de la difracción a  $2\theta=48.04^\circ$ .

que los tamaños de cristal del  $\text{TiO}_2$  sobre ambos sustratos en la Figura 4.25 son muy parecidos y se observa también una disminución constante de este parámetro conforme aumenta la intensidad del tratamiento químico aplicado a los CNT. El rango de valores va desde  $\approx 25$  nm hasta  $\approx 10$  nm lo cual indica una reducción del 60% en este parámetro, estos resultados, concuerdan en cuanto a tendencia con los estudios de AFM (Figura 4.21), principalmente con el estudio en materiales depositados sobre ITO donde el tamaño de grano del  $\text{TiO}_2$  en regiones pobres en CNT va de un máximo de  $\approx 35$  nm para el material CMP-2.5 hasta un mínimo de  $\approx 10$  nm. En varios reportes se ha demostrado que el crecimiento de óxidos metálicos sobre la superficie de los CNT es un crecimiento de tipo confinado, es decir, la interacción de los CNT funcionalizados con la titanía en crecimiento provoca que los granos cristalinos del óxido metálico sean mucho más pequeños que los granos que crecen lejos de los CNT.<sup>129, 139, 153, 160, 162</sup> La discrepancia entre los valores de tamaño de grano entre las mediciones por AFM y las provenientes de XRD es un fenómeno que se puede deber a que en los granos cristalinos observados por AFM puede haber regiones intracristalinas con diferentes orientaciones espaciales las cuales son vistas por XRD como granos cristalinos de tamaño menor, como se ha reportado en estudios similares que comparan resultados de microscopías y de XRD.<sup>464</sup>

# Capítulo 5

## Sensado de amoniaco

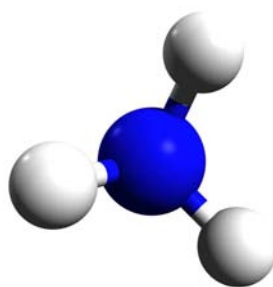
**E**l objetivo de este capítulo es la presentación de los resultados del desempeño de los materiales en el sensado de amoniaco ( $\text{NH}_3$ ), así como la evolución hacia la obtención de materiales con propiedades optimizadas, esto es, tiempos de respuesta y de desorción cortos, máxima reversibilidad y menores costos de elaboración y de operación.

Para los sensores tipo resistor se utilizaron las películas depositadas sobre vidrio Corning (substrato aislante) y para los sensores capacitores se utilizaron las películas depositadas sobre ITO. La caracterización de los sensores resistores se hizo principalmente por mediciones conductimétricas, monitoreando las variaciones en la resistividad conforme los materiales eran expuestos a diferentes concentraciones de adsorbato. Los aspectos que se estudiaron fueron: tiempo de respuesta, tiempo de desorción y reversibilidad, además se hizo el ajuste de las respuestas con ecuaciones exponenciales para la obtención de tiempos característicos de cada material los cuales pueden ser indicativos del número de fenómenos presentes.

Los sensores tipo capacitor (Schottky) se caracterizaron por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, técnica que permitió separar y analizar los diferentes procesos que participan en el sensado. Se monitorearon los cambios en resistencias y capacitancias, y se correlacionaron con la composición química de la película y con la naturaleza oxidante ó reductora de los adsorbatos presentes (oxígeno y amoniaco, respectivamente). El estudio experimental se amplió con la utilización de estudios teóricos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad para proponer un mecanismo capaz de explicar la adsorción y transferencia de carga entre el  $\text{TiO}_2$  y el amoniaco.

## 5.1. Amoniaco

En condiciones de presión y temperatura ambiente, el amoniaco (Figura 5.1) es un gas incoloro, sofocante, de olor irritante, más liviano que el aire y con características de flamabilidad. Se disuelve fácilmente en agua donde genera el ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) el cual forma soluciones alcalinas, no es gaseoso y no se capta por el olor en el ambiente. La forma iónica y la neutra del amoniaco permanecen en equilibrio en solución, por lo tanto, dichas soluciones aún a bajas concentraciones generan vapores de olor irritante.



**Figura 5.1.** Molécula de amoniaco ( $\text{NH}_3$ )

Industrialmente el amoniaco está disponible como gas licuado en cilindros de acero, carros tanque presurizados, líneas de tuberías, y gracias a su solubilidad en agua es vendido y usado en soluciones acuosas en concentraciones del 25 al 30 %. En la naturaleza el amoniaco se encuentra en forma de soluciones de diferentes concentraciones en ríos, lagos, pozos y suelos húmedos. Es un nutriente prioritario para algunas plantas y vital en varias cadenas alimenticias. Algunas de sus propiedades físicas se presentan en la Tabla 5.1 y los efectos más notables sobre la salud de los seres humanos y de algunos seres vivos son los siguientes:

- Amoniaco anhidro.
  - Flamable.
  - Tóxico por inhalación.
  - Provoca quemaduras.
  - Muy tóxico para los organismo acuáticos.
- Solución en concentración mayor al 25 %.
  - Provoca quemaduras.

- Muy tóxico para los organismos acuáticos.
- Solución en concentraciones entre 5 % y 10 %.
- Irritación de ojos, piel y vías respiratorias.

Diferentes organizaciones de control de emisiones contaminantes han emitido límites máximos permisibles de exposición que se presentan en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.1.** Propiedades físicas del amoniaco

Propiedad	Valor
Estado físico	Gas, líquido
Peso molecular (g/mol)	17.03
Punto de ebullición (°C) (760 mm Hg)	-33.35
Punto de fusión (°C)	-77.7
Presión de vapor anhidro (mm Hg)	6080
Presión de vapor sol. acuosa (mm Hg)	447

**Tabla 5.2.** Límites permisibles de exposición al amoniaco

TLV <sup>a</sup> (TWA <sup>b</sup> ; 8 horas; ACGIH <sup>c</sup> )	25 ppm
PEL <sup>d</sup> (TWA; 8 horas; OSHA <sup>e</sup> )	50 ppm
IDLH <sup>f</sup> (NIOSH <sup>g</sup> )	300 ppm
STEL <sup>h</sup> (TWA;15 min; ACGIH)	35 ppm

<sup>a</sup>Threshold Limit Value

<sup>b</sup>Time Weighted Average

<sup>c</sup>American Conference of Governmental Industrial Hygienists

<sup>d</sup>Permissible Exposure Limit

<sup>e</sup>Occupational Safety and Health Administration

<sup>f</sup>Immediately Dangerous to Life and Health

<sup>g</sup>National Institute for Occupational Safety and Health

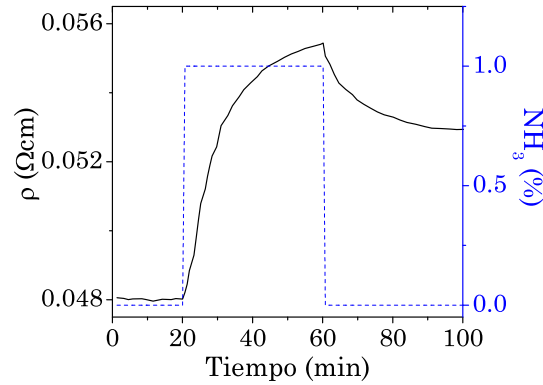
<sup>h</sup>Short Term Exposure Limit

## 5.2. Sensores resistores

### 5.2.1. Películas de TiO<sub>2</sub> y nanotubos de carbono

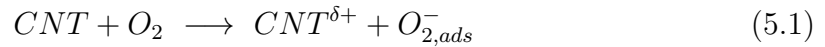
La Figura 5.2 muestra la respuesta dinámica de una película de CNT-ST elaborada por serigrafía ante un flujo de 150 mL de nitrógeno con una carga de 1 % de NH<sub>3</sub>.

Para tomar en cuenta los diferentes espesores de las películas en vez de la resistencia de cuadro se presenta la resistividad de los materiales.



**Figura 5.2.** Respuesta dinámica de una película de CNT-ST depositada por serigrafía en el sensado de un flujo de 150 mL/min de nitrógeno con una carga de 1 % de  $\text{NH}_3$ .

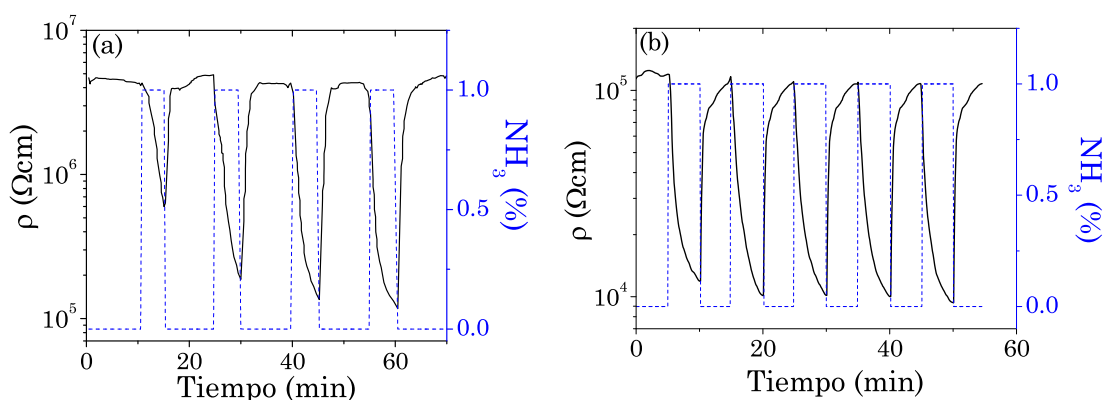
Como ya se ha documentado ampliamente,<sup>76,111,465,466</sup> los nanotubos de carbono presentan conductividad tipo  $p$  (conducción por huecos) dada la saturación con  $\text{O}_2$  de su superficie.



Al entrar en contacto con la atmósfera reductora (abundancia de electrones) de las moléculas de amoníaco, existe tanto la desorción de  $\text{O}_2$ , como la transferencia de electrones ( $e^-$ ) hacia los CNT disminuyendo la conductividad tipo  $p$ . En la Figura 5.2 se nota también la poca reversibilidad del sensor debida a la quimisorción del amoníaco, por lo que el material no recobra la línea base una vez que el estímulo de amoníaco se ha retirado.

La Figura 5.3 presenta las respuestas dinámicas de dos películas de  $\text{TiO}_2$  ante un flujo de 150 mL/min de nitrógeno con una carga de 1 % de  $\text{NH}_3$ . Al ser el  $\text{TiO}_2$  un semiconductor tipo  $n$  (conducción por electrones) al exponerlo a la atmósfera reductora del  $\text{NH}_3$  normalmente se produce una inyección de electrones en la dirección  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{TiO}_2$  lo que produce una disminución significativa (un orden de magnitud) de la resistividad. La Figura 5.3(a) presenta la respuesta dinámica del  $\text{TiO}_2$  elaborado por serigrafía ( $\text{TiO}_{2,s}$ ) y se compara con la respuesta de una película elaborada por dip coating ( $\text{TiO}_{2,d}$ ) Figura 5.3(b). Se puede apreciar que el comportamiento de las dos películas es similar, ambas son completamente reversibles, sin embargo, se observa

que el valor de la resistividad de las películas serigráficas es un orden mayor que el de las películas elaboradas por dip coating. Dado que se reportan las resistividades, las diferencias no pueden deberse a diferencias en espesores y sugieren que el depósito por dip coating produce materiales menos estequiométricos, esto es, más dopados ó bien que el  $\text{TiO}_{2,s}$  tiene cierto grado de porosidad. Los valores de resistividad tanto del  $\text{TiO}_2$  y CNT están en el rango valores reportados en estudios de películas elaboradas por técnicas similares.<sup>467-471</sup> En la Tabla 5.3 se resumen algunos de los parámetros de las películas de  $\text{TiO}_2$  y de CNT.



**Figura 5.3.** Respuesta dinámica de películas de  $\text{TiO}_2$  ante de un flujo de 150 mL/min de nitrógeno con una carga de 1 % de  $\text{NH}_3$ : (a) elaborado por serigrafía ( $\text{TiO}_{2,s}$ ); (b) elaborado por dip coating  $\text{TiO}_{2,d}$ .

Retomando las ecuaciones 2.18 y 2.19, la definición matemática de la respuesta del sensor ( $S$ ) para un material tipo  $p$  en el sensado de amoniaco es:

$$S_p = \frac{\rho_{\text{NH}_3}}{\rho_{\text{aire}}} \quad (5.2)$$

y para un material tipo  $n$

$$S_n = \frac{\rho_{\text{aire}}}{\rho_{\text{NH}_3}} \quad (5.3)$$

Para obtener los tiempos de respuesta y de desorción de estos materiales se recurrió al ajuste con ecuaciones exponenciales del comportamiento de los sensores en el estado transitorio. Como ya se mencionó anteriormente, la respuesta de un sensor se mide por el cambio absoluto o relativo en la señal de salida del sensor cuando se



**Tabla 5.3.** Tipo de conductividad, resistividad en aire y respuesta de CNT y TiO<sub>2</sub> ante una concentración de 1 % de NH<sub>3</sub>.

Material	Conductividad	$\rho_{aire}$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$S$
CNT-ST serigrafía	$p$	4.8E-2	1.11
TiO <sub>2,s</sub>	$n$	4.1E6	36.00
TiO <sub>2,d</sub>	$n$	1.5E5	17.00

expone a un pulso de un gas determinado, pero el estudio de los estados transitorios en la adsorción o desorción de un gas es importante en la determinación de los mecanismos relevantes.

Uno de los primeros intentos de análisis del estado transitorio lo llevó a cabo Muller y col.<sup>472</sup> quienes mostraron la clasificación de gases utilizando varios parámetros calculados a partir de la curva de respuesta. Otros estudios comprenden las respuestas a diferentes tiempos de exposición,<sup>473-475</sup> combinaciones de respuestas por integrales y derivadas,<sup>476,477</sup> así como el modelado de la curva de respuesta usando algoritmos de reconocimiento<sup>478</sup> para predecir o clasificar el contenido de una mezcla de gases. Wide y col.<sup>479</sup> obtuvieron algunos parámetros del estado transitorio y los utilizaron para hacer un modelo para medir la calidad del aire. El trabajo de Eklov y col.<sup>480</sup> es uno de los más citados porque incluye una investigación sistemática de la calidad de la señal, correlación y habilidad predictiva comparando diferentes parámetros obtenidos de la curva de respuesta. Osuna y col.<sup>481</sup> modelaron el estado transitorio de sensores resistores en el contexto de reconocimiento de olores con una nariz electrónica. Más recientemente Hu y col. publicaron reportes acerca del uso de ecuaciones exponenciales para el modelado de la adsorción y desorción de amoníaco<sup>482</sup> y de NO<sub>2</sub><sup>483</sup> en sensores ópticos de anilina. Carmel y col. propusieron un nuevo método de extracción de parámetros para el uso con sensores químicos basado en el ajuste con ecuaciones exponenciales de la curva de respuesta y tomando el mejor ajuste como los parámetros del sensor.<sup>484</sup>

Los estados transitorios tanto de aumento como disminución en los valores de resistividad se puede modelar en forma precisa por un grupo de ecuaciones exponenciales reales como la ecuación 5.4

$$f(t) = \sum_{n=1}^N A_n e^{-t/\tau_n} \quad (5.4)$$

donde  $A_n$  y  $\tau_n$  son la amplitud y la constante de tiempo respectivamente.<sup>481,482</sup> En este trabajo se hicieron ajustes con ecuaciones exponenciales de los estados transitorios de las curvas de respuesta, no tanto para identificar los componentes de una mezcla sino para tener una idea de la diversidad de sitios de adsorción y en un intento

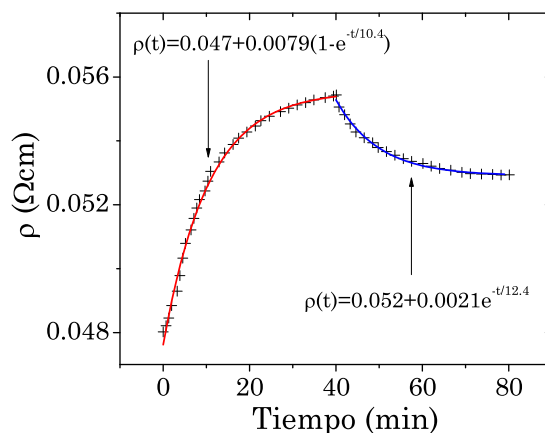
de obtener parámetros de la velocidad de respuesta por un método matemático más que por una simple apreciación. Ecuaciones del tipo de la ecuación 5.5 se utilizaron para modelar incrementos en el aumento de resistividad.

$$f(t) = A_0 + A_1(1 - e^{-t/\tau_1}) + A_2(1 - e^{-t/\tau_2}) \dots \quad (5.5)$$

Para modelar disminuciones en la resistividad se utilizaron ecuaciones del tipo de la ecuación 5.6.

$$f(t) = A'_0 + A'_1 e^{-t/\tau'_1} + A'_2 e^{-t/\tau'_2} \dots \quad (5.6)$$

La Figura 5.4 muestra el ajuste con ecuaciones exponenciales de la curva de respuesta de la película de CNT-ST de la Figura 5.2 con ecuaciones exponenciales. En el aumento de resistencia, el valor de  $A_0$  corresponde al valor inicial de resistividad y la suma de las amplitudes subsecuentes representa el incremento total de la resistividad. En la disminución de la resistividad el valor de  $A'_0$  representa la resistividad final después que el estímulo ha sido retirado.



**Figura 5.4.** Ajuste con ecuaciones exponenciales de la respuesta del material CNT-ST depositado por serigrafía.

Los valores de las constantes de tiempo se obtuvieron directamente de los ajustes con ecuaciones exponenciales y los tiempos de adsorción/desorción por medio del cálculo del valor de  $t$  cuando se ha alcanzado el 90 % del proceso. Este procedimiento también se hizo para los sensores de  $\text{TiO}_2$  depositados por ambas técnicas y los resultados se presentan en la Tabla 5.4.

Del análisis de las Tablas 5.3 y 5.4 se pueden extraer conclusiones importantes que son la base del desarrollo posterior de este trabajo:

**Tabla 5.4.** Datos resultantes de los ajustes exponenciales para el sensor con CNT-ST elaborado por serigrafía y TiO<sub>2</sub> elaborado por dip coating y serigrafía.

Material	Adsorción/Desorción					
	$A_0/A'_0$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$A_1/A'_1$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$A_2/A'_2$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$\tau_1/\tau'_1$ (min)	$\tau_2/\tau'_2$ (min)	$t_{90\%}/t'_{90\%}$ (min)
CNT-ST serigrafía	0.0476/ 0.0528	0.0079/ 0.0021	–	10.4/ 12.5	–	24/ 29
TiO <sub>2,s</sub>	1.0E5/ –	3.5E6/ –	–	1.1/ –	–	2.60/ –
TiO <sub>2,d</sub>	7.0E3/ 6.2E3	8.7E4/ 5.8E4	1.8E4/ 7.8E4	0.50/ 0.33	2.2/ 7.4	1.8/ 13.0

**Conductividad.** Los materiales iniciales presentan tipos opuestos de conductividad, tipo  $p$  los nanotubos de carbono y tipo  $n$  el dióxido de titanio.

**Resistividad.** Existen 7-8 órdenes de diferencia en los valores de resistividad en aire, los nanotubos presentan resistividades similares a un metal y la resistividad del TiO<sub>2</sub> es prácticamente la de un aislante.

**Respuesta.** La respuesta de ambos materiales al amoníaco ( $S$ ) es relativamente pequeña en el caso de los nanotubos ( $\approx 10^{-1}$ ) y muy grande en el caso del TiO<sub>2</sub> ( $\approx 10^1$ ).

**Velocidad de respuesta.** Los tiempos de respuesta ( $t_{90\%}$ ) son 10 veces más largos en los nanotubos comparados con los del TiO<sub>2</sub>.

**Reversibilidad.** La reversibilidad ( $R$ ) es prácticamente 1 en el caso del TiO<sub>2</sub> (completamente reversible) y  $\approx 0.26$  (relación entre los valores de  $A_1/A'_1$  de la Tabla 5.4 de acuerdo a la ecuación 2.22) en el caso de los nanotubos.

Con base en estos datos iniciales se desarrolló la investigación teniendo como objetivo principal desarrollar un material sensitivo con las siguientes características.

- Resistividad  $\leq 1 \Omega\text{cm}$ .
- Magnitud de la respuesta lo más grande posible.
- Tiempos de respuesta y de desorción cortos.
- Valores de reversibilidad cercanos a uno.
- Materiales bien adheridos al substrato.

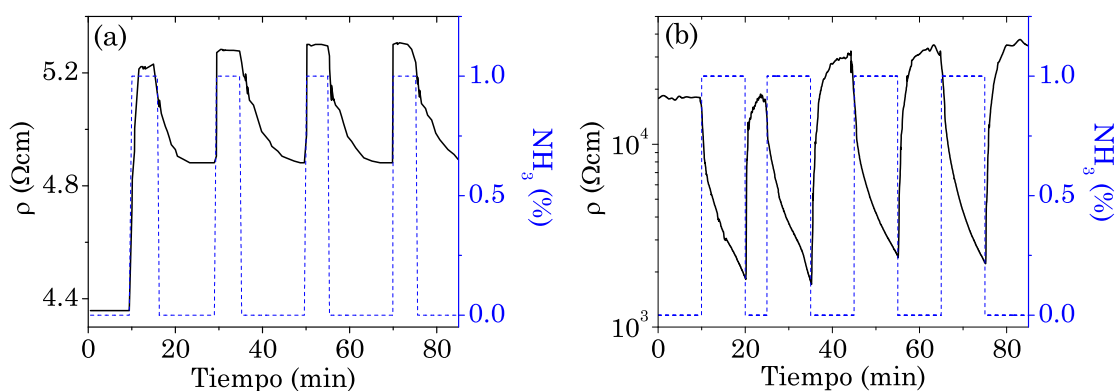
- Capacidad para operar a temperatura ambiente.

En las secciones posteriores se presenta la investigación desarrollada para lograr estos objetivos.

## 5.2.2. Películas de composites de $\text{TiO}_2\text{-CNT}$ elaboradas por serigrafía y dip coating

### 5.2.2.1. $[\text{CNT}]=2 \text{ mg/mL}$

Una vez establecidas las características de cada uno de los materiales iniciales por separado, se procedió a la caracterización en plataforma resistor de materiales composites. La Figura 5.5 muestra el comportamiento dinámico de los materiales composites  $\text{TiO}_2\text{-CNT-2.5}$  ante un flujo de 150 mL de nitrógeno con una carga de 1 % de amoníaco. La composición de las soluciones a partir de las cuales se elaboraron los materiales difiere principalmente en la concentración de ácido, (ver la elaboración de materiales, secciones 3.2.2.3 y 3.2.2.4.1). En la Figura 5.5(a) se trata de una película elaborada por serigrafía una vez que se ha precipitado y recolectado el composite en polvo, mientras que la Figura 5.5(b) corresponde a una película obtenida a partir de un composite que se mantuvo en solución y la película se elaboró por dip coating. Se le denominó  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_s$  al material depositado por serigrafía y  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_d$  al material depositado por dip coating.



**Figura 5.5.** Comportamiento dinámico de composites de  $\text{TiO}_2\text{-CNT-2.5}$  en flujo de nitrógeno con una carga de 1 % de amoníaco: (a) película elaborada por serigrafía ( $\text{TiO}_2\text{-CNT}_s$ ); (b) película elaborada por dip coating ( $\text{TiO}_2\text{-CNT}_d$ ).

Es notable que debido a las diferencias en las técnicas de elaboración de las películas el comportamiento ante el amoníaco resultó ser muy diferente. En el composito  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_s$  la respuesta es de un material tipo  $p$ , parecido al de los nanotubos de carbono mientras que el composito  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_d$  presenta un comportamiento tipo  $n$ , semejante al comportamiento del  $\text{TiO}_2$ . Otras particularidades de estos materiales es que el material elaborado por serigrafía presenta el fenómeno típico de la quimisorción, evidenciado por el no regreso de la señal a los valores de resistividad iniciales. También los valores de resistividad en aire del  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_s$  son dos órdenes de magnitud más grandes que los de la película elaborada únicamente con CNT (Figura 5.2). Por otro lado, la resistividad del composito  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_d$  sólo disminuyó dos órdenes con respecto a la del  $\text{TiO}_{2,d}$ , (Figura 5.3), lo cual llama la atención, pues el contenido de CNT obtenido por TGA es comparable al contenido de CNT en el composito  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_s$  (5-7 %) <sup>485</sup> (Figura 4.2). En la Tablas 5.5 y 5.6 se resumen los datos obtenidos de las curvas de respuesta de estos materiales.

**Tabla 5.5.** Tipo de conductividad, resistividad en aire y respuesta de los sensores  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_s$  y  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_d$ .

Material	Conductividad	$\rho_{\text{aire}}$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$S$
$\text{TiO}_2\text{-CNT}_s$	$p$	4.8	1.09
$\text{TiO}_2\text{-CNT}_d$	$n$	$1.8 \times 10^4$	24.00

**Tabla 5.6.** Datos resultantes de los ajustes exponenciales para los sensores  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_s$  y  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_d$

Material	Adsorción/Desorción					
	$A_0/A'_0$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$A_1/A'_1$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$A_2/A'_2$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$\tau_1/\tau'_1$ (min)	$\tau_2/\tau'_2$ (min)	$t_{90\%}/t'_{90\%}$ (min)
$\text{TiO}_2\text{-CNT}_s$	4.69/4.83	0.44/0.10	-/0.36	0.54/1.6	-/6.1	1.25/13
$\text{TiO}_2\text{-CNT}_d$	1000/-	15200/-	7695/-	0.66/-	5.44/-	6.60/-

Con respecto a las condiciones de elaboración de estos materiales, para la elaboración del composito  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_s$  se utilizó la concentración de ácido  $[\text{HCl}]=1.0$  M mientras que para el composito  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_d$  se utilizó la concentración  $[\text{HCl}]=0.2$  M. Otras diferencias son que para el primer composito se forzó la precipitación del material en forma de polvo con  $\text{NH}_4(\text{OH})$  mientras que en el segundo composito se trató de mantener a los CNT en solución y la película se elaboró por inmersiones. Los tratamientos térmicos se comparan en la Tabla 5.7 y fueron muy parecidos.

**Tabla 5.7.** Tratamientos térmicos aplicados a las películas de los compositos.

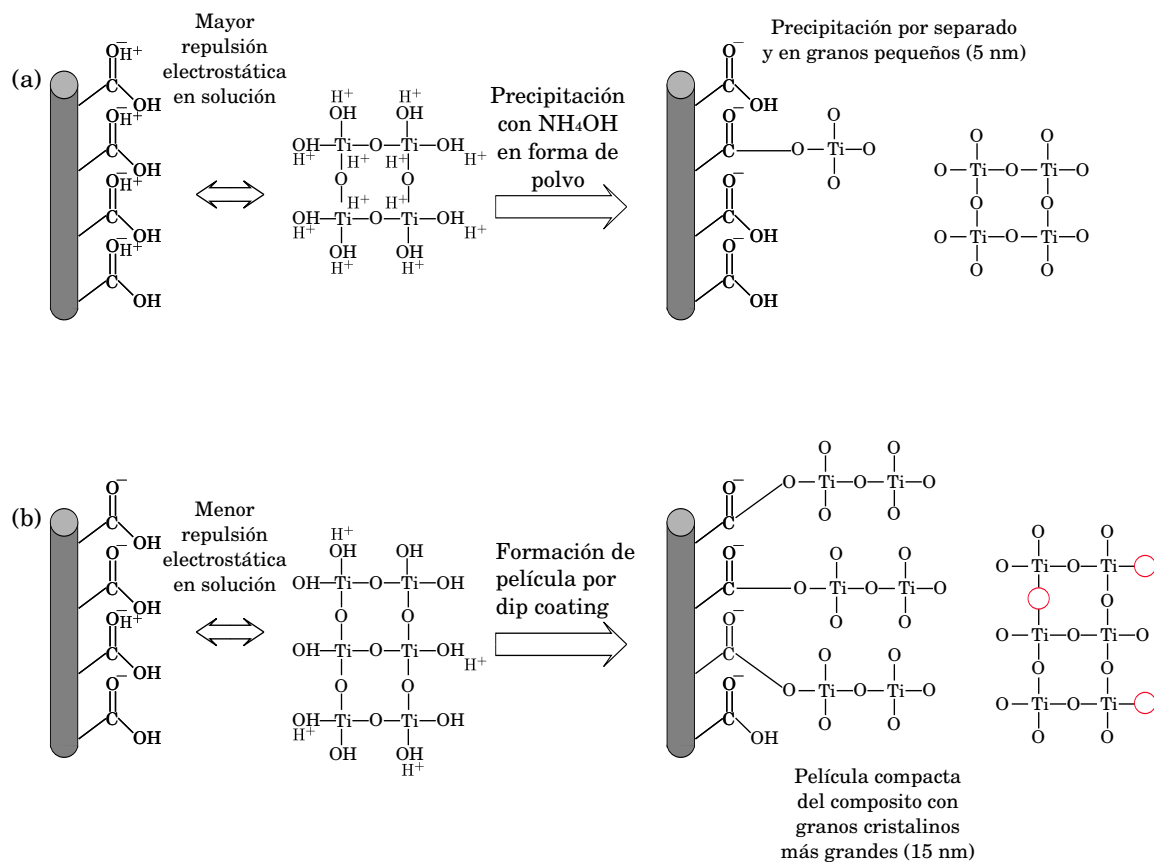
Tratamiento	TiO <sub>2</sub> -CNT <sub>s</sub>	TiO <sub>2</sub> -CNT <sub>d</sub>
1	En polvo, 1 h, 400°C, aire	En película, 5 min entre cada inmersión (15 inmersiones), 400°C, aire
2		En película, 1 h, 400°C, aire

Para tratar de entender mejor la formación de estos compositos y su comportamiento eléctrico, en la Figura 5.6 se propone un mecanismo de reacción. La Figura 5.6(a) presenta el mecanismo de formación del composito TiO<sub>2</sub>-CNT<sub>s</sub>. Al tener una mayor concentración de HCl en la solución se tiene una mayor protonación (adhesión de protones H<sup>+</sup>) tanto de los grupos funcionales adheridos a los CNT como de los geles de Ti(OH)<sub>x</sub> lo que genera repulsiones electrostáticas que producen dos efectos: 1. Que exista poco acercamiento entre los CNT y el gel de Ti(OH)<sub>x</sub>, 2. Evita que el gel de Ti(OH)<sub>x</sub> crezca rápidamente. Al desestabilizar la solución sol gel con NH<sub>4</sub>OH se produce la neutralización del ácido (H<sup>+</sup>) de acuerdo a la reacción:



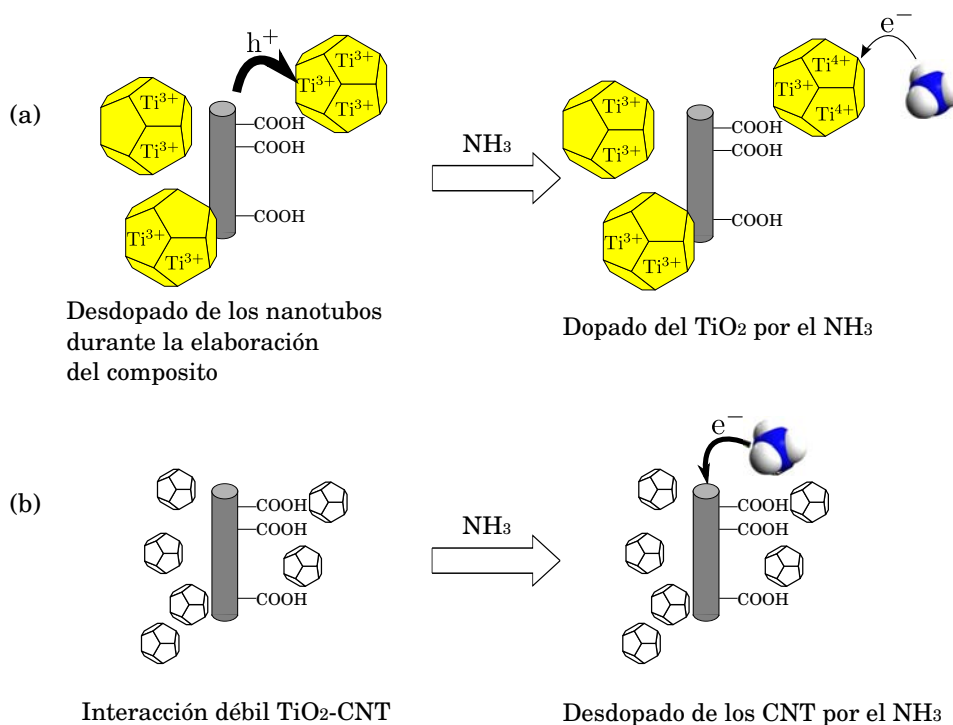
Al perder carga el gel, se produce su precipitación acelerada en forma de polvo con tamaños de granos de  $\approx 5 \text{ nm}^{162}$  y con pocos enlaces entre el TiO<sub>2</sub> y los CNT. En cambio, en la formación de películas por dip coating se tiene una concentración menor de ácido lo que provoca que exista menor repulsión electrostática, esto a su vez, permite mayor acercamiento entre CNT y Ti(OH)<sub>x</sub> y también que el gel crezca más rápidamente. Al formarse la película por dip coating se obtiene un composito con más enlaces entre ambos componentes y con granos cristalinos más grandes ( $\approx 15 \text{ nm}$ , dato de XRD). También por las excesivas presiones que sufre el gel en dip coating (ver sección 3.1.1.1) se produce la formación acelerada de una película muy compacta y con defectos. La configuración final del mecanismo de reacción junto con lo observado en TGA permite inferir que aún con los tratamientos térmicos aplicados existe una abundancia de estados Ti<sup>3+/2+</sup> en los compositos elaborados por dip coating, lo cual concuerda con estudios anteriores de XPS en películas delgadas elaboradas por sol gel en forma similar donde se observó abundancia de estados Ti<sup>3+</sup> y Ti<sup>2+</sup> hasta temperaturas de horneado en aire de 600°C.<sup>486-488</sup>

Para explicar las diferencias en la respuesta de los compositos se propone el mecanismo presentado en la Figura 5.7, donde se correlacionan las diferencias en la microestructura y estequiometría con la respuesta en el sensado. Los granos de titanía en color amarillo representan el TiO<sub>2</sub> resultante de la técnica de dip coating



**Figura 5.6.** Mecanismo de formación de compositos: (a)  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_s$ ; (b)  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_d$ . En rojo se presentan las vacancias de oxígeno.

y con abundancia de  $Ti^{3+}$  y  $Ti^{2+}$ , los cuales funcionan como puntos en los cuales puede haber recombinación de los huecos existentes en los nanotubos. El grosor de las flechas que indican la transferencia de carga intenta ser un indicativo de la cantidad de carga transferida. Para el material  $TiO_2-CNT_d$ , donde la resistividad disminuye por la adsorción de amoniac y el tiempo de recuperación es pequeño, la hipótesis es que la abundancia de estados  $Ti^{3+}/Ti^{2+}$  produce una interacción fuerte entre el  $TiO_2$  y los CNT causando una interacción débil entre el compuesto y el amoniac. Otra de las funciones del  $TiO_2$  es la de actuar como una capa de material que en cierta forma impide que el amoniac llegue hasta los CNT.



**Figura 5.7.** Esquema del mecanismo de sensado propuesto: (a) películas por dip coating (interacción fuerte entre el  $TiO_2$  y los CNT); (b) películas elaboradas por serigrafía (interacción débil entre el  $TiO_2$  y los CNT). La titania en color amarillo representa a un material con abundancia de estados superficiales  $Ti^{2+}$  y  $Ti^{3+}$ , la titania en color blanco representa  $TiO_2$  con falta de los mismos.

En el material  $TiO_2-CNT_s$ , el mecanismo de sensado parece determinado por la interacción fuerte entre el  $NH_3$  y los CNT, dado que el compuesto tiene una menor interacción entre ambos componentes. Estudios teóricos previos<sup>164</sup> acerca de la adsorción de acetona en compositos y los resultados experimentales de películas de  $TiO_2$



horneadas a diferentes temperaturas muestran la importancia del ambiente de coordinación de los sitios de Ti. Es este ambiente el que determina la interacción fuerte o débil entre el  $\text{TiO}_2$  y los CNT. También determina la reversibilidad de los procesos de adsorción/desorción de las diferentes moléculas gaseosas en contacto con los sensores así como la dirección y la cantidad de la transferencia de carga.<sup>489</sup> Estudios en modelos de  $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{CNT}$  revelaron que los sitios de Ti poco oxigenados son sitios bien definidos para la quimisorción de la acetona, mientras que los grupos funcionales oxigenados y superficies de Ti más oxigenadas llevan a configuraciones en la cuales la acetona se fisorbe o se quimisorbe débilmente. Esta última configuración se caracteriza por una transferencia de carga de la acetona hacia el composito  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  reduciendo la concentración de huecos en el composito lo que reduce la conductividad de éste último, estas predicciones fueron confirmadas experimentalmente.

### 5.2.3. Películas de compositos de $\text{TiO}_2$ -CNT elaboradas por dip coating

#### 5.2.3.1. $[\text{CNT}]=0.2 \text{ mg/mL}$

Algunos de los problemas observados en la sección anterior son los siguientes:

- Las soluciones acuosas de CNT en concentraciones de 2 mg/mL sin tratamiento químico (CNT-ST) o con tratamiento en ácidos (CNT-2.5) tienden a precipitar en su mayor parte con su consiguiente desaprovechamiento.
- La caracterización eléctrica de resistores reveló problemas graves de quimisorción de amoníaco en los CNT ( $\text{TiO}_2\text{-CNT}_s$ ).
- La resistividad del composito  $\text{TiO}_2\text{-CNT}_d$  disminuye poco con respecto al  $\text{TiO}_{2,d}$ .

Como estrategia para intentar resolver estos problemas se recurrió a acciones como las siguientes:

1. Elaboración de películas por dip coating en soluciones sol gel de  $\text{TiO}_2$  con CNT.
2. Empleo de oxidaciones químicas más fuertes para promover la formación de más grupos funcionales en la superficie de los CNT, y de esta forma promover su suspensión en solución por medio de la formación de enlaces con el  $\text{TiO}_2$  en solución.

3. Incremento de la concentración de  $Ti^{4+}$  en las soluciones sol gel de 0.25 M a 0.50 M para de esta forma obtener un gel con mayor capacidad de mantener a los nanotubos en solución.
4. Reducción de la concentración de CNT en soluciones sol gel por un factor de 10 de 2 mg/mL a 0.2 mg/mL para evitar el desperdicio de material.

El incremento de la intensidad del tratamiento químico aplicado a los nanotubos y el incremento de la concentración de  $Ti^{4+}$  en las soluciones sol gel, ayudó a la estabilización de los CNT. Esto se demuestra en la Figuras 5.8 y 5.9, donde se presenta el estado de la suspensión de CNT en función de 3 variables:

1. La funcionalización utilizada.
2. La concentración del catión  $Ti^{4+}$ .
3. Tiempo de gelación de las soluciones.

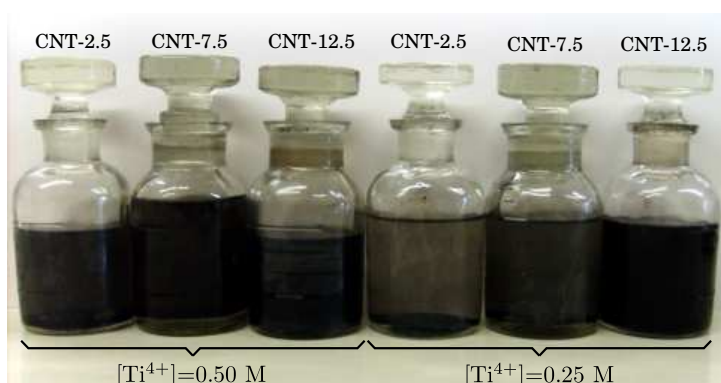
La Figura 5.8 es una fotografía tomada 20 días después de preparadas las soluciones, donde las tres soluciones de la izquierda contienen una concentración de  $[Ti^{4+}] = 0.50$  M y los CNT fueron funcionalizados en soluciones 2.5 M, 7.5 M y 12.5 M de  $HNO_3$  (de izquierda a derecha). Las tres soluciones de la derecha contienen una concentración de  $[Ti^{4+}] = 0.25$  M, y el orden de los tratamientos químicos aplicados a los nanotubos es el mismo que en las soluciones anteriores, con la más funcionalizada en el extremo derecho.



**Figura 5.8.** Fotografía de las soluciones sol gel de  $TiO_2$  con CNT funcionalizados en soluciones 2.5 M, 7.5 M y 12.5 M de  $HNO_3$ , 20 días después de preparadas.

A primera vista es posible apreciar que funcionalizaciones más fuertes y el aumento de la concentración de  $Ti^{4+}$  aumentan la masa de CNT suspendida. En la

Figura 5.9 se puede observar que la suspensión de CNT se ve reforzada por el mayor tiempo de gelación de las soluciones, lo que confirma que la formación de la red de gel de  $\text{TiO}_2$  incrementa su capacidad para mantener CNT suspendidos. Con estas nuevas soluciones sol gel se llevó a cabo la elaboración de composites optimizados por medio de la elaboración de 4 lotes de películas con contenidos de CNT con diferentes tratamientos, con concentraciones diferentes de  $\text{Ti}^{4+}$  y a diferentes temperaturas de horneado en aire por una hora. Lote 1:  $[\text{Ti}^{4+}] = 0.50 \text{ M}$ , 1 día,  $550^\circ\text{C}$ ; lote 2:  $[\text{Ti}^{4+}] = 0.50 \text{ M}$ , 15 días,  $550^\circ\text{C}$ ; lote 3:  $[\text{Ti}^{4+}] = 0.50 \text{ M}$ , 20 días,  $400^\circ\text{C}$ ; lote 4: ( $[\text{Ti}^{4+}] = 0.25 \text{ M}$ , 10 días,  $550^\circ\text{C}$ ). En la Tabla 5.8 se resume la variación en las condiciones de elaboración de las películas.



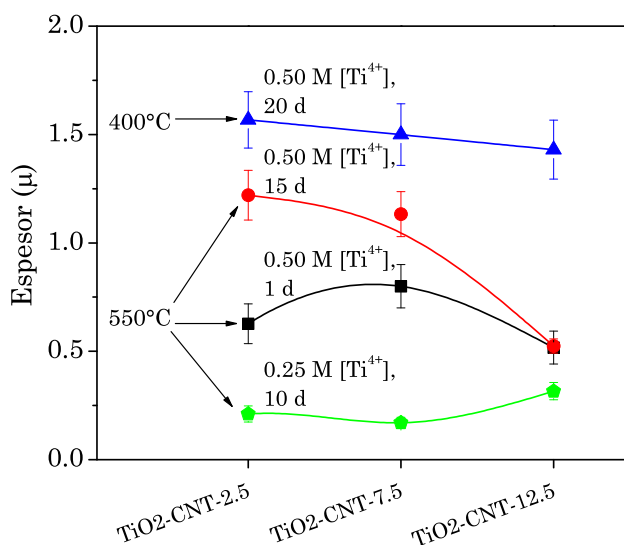
**Figura 5.9.** Imagen de las soluciones presentadas en la Figura 5.8 después de 50 días de haber sido preparadas.

**Tabla 5.8.** Variación en las condiciones de elaboración de películas por dip coating a partir de soluciones sol gel de  $\text{TiO}_2$  con CNT.

Variable	Rango de variación
Concentración de $\text{Ti}^{4+}$ (M)	0.25, 0.50
Temperatura de horneado ( $^\circ\text{C}$ )	400, 550
Tiempo de gelación (días)	1, 10, 15, 20
Concentración de $\text{HNO}_3$ empleada en la funcionalización de CNT (M)	2.5, 7.5, 12.5

Los espesores de las películas obtenidas se presentan en la Figura 5.10. Como puede observarse, la concentración de  $\text{Ti}^{4+}$  influye en el espesor final, ya que los espesores de los lotes 1 (cuadro negro) y 4 (pentágono verde), difieren en la concentración de  $\text{Ti}^{4+}$  (0.5 M en el lote 1 y 0.25 M en el lote 4). El lote 1 tiene espesores del doble o triple comparados con los del lote 4. El incremento del tiempo de gelación de

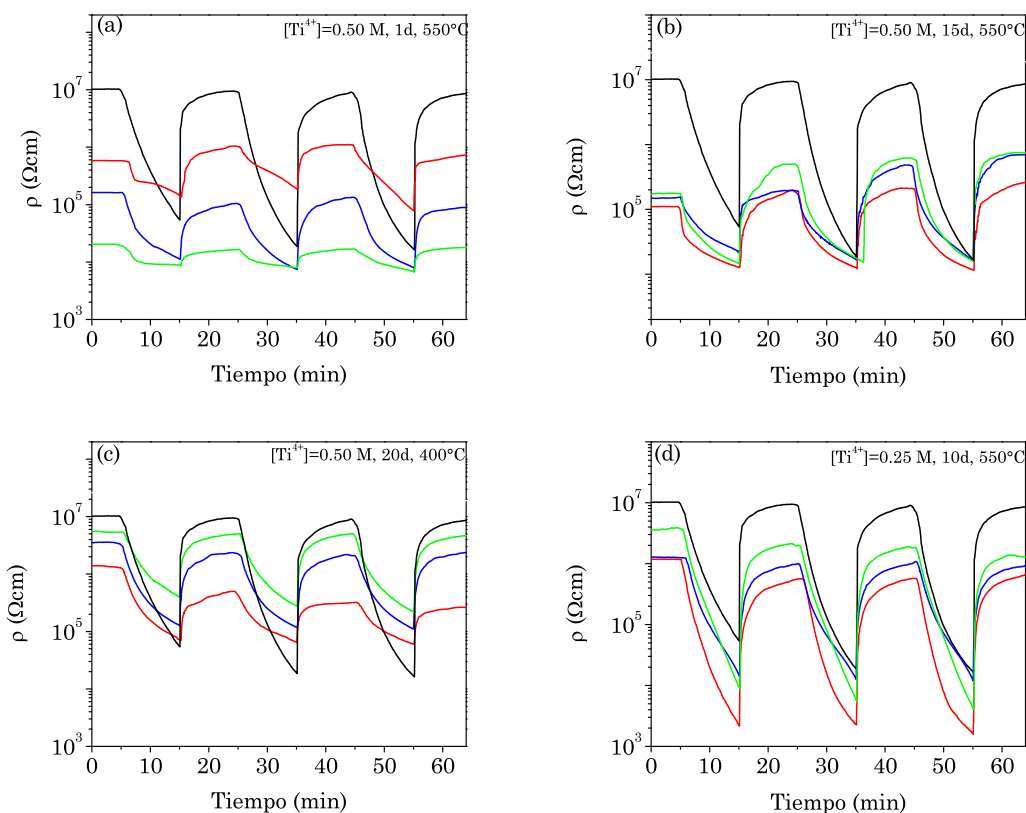
la solución también influye en el incremento en el espesor terminal de las películas, como se puede observar en el lote 2 (círculo rojo). Finalmente, se nota que la temperatura de horneado también afecta al espesor pues al comparar el lote 2 horneado a 550°C con el lote 3 (triángulo azul) horneado a 400°C, se nota que este último tiene los espesores más grandes entre todas las películas elaboradas por esta técnica.



**Figura 5.10.** Espesor de las películas de los composites  $\text{TiO}_2\text{-CNT}$  elaboradas por dip coating sobre vidrio. Código de colores, cuadro negro: lote 1, círculo rojo: lote 2, triángulo azul: lote 3, pentágono verde: lote 4.

El comportamiento dinámico de los diferentes lotes al flujo de nitrógeno con una concentración de 1% de amoníaco se presenta en la Figura 5.11. La Figura 5.11(a) es la respuesta del material elaborado a partir de una solución con  $[\text{Ti}^{4+}] = 0.50$  M, 1 día de gelación y horneada a 550°C. Es notoria la disminución de la resistividad en aire con el incremento de la intensidad del tratamiento químico, pues los valores de resistividad siguen el orden  $\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2\text{-CNT-2.5} > \text{TiO}_2\text{-CNT-7.5} > \text{TiO}_2\text{-CNT-12.5}$ , y la disminución de la resistividad del composite  $\text{TiO}_2\text{-CNT-12.5}$  con respecto al  $\text{TiO}_2$  es de  $\approx 3$  órdenes de magnitud (de  $10^7 \Omega\text{cm}$  a  $10^4 \Omega\text{cm}$ ). El efecto del tiempo de gelación se aprecia en la Figura 5.11(b), que corresponde a películas horneadas a 550°C y elaboradas a partir de soluciones con  $[\text{Ti}^{4+}] = 0.50$  M y 15 días de gelación. La disminución de la resistividad de los composites con CNT-7.5 y CNT-12.5 sugiere que la cantidad de CNT introducidos ha aumentado con respecto a los materiales

de la Figura 5.11(a), sin embargo, el hecho de que se ubiquen a valores de  $\approx 10^5 \Omega\text{cm}$  (mayor que el valor de  $\approx 10^4 \Omega\text{cm}$  del compuesto con CNT-12.5 de la Figura 5.11(a)) sugiere que existe una influencia muy fuerte de una capa de titania mucho más gruesa recubriendo los nanotubos.



**Figura 5.11.** Respuesta dinámica a un flujo de 150 mL/min con una carga de 1% de amoníaco, (a) lote 1; (b) lote 2; (c) lote 3; (d) lote 4. Código de colores, negro:  $\text{TiO}_2$  horneado a  $550^\circ\text{C}$ ; rojo: compuesto con CNT-2.5; azul: compuesto con CNT-7.5, verde: compuesto con CNT-12.5.

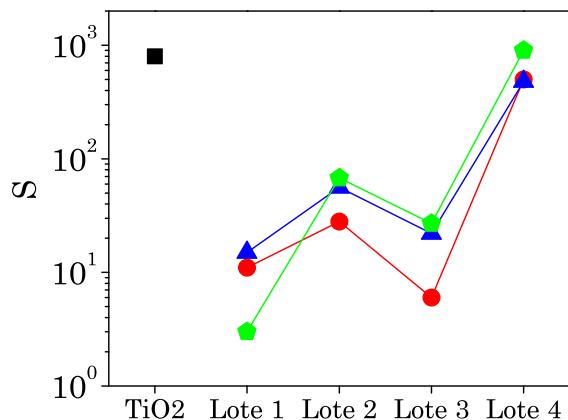
Para averiguar el efecto de la temperatura de horneado en el comportamiento eléctrico del sensado de materiales compuestos se elaboró el tercer lote para el cual se utilizaron las condiciones:  $[\text{Ti}^{4+}] = 0.50 \text{ M}$ , 20 días de gelación y horneados a  $400^\circ\text{C}$  y los resultados se presentan en la Figura 5.11(c). En este caso, se observa que las resistividades en aire de los compuestos es mayor que en las Figuras 5.11(a) y 5.11(b). Como se observó en los estudios de TGA (Figura 4.1), las temperaturas de descom-

posición de los CNT en aire disminuyen desde los 566°C para CNT-ST hasta 526°C para CNT-12.5 lo cual nos puede ayudar a explicar esta figura. Lo que ocurre es que a la temperatura de 400°C a la que se hornearon estos materiales estamos todavía por debajo de la temperatura de descomposición, lo que permite suponer que en estas películas tenemos todavía una gran cantidad de CNT comparadas con las películas horneadas a 550°C, por lo tanto, los CNT están participando en forma mucho más activa proporcionando gran cantidad de huecos que participan en reacciones de recombinación con los electrones del  $\text{TiO}_2$  dejando al material agotado de portadores, de esta forma, la resistividad en aire tiende a valores cercanos a los del  $\text{TiO}_2$  pero no solo porque el óxido metálico esté dominando sino también porque existe una gran cantidad de recombinaciones  $e^-$ - $h^+$  que provocan que la magnitud de la respuesta de estos compositos tiende a disminuir.

Por último, para estudiar el efecto de la concentración de  $\text{Ti}^{4+}$  se elaboraron películas con las condiciones:  $[\text{Ti}^{4+}] = 0.25 \text{ M}$ , 10 días de gelación y horneadas a 550°C. Los resultados se presentan en la Figura 5.11(d) que se puede comparar con la Figura 5.11(b), ya que la principal diferencia es que la concentración del catión  $\text{Ti}^{4+}$ . El tipo, forma y magnitud de la respuesta son muy semejantes en todas las curvas de esta figura, lo que indica que el que determina está respuesta es el  $\text{TiO}_2$ . La magnitud de la respuesta nos permite suponer que no existen suficientes CNT dentro de la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  para proporcionar huecos para la recombinación con los electrones del  $\text{TiO}_2$ .

Con respecto a las respuesta ( $S$ ) de los diferentes grupos de materiales, los datos se presentan en la Figura 5.12. Los valores de  $S$  de las Figuras 5.11(a), (b) y (c) se encuentran en el rango de  $\approx 20$  mientras que para la Figura 5.11(d) los valores se encuentran en el orden de  $\approx 800$  valores muy cercanos a los del  $\text{TiO}_{2,d}$  horneado a 550°C en aire ( $\approx 1000$ ), esto indica que el  $\text{TiO}_2$  es el que determina la respuesta de estos compositos.

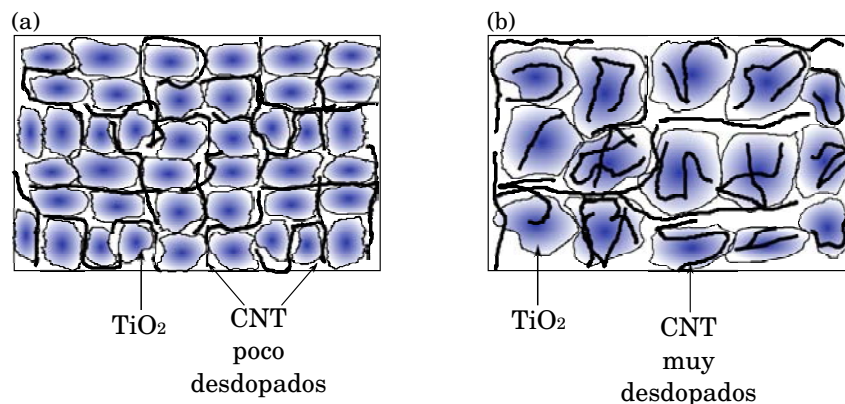
Existe una diferencia importante en las gráficas de la Figura 5.11. En la Figura 5.11(a) los valores de resistividad con respecto a la intensidad de la funcionalización siguen un orden inverso al que se observa en la Figuras 5.11(b), (c) y (d). La principal diferencia en los procesos de elaboración de estos dos grupos de materiales es el tiempo de gelación. En la Figura 5.11(a) se hicieron las películas con un máximo de 24 h después de elaborada la solución, mientras que los tiempos de gelación de los demás materiales variaron entre 10 y 20 días. A tiempos cortos de gelación es de esperar que el gel de  $\text{Ti}(\text{OH})_x$  ha tenido poco tiempo para crecer y contiene solo unos cuantos átomos de Ti. Estos geles al depositarse en forma de películas forman granos pequeños y en las fronteras de grano queda una gran cantidad de CNT prácticamente intactos (sin desdopar). Entre mayor es la funcionalización, la cantidad de CNT arrastrados



**Figura 5.12.** Respuesta de los diferentes lotes de películas de composites  $\text{TiO}_2$ -CNT elaboradas por dip coating. Código de colores, cuadro negro:  $\text{TiO}_2$ , círculo rojo:  $\text{TiO}_2$ -CNT-2.5, triángulo azul:  $\text{TiO}_2$ -CNT-7.5, pentágono verde:  $\text{TiO}_2$ -CNT-12.5. Lote 1:  $[\text{Ti}^{4+}] = 0.50 \text{ M}$ , 1 d,  $550^\circ\text{C}$ ; lote 2:  $[\text{Ti}^{4+}] = 0.50 \text{ M}$ , 15 d,  $550^\circ\text{C}$ ; lote 3:  $[\text{Ti}^{4+}] = 0.50 \text{ M}$ , 20 d,  $400^\circ\text{C}$ ; lote 4:  $[\text{Ti}^{4+}] = 0.25 \text{ M}$ , 10 d,  $550^\circ\text{C}$ .

y colocados en las fronteras de grano es mayor por lo tanto la resistividad se reduce. Por el contrario, en las soluciones con tiempos largos de gelación los geles han tenido tiempo para crecer, de forma tal que se depositan en forma de granos más grandes (indicado por los espesores mayores) y los CNT son recubiertos primero por una capa delgada de  $\text{TiO}_2$  y finalmente quedan completamente incluidos en granos más grandes del mismo material. La interacción más íntima en esta última configuración permite que existan transferencias de carga (desdopado completo por recombinaciones  $e^- - h^+$ ) que aumenta con el grado de la funcionalización. El fenómeno de recombinación en conjunto con el ambiente oxidativo del  $\text{TiO}_2$  y con la funcionalización que hace a los CNT más sensibles a las temperaturas de horneado son los factores responsables de la inversión en la tendencia de los valores de resistividad. La Figura 5.13 muestra las posibles diferencias en las configuraciones de los composites presentados en esta sección.

**5.2.3.1.1. Fotorrespuesta en luz ultravioleta.** Como una forma indirecta de corroborar la introducción de CNT en las películas elaboradas por esta técnica se hicieron experimentos de fotorrespuesta aprovechando el hecho de que presentaron transmitancias de 60-70 %. Se utilizó luz ultravioleta de longitud de onda de 365 nm



**Figura 5.13.** Posible configuración en composites de  $\text{TiO}_2$ -CNT elaborados por dip coating: (a) 24 h de gelación; (b) 10-20 d.

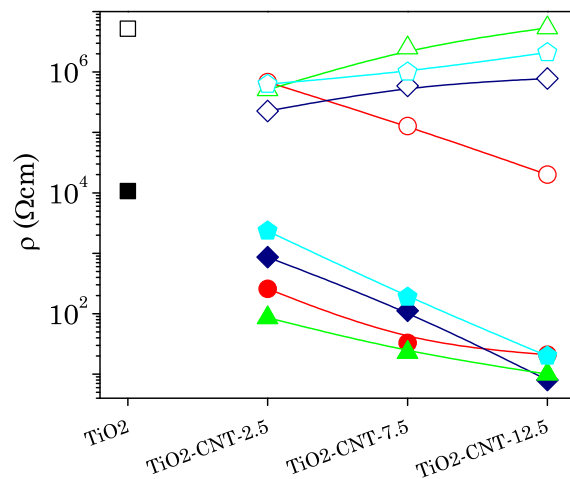
y los resultados se presentan en la Figura 5.14. Los valores de resistividad de los composites en oscuridad oscilaron entre valores de  $\approx 10^7$  y  $\approx 10^4 \Omega\text{cm}$  y fue menor en los materiales elaborados con soluciones de 1 día con mayor contenido de  $\text{Ti}^{4+}$  y horneados a  $550^\circ\text{C}$ . En iluminación la situación es muy interesante pues se observan reducciones hasta de 4 órdenes de magnitud con respecto a la resistividad del  $\text{TiO}_2$  (de  $\approx 10^4 \Omega\text{cm}/\text{TiO}_2$  hasta  $\approx 10^0 \Omega\text{cm}/\text{TiO}_2\text{-CNT-12.5}$ ).

A diferencia del fenómeno de sensado que involucra principalmente fenómenos de superficie, la estimulación con luz ultravioleta es un proceso que involucra al material en su conjunto. De los valores de resistividad bajo iluminación se puede concluir que el principal factor que permite la inclusión de CNT en la red cristalina de  $\text{TiO}_2$  es la funcionalización de los CNT, puesto que a mayor funcionalización se observan las mayores disminuciones en la resistividad.

Algunas conclusiones importantes que se pueden extraer del análisis de los resultados de las pruebas de sensado y de fotorrespuesta de las películas composito elaboradas por la técnica dip coating son las siguientes:

- La introducción de CNT en soluciones sol gel y la posterior elaboración de las películas por dip coating depende de variables como el tiempo de gelación de la solución, relación  $\text{CNT}/\text{Ti}^{4+}$  y temperatura de horneado de las películas.
- La funcionalización más intensa de los CNT incorpora más de este material en la solución sol gel y por ende en la película composito. El tiempo de gelación de la soluciones tiene el mismo efecto y tiende a borrar las diferencias causadas por la funcionalización.





**Figura 5.14.** Variaciones de la resistividad de películas elaboradas de  $\text{TiO}_2$  por dip coating al ser expuestas a luz ultravioleta, los marcadores vacíos corresponden a los materiales en oscuridad y los llenos corresponden a los materiales iluminados. Código de colores, cuadro negro:  $\text{TiO}_2$ , círculos rojos: lote 1 ( $[\text{Ti}^{4+}] = 0.50 \text{ M}$ , 1 d,  $550^\circ\text{C}$ ), rombo azul marino: lote 2 ( $[\text{Ti}^{4+}] = 0.50 \text{ M}$ , 15 d,  $550^\circ\text{C}$ ), triángulo verde: lote 3 ( $[\text{Ti}^{4+}] = 0.50 \text{ M}$ , 20 d,  $400^\circ\text{C}$ ), pentágono azul claro: lote 4 ( $[\text{Ti}^{4+}] = 0.25 \text{ M}$ , 10 d,  $550^\circ\text{C}$ ).

- El incremento en la concentración de  $Ti^{4+}$  influye incrementando el espesor final de las películas de los composites  $TiO_2$ -CNT y ayuda a la estabilización del CNT en solución, pero a la vez propicia el mayor recubrimiento de estos con  $TiO_2$ . Los dos efectos tienen tendencias encontradas en cuanto a resistividad.
- El análisis de la respuesta de las películas en iluminación confirmó que se logró la inclusión de una cantidad considerable de CNT en la red del  $TiO_2$ , los cuales al ser estimulados generan una corriente que se incrementa con la funcionalización.

A pesar de que se lograron avances y aprendizajes en esta sección existen algunos problemas:

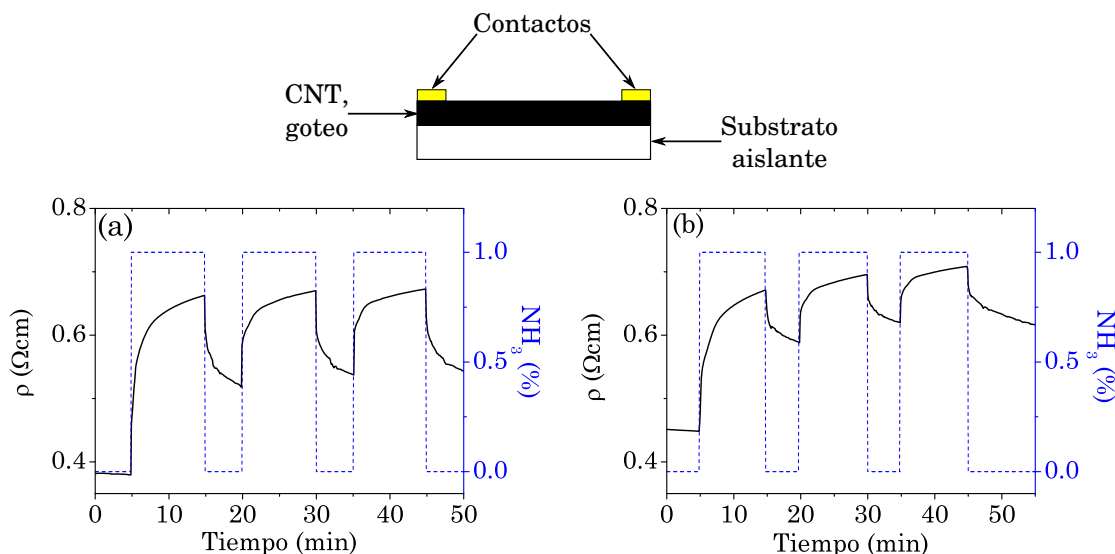
- La concentración de CNT que se incorpora en la película aún utilizando la concentración más alta de  $Ti^{4+}$  no reduce la resistividad debido a que los CNT son cubiertos y desdopados por reacciones de recombinación (electrones provenientes del  $TiO_2$  y huecos provenientes de los CNT). El desdopado de los CNT se intensifica conforme se alarga el tiempo de gelación.
- La presencia de los CNT en el composito ayuda al transporte de huecos fotogenerados por lo que es insensible a la mayoría de los parámetros de elaboración estudiados excepto a la funcionalización que propicia la interacción con la titania.

Se propone que se desarrollen para esta aplicación materiales con las siguientes consideraciones:

- El primer material que debe entrar en contacto con los vapores sea el  $TiO_2$  para aprovechar su velocidad rápida de desorción.
- Se utilicen CNT funcionalizados para asegurar una buena interacción entre ambos materiales.
- La técnica de elaboración tome en cuenta que el CNT puede dopar al  $TiO_2$  y/o ser dopado por el mismo, y que esto dependerá de los efectos estequiométricos de la titania y la presencia de rutas de percolación.
- La película de CNT debe ser elaborada en una forma tal que se forme una película homogénea y uniforme.

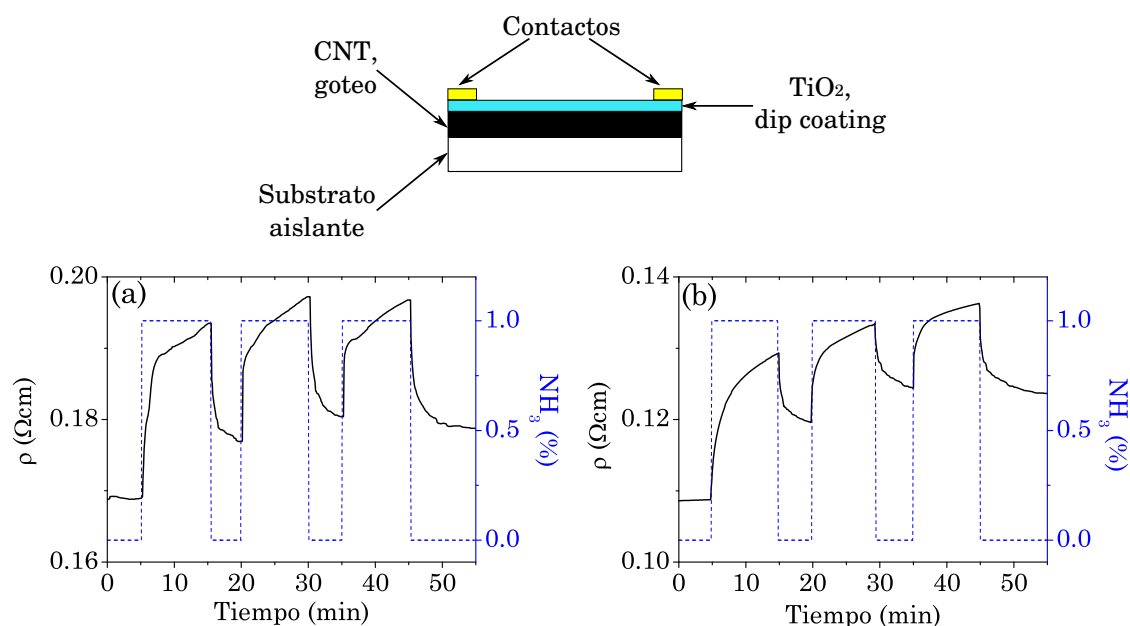
### 5.2.4. Películas multicapa de $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ con CNT depositados por goteo

En esta sección se muestran los resultados en plataforma resistor de los sensores elaborados por goteo de tintas de nanotubos de carbono y  $\text{TiO}_2$  depositado por dip coating a partir de soluciones sol gel. Las Figuras 5.15, 5.16 y 5.17 presentan las respuestas dinámicas ante un flujo de 150 mL/min de nitrógeno con una carga de 1 % de amoníaco de películas de CNT y sistemas multicapas  $\text{CNT}/\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{TiO}_2$  respectivamente.



**Figura 5.15.** Respuesta dinámica de CNT depositados por goteo a un flujo de 150 mL de nitrógeno con una carga de 1 % de amoníaco: (a) CNT-ST; (b) CNT-2.5.

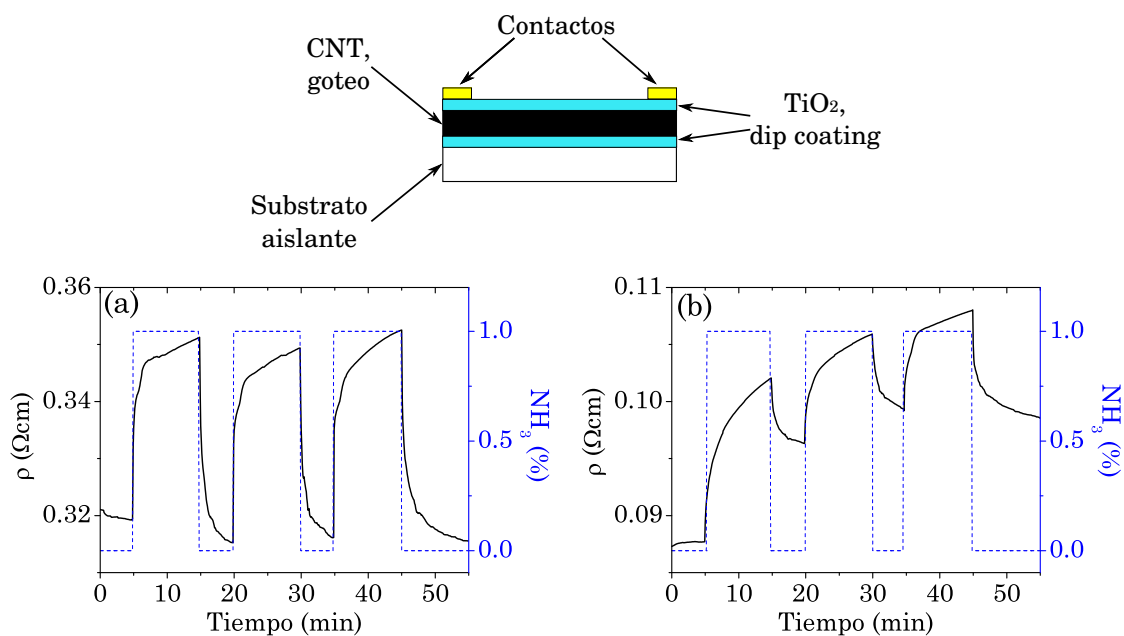
Al igual que en la Figura 5.4, en la que se muestra la respuesta al amoníaco de una película de CNT-ST elaborada por serigrafía, en la mayoría de estas gráficas se observa la tendencia a la quimisorción, fenómeno que sucede principalmente en el primer ciclo y una vez pasivados los sitios de quimisorción, la respuesta es muy reversible en los siguientes pulsos de amoníaco. En la Tabla 5.9 se presentan las amplitudes y constantes de tiempo resultantes de los ajustes con ecuaciones exponenciales. Se hizo el análisis de las características de los sensores a partir de los ajustes con exponenciales y los parámetros que se extrajeron fueron la resistividad en aire ( $\rho_{\text{aire}}$ ), la respuesta del sensor ( $S$ ), tiempo de adsorción y desorción ( $t_{90\%}$ ) y reversibilidad ( $R$ ) y para compararlos se presentan las gráficas de la Figura 5.18.



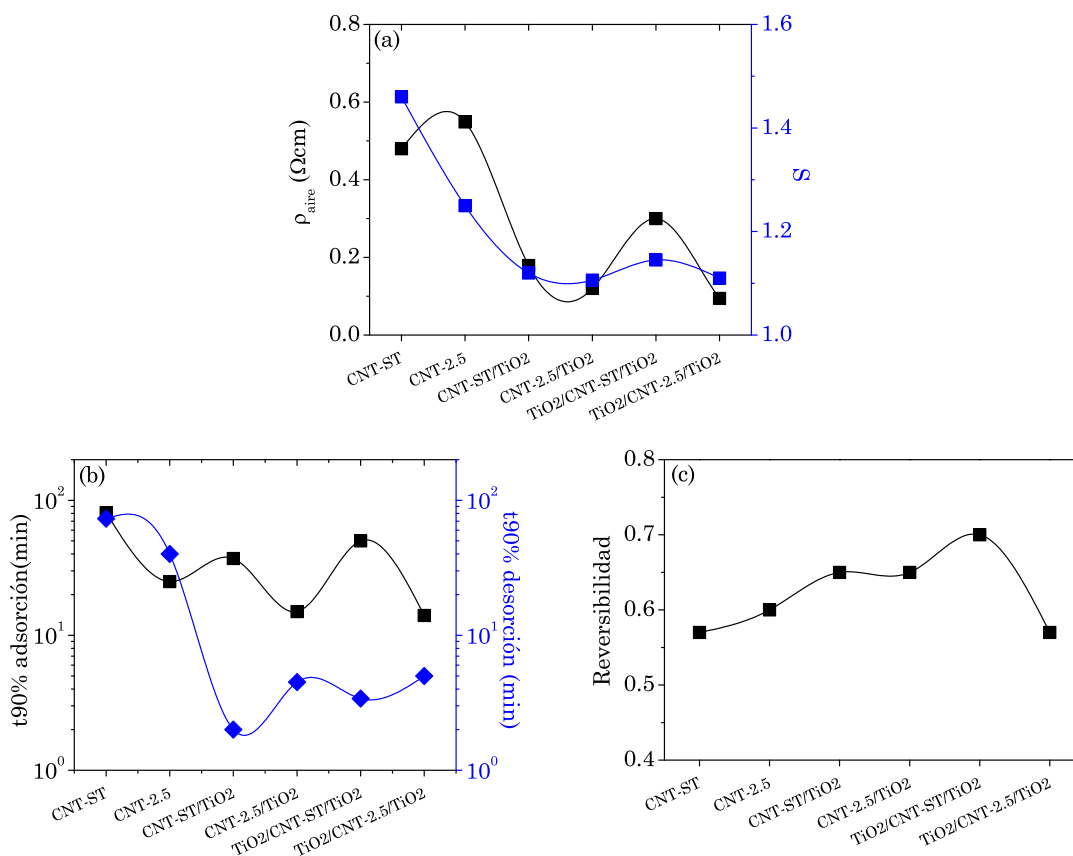
**Figura 5.16.** Respuesta dinámica del compuesto CNT(goteo)/TiO<sub>2</sub>(dip coating) a un flujo de 150 mL de nitrógeno con una carga de 1% de amoníaco: (a) CNT-ST/TiO<sub>2</sub>; (b) CNT-2.5/TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 5.9.** Amplitudes y constantes de tiempo de los ajustes exponenciales de las películas con CNT depositados por goteo y TiO<sub>2</sub> depositado por dip coating.

Material	Adsorción/Desorción						
	$A_0/A'_0$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$A_1/A'_1$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$A_2/A'_2$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$A_3/A'_3$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$\tau_1/\tau'_1$ (min)	$\tau_2/\tau'_2$ (min)	$\tau_3/\tau'_3$ (min)
CNT-ST	0.478/ 0.50	0.06/ 0.056	0.07/ 0.052	0.16/ 0.058	2.5E10/ 0.04	0.85/ 1.1	48/ 56
CNT-2.5	0.55/ 0.55	0.036/ 0.038	0.035/ 0.020	0.058/ 0.091	2.5E10/ 0.1	0.85/ 1.25	17/ 22
CNT-ST-TiO <sub>2</sub>	0.1804/ 0.178	0.0056/ 0.0086	0.0038/ 0.0083	0.0018/ -	2.5E-10/ 0.11	0.13/ 1.35	20/-
CNT-2.5-TiO <sub>2</sub>	0.119/ 0.121	0.0064/ 0.0051	0.009/ 0.005	-/ -	0.61/ 0.18	9.1/ 2.8	-/ -
TiO <sub>2</sub> -CNT-ST-TiO <sub>2</sub>	0.316/ 0.314	0.018/ 0.0131	0.01/ 0.015	0.025/ 0.0094	2.5E-10/ 0.07	1.01/ 0.65	32/ 3.6
TiO <sub>2</sub> -CNT-2.5-TiO <sub>2</sub>	0.092/ 0.097	0.0015/ 0.00316	0.0040/ 0.0024	0.086/ 0.0024	2.5E-10/ 0.11	0.65/ 0.81	8/ 4.7



**Figura 5.17.** Respuesta dinámica a un flujo de 150 mL de nitrógeno con una carga de 1% de amoníaco del compuesto TiO<sub>2</sub>(dip coating)/CNT(goteo)/TiO<sub>2</sub>(dip coating): (a) TiO<sub>2</sub>/CNT-ST/TiO<sub>2</sub>; (b) TiO<sub>2</sub>/CNT-2.5/TiO<sub>2</sub>.



**Figura 5.18.** Caracterización de los diferentes sensores elaborados: (a) resistividad en aire ( $\rho_{\text{aire}}$ ) y respuesta del sensor; (b) tiempos de respuesta (adsorción/desorción); (c) reversibilidad.

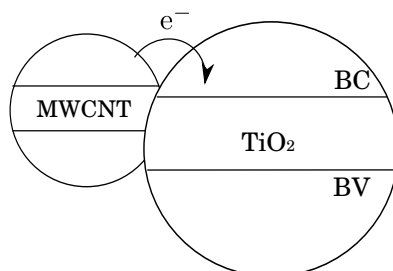
Con respecto a la resistividad en aire (Figura 5.18(a)) es notable la disminución al recubrir los CNT con  $\text{TiO}_2$ . En los materiales CNT-ST y CNT-2.5 prácticamente no se observa alguna diferencia importante causada por la funcionalización (Figura 5.15), sin embargo, con la utilización de películas de  $\text{TiO}_2$  se observa una disminución muy notable ( $\approx 80\%$ ) en los valores de este parámetro tanto de sistemas bicapa como de sistemas tricapa. Con respecto al parámetro  $S$ , sigue un comportamiento paralelo al de la resistividad con valores que decrecen por la presencia del  $\text{TiO}_2$ .

Los tiempos de adsorción/desorción ( $t_{90\%}$ ) se presentan en la Figura 5.18(b). Se nota de inmediato la optimización que se introduce con la utilización de películas de  $\text{TiO}_2$  pues los tiempos más largos, principalmente en desorción se presentan en los materiales CNT-ST y CNT-2.5. Con la utilización de películas de  $\text{TiO}_2$  el tiempo de desorción se reduce en un orden de magnitud ( $\approx 90\%$ ) pues se pasa de tiempos de  $\approx 60$  min para los materiales CNT, a  $\approx 3$  min para los materiales composites. Sin embargo, la utilización de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  no son suficientes para disminuir en la misma magnitud los tiempos de adsorción pues solo se observa una disminución de  $\approx 70\%$  en los sistemas CNT-2.5/ $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ /CNT-2.5/ $\text{TiO}_2$ .

Del análisis de las imágenes de AFM de sistemas multicapa con CNT por spray (Sección 4.5) se pueden extrapolar algunas conclusiones importantes para explicar el comportamiento eléctrico de estos sistemas. La técnica de dip coating produce una capa de titania que recubre casi completamente la superficie (Figura 4.16) y comprime a los CNT sobre todo por las presiones tan fuertes que se aplican sobre la película al momento de formarse (ver Técnica de dip coating, Sección 3.1.1.1), estableciéndose de esta forma más puntos de conectividad y formando vías alterna para el transporte de portadores de carga. Las interacciones entre el  $\text{TiO}_2$  y los CNT mejoran con la funcionalización, todo lo cual ayuda a reducir la resistividad. También existen algunos reportes que ubican la banda de conducción de los CNT por encima de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ ,<sup>151,155</sup> por lo tanto, existe la posibilidad de que en estos sistemas multicapa exista una transferencia de electrones de los CNT hacia el  $\text{TiO}_2$  (Figura 5.19), de forma tal que los CNT se dopan aún más, lo que también podría contribuir a la disminución de la resistividad.

A modo de conclusión se puede mencionar que la utilización de películas de  $\text{TiO}_2$  como recubrimiento de películas de CNT ayuda a optimizar el desempeño en el sensado de los materiales composites. Los principales aspectos en los que se logran ventajas son los siguientes:

- Disminución de los valores de resistividad en un 80 %.
- Disminución en los tiempos de desorción en un 90 %, en los tiempos de adsorción se observa una disminución del 70 % solo cuando se emplean CNT funcionalizados.



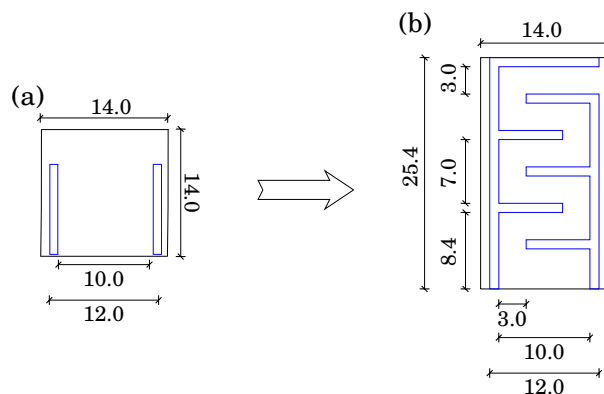
**Figura 5.19.** Transferencia electrónica de los CNT a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ .

zados.

- Ligera mejora en los valores de reversibilidad.

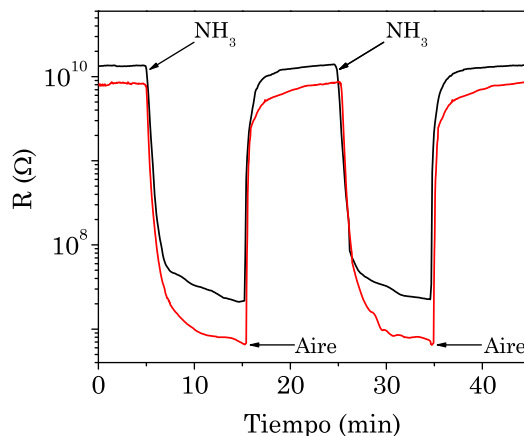
### 5.2.5. Películas multicapa de $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ con CNT depositados por spray

En esta etapa se llevó a cabo la optimización de los contactos y se pasó de un diseño de medición de resistencia de cuadro (Figura 5.20(a)) a un diseño de contactos interdigitados (Figura 5.20(b)) el resultado de la utilización de este diseño se muestra en la 5.21. Se puede observar que los valores de resistencia en aire y en amoniacos se reducen en  $\approx 50\%$  con respecto a los valores de la resistencia de cuadro. La resistividad en el diseño interdigitado se calculó utilizando la ecuación 3.14 y se presenta en la Figura 5.22, se puede ver que los valores de  $\rho$  en aire coinciden con los valores medidos por resistencia de cuadro (Figura 5.3).



**Figura 5.20.** Optimización de la configuración de los contactos eléctricos: (a) resistencia de cuadro; (b) diseño interdigitado. Unidades en milímetros.

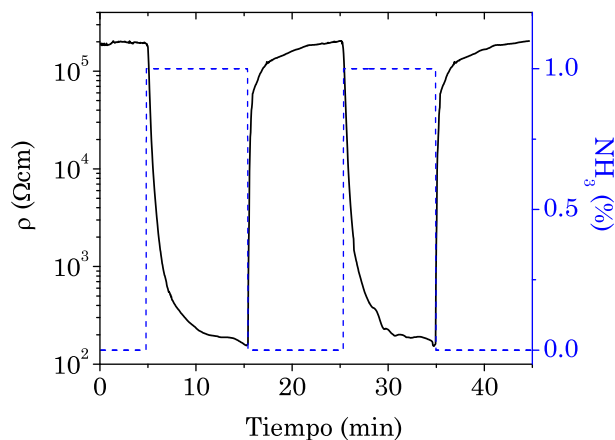




**Figura 5.21.** Resultados de la optimización de los contactos eléctricos en películas de  $\text{TiO}_2$  sensando amoniaco, línea negra: resistencia de cuadro, línea roja: resistencia de contactos interdigitados.

La optimización obtenida con la nueva técnica de elaboración de sensores se muestra en la Figura 5.23 en donde se muestra la respuesta dinámica de los compositos multicapa expuestos a una concentración de 1% de amoniaco. Nótese que en todos los casos las propiedades tipo  $p$  de los nanotubos de carbono son las determinantes. Comparados con los compositos multicapa con la capa de CNT elaborada por goteo (Figura 5.17) hay varias diferencias. En primer lugar, se observa una respuesta rápida con una tendencia a la estabilización también relativamente rápida, fenómenos probablemente relacionados con un mejor recubrimiento de los CNT con la capa de  $\text{TiO}_2$ . También existe una gran mejora en el aspecto de la reversibilidad conforme se aumenta la intensidad de la oxidación química de los nanotubos pues de entrada los valores de reversibilidad se encuentran en valores  $\geq 0.80$  comparados con valores de  $\approx 0.65$  obtenidos en los compositos con CNT depositados por goteo. El aspecto de la reversibilidad se puede apreciar mejor en el hecho de que las respuestas de resistividad tienden a ajustarse cada vez más a los pulsos de amoniaco representados por la línea punteada azul. Los resultados de los ajustes de las curvas de la Figura 5.23 con las ecuaciones exponenciales se muestran en la Tabla 5.10 y es notable la integración entre ambos materiales en el sistema  $\text{TiO}_2/\text{CNT-12.5}/\text{TiO}_2$  pues solo presenta una constante de relajación en la adsorción a diferencia de los demás sistemas que presentan dos constantes.

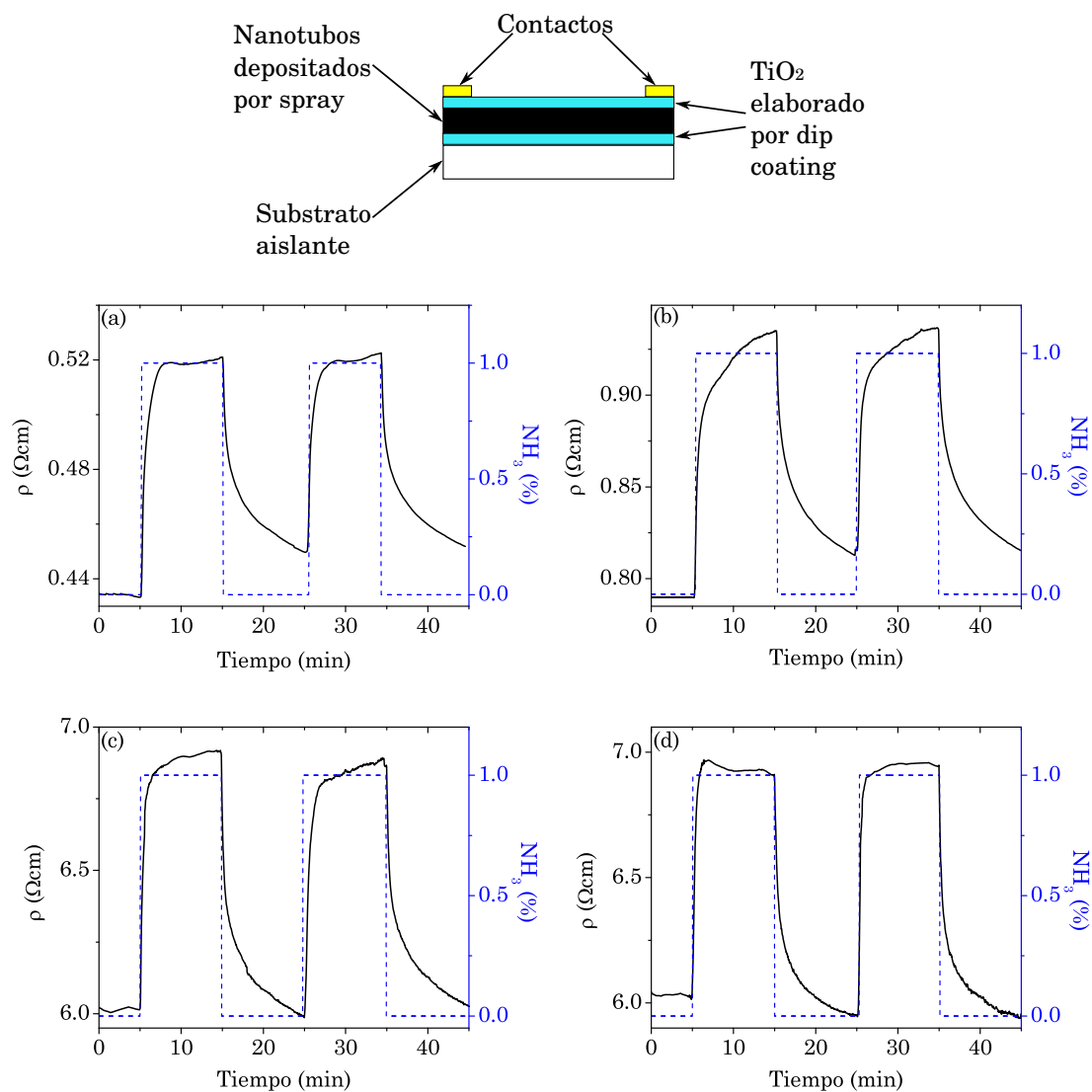
Los datos de magnitud de respuesta y tiempos de adsorción/desorción se comparan en la Figura 5.24. Los valores de resistividad en aire se encuentran en el rango de



**Figura 5.22.** Resistividad del  $\text{TiO}_2$  calculada a partir de la resistencia medida con contactos interdigitados

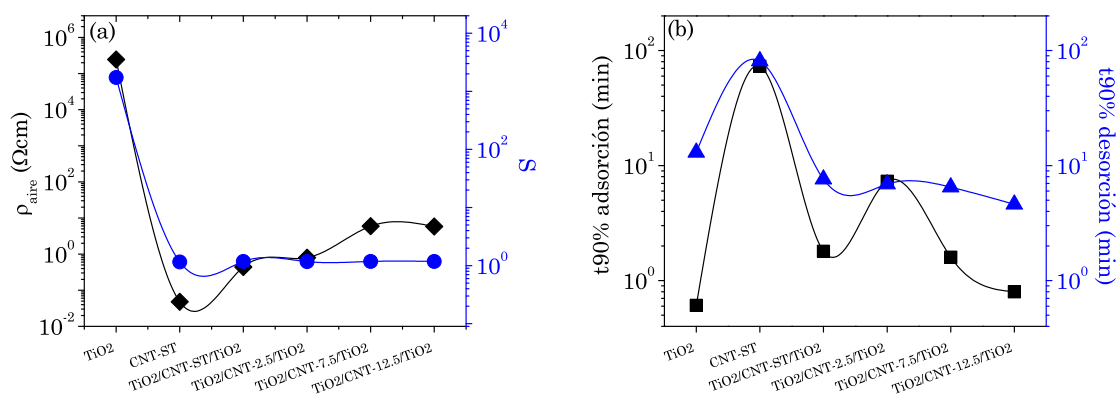
**Tabla 5.10.** Amplitudes y constantes de tiempo de los ajustes exponenciales de las películas con CNT depositados por spray y  $\text{TiO}_2$  depositado por dip coating.

Material	Adsorción/Desorción				
	$A_0/A'_0$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$A_1/A'_1$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$A_2/A'_2$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$\tau_1/\tau'_1$ (min)	$\tau_2/\tau'_2$ (min)
$\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$	0.44/ 0.45	0.041/ 0.037	0.040/ 0.039	0.31/ 0.33	1.12/ 4.75
$\text{TiO}_2/\text{CNT-2.5}/\text{TiO}_2$	0.80/ 0.81	0.100/ 0.056	0.052/ 0.071	0.33/ 0.31	5.95/ 4.03
$\text{TiO}_2/\text{CNT-7.5}/\text{TiO}_2$	5.93/ 5.97	0.88/ 0.54	0.12/ 0.43	0.36/ 0.30	5.00/ 4.33
$\text{TiO}_2/\text{CNT-12.5}/\text{TiO}_2$	5.79/ 5.92	1.11/ 0.61	-/ 0.40	0.35/ 0.30	-/ 3.31



**Figura 5.23.** Respuesta dinámica de composites multicapa  $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{TiO}_2$  con CNT depositados por spray a un flujo de nitrógeno con una carga de 1% de amoníaco: (a)  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{TiO}_2/\text{CNT-2.5}/\text{TiO}_2$ ; (c)  $\text{TiO}_2/\text{CNT-7.5}/\text{TiO}_2$ ; (d)  $\text{TiO}_2/\text{CNT-12.5}/\text{TiO}_2$ .

$10^{-1}$  a  $10^1 \Omega\text{cm}$ , valores 5 órdenes menores que los valores del  $\text{TiO}_2$  ( $10^5 \Omega\text{cm}$ , Figura 5.22) y muy cercanos a la resistividad de sistemas con CNT depositados por goteo ( $10^{-1} \Omega\text{cm}$ , Figura 5.17). En los valores de la respuesta  $S$  hay un ligero incremento y se pasa de valores de  $\approx 1.15$  en sistemas elaborados por dip coating-goteo a  $\approx 1.20$  en compositos elaborados por dip coating-spray. En la Figura 5.24(b) se presentan los tiempos de adsorción/desorción y se observan mejorías con respecto a los sistemas multicapa con CNT depositados por goteo (Figuras 5.18(b)). En los sistemas con CNT por spray se observan tiempos de adsorción de  $\approx 2$  min lo cual es un orden menos que los tiempos de adsorción de los compositos con CNT por goteo ( $\approx 20$  min) mientras que los tiempos de desorción son de  $\approx 6$  min comparados con  $\approx 3$  min de los sistemas goteo-dip coating. Es necesario recordar que los sistemas con CNT por spray desorben casi completamente a diferencia de los sistemas elaborados por serigrafía (Figura 5.5(a)) y de los sistemas multicapa elaborados por goteo-dip coating (Figura 5.15, 5.16 y 5.17) los cuales solo desorbían aproximadamente la mitad del amoniaco adsorbido. En la Tabla 5.11 se resume la comparación entre valores promedio de los dos métodos de elaboración de películas multicapa.



**Figura 5.24.** Caracterización de los compositos de  $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{TiO}_2$  con CNT depositados por spray: (a) resistencia en aire y magnitud de respuesta; (b) tiempos de adsorción y de desorción.

Las causas de las optimizaciones alcanzadas en estos sistemas son las mismas que para los compositos multicapa con CNT depositados por goteo (Sección 5.2.4) con algunas adiciones. La reducción substancial en los tiempos de adsorción/desorción puede provenir de algunas causas:

- La utilización de tintas de CNT optimizadas.

**Tabla 5.11.** Comparación entre resultados promedio de los sistemas multicapa elaborados por goteo-dip coating y por spray-dip coating.

Forma de elaboración	Parámetros			
	$t_{adsorción}$ (min)	$t_{desorción}$ (min)	$S$	$R$
Goteo-dip coating	20	3	1.15	0.65
Spray-dip coating	2	6	1.20	$\geq 0.80$

- El depósito por spray permite una mejor dispersión y la elaboración de películas más delgadas y uniformes que el depósito por goteo.
- La película de  $TiO_2$  externa cubre mejor a los CNT más dispersados lo cual redundaría en que bloquee casi completamente la interacción CNT- $NH_3$  aumentando la velocidad de adsorción/desorción.

El aumento en la resistividad conforme aumenta la intensidad de la funcionalización podría tener su origen en una disminución de la cantidad de nanotubos de carbono, pues a pesar de que se trató de utilizar el mismo volumen de tintas y de que se trató que se depositara la misma cantidad de CNT que en los sistemas por dip coating-goteo, al momento de hacer la dispersión existe una interferencia del aire del ambiente que dispersa más los CNT más ligeros (los CNT más funcionalizados) produciendo películas más resistivas. Para evitar este problema y mejorar reproducibilidad se necesitaría de un sistema de dispersión por spray cerrado y con condiciones fijas (altura, flujo, presión, etc.).

### 5.2.5.1. Función de transferencia

La Figura 5.25(a) presenta la dependencia de la respuesta del material  $TiO_2/CNT-7.5/TiO_2$  contra la concentración de amoníaco en un rango de 500 a 4000 ppm. La relación entre la resistencia del sensor y la concentración del gas se puede expresar por la ecuación 5.8 en un rango determinado de concentración.

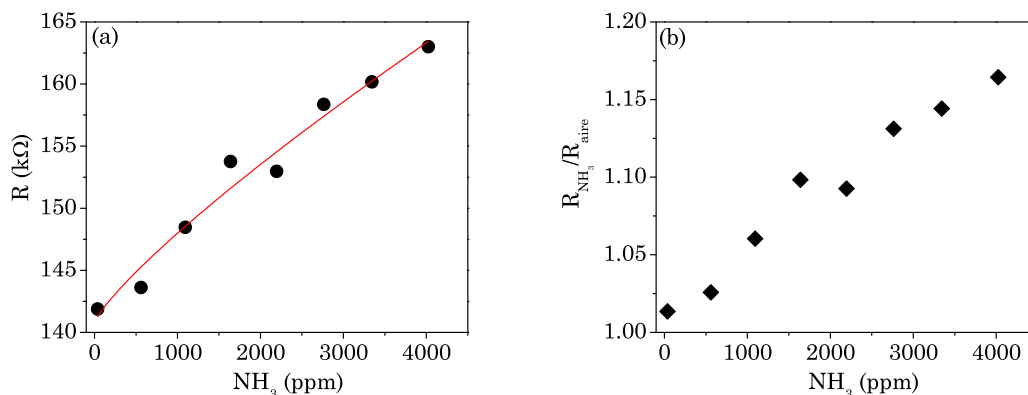
$$R = a + b[NH_3]^\alpha \quad (5.8)$$

- $R$  Resistencia del sensor
- $a, b$  Constantes
- $\alpha$  Pendiente de la curva
- $[NH_3]$  Concentración de amoníaco en ppm

Al aplicarla al conjunto de datos experimentales de la Figura 5.25(a) se obtuvo la ecuación:

$$R[\Omega] = 140800 + 24.2[NH_3]^{0.87} \quad (5.9)$$

con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0.96$ . El ajuste se muestra con la línea roja y se observa un comportamiento casi lineal a juzgar por el valor de  $\alpha$ . La Figura 5.25(b) muestra la variación de la relación  $R_{NH_3}/R_{aire}$  con la concentración y alcanza valores máximos de  $\approx 1.17$ .



**Figura 5.25.** Respuesta del compuesto  $TiO_2/CNT-7.5/TiO_2$  sensando amoniaco en el rango de concentración de 500 a 4000 ppm, en rojo se muestra el ajuste por mínimos cuadrados: (a) valores resistencia contra concentración; (b)  $S$  vs concentración.  $R_{aire}=140$  kΩ.

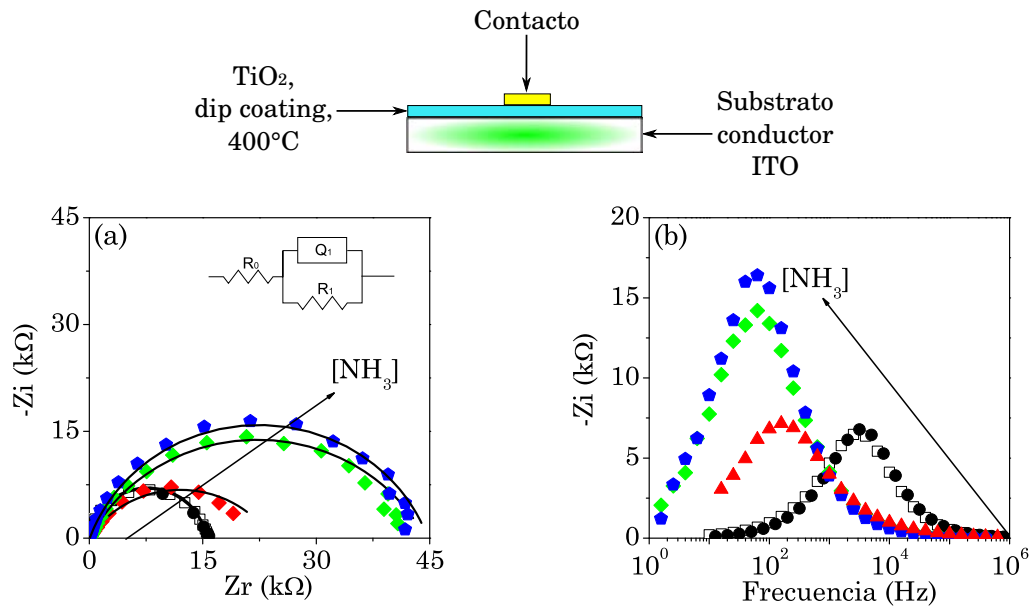
A modo de conclusiones de esta sección se pueden mencionar las siguientes:

- Los sistemas multicapa utilizando la técnica spray-dip coating responden más rápido y tienen menores problemas de reversibilidad que los elaborados por la técnica dip coating-goteo y que los elaborados por crecimiento *in situ* en solución.
- La respuesta de los sistemas multicapa está determinada por los CNT y su grado de funcionalización, dado que ésta determina las características de la capa externa del  $TiO_2$ .
- Los sensores compuesto corresponden principalmente a sensores de titania dopados con CNT.

## 5.3. Sensores capacitores

### 5.3.1. Películas de $\text{TiO}_2$

Para la aplicación de  $\text{TiO}_2$  como sensores capacitores (Schottky), se utilizaron películas elaboradas por dip coating sobre ITO y horneadas en aire a 400 y a 550-600°C por una hora. La Figura 5.26 muestra las respuestas en EIS de una película de  $\text{TiO}_2$  horneada a 400°C y expuesta a concentraciones de amoniacos de 1 % a 5 minutos después de la inyección del  $\text{NH}_3$ , posteriormente se aumentó la concentración a 4 % y se hicieron mediciones de EIS a 5, 10 y 15 min.



**Figura 5.26.** Estudios de EIS de películas de  $\text{TiO}_2$  elaboradas por dip coating y horneadas a 400°C en aire: (a) diagrama de Nyquist; (b) impedancia imaginaria contra frecuencia. Código de colores, cuadro blanco: mediciones en aire; círculo negro: 1% de  $\text{NH}_3$ , 5 min; triángulo rojo: 4% de  $\text{NH}_3$ , 5 min; rombo verde: 4% de  $\text{NH}_3$ , 10 min; pentágono azul: 4% de  $\text{NH}_3$  15 min. Los marcadores son datos experimentales y las líneas son ajustes con el circuito equivalente.

Las Figuras 5.26(a) y 5.26(b) muestran el diagrama de Nyquist y la gráfica de impedancia imaginaria ( $Z_i$ ) contra la frecuencia ( $f$ ) de películas de  $\text{TiO}_2$  horneadas a 400° C. Se puede observar que conforme la concentración de amoniacos o el tiempo de exposición aumentan, la impedancia total ( $Z_t$ ) de la celda también lo hace. El ajuste no lineal con mínimos cuadrados de los datos experimentales de EIS se hizo

con el circuito equivalente  $R_0(R_1Q_1)$  presentado en la misma Figura 5.26(a) que consiste de un resistor en serie con un circuito de Randles, esto es, un elemento de fase constante ( $Q_1$ ) en paralelo con un resistor ( $R_1$ ). El elemento  $Q$  se refiere a un capacitor imperfecto y su impedancia está dada por la ecuación:<sup>455</sup>

$$Z_Q = \frac{1}{Q^0(j\omega)^n} \quad (5.10)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular y  $n$  varía entre 0 y 1. Los valores de *capacitancia verdadera* se calcularon de la relación:<sup>490</sup>

$$C = \frac{(Q^0 R)^{(1/n)}}{R} \quad (5.11)$$

Parámetros como los tiempos de relajación ( $\tau$ ), frecuencia ( $f$ ) y frecuencia angular ( $\omega$ ) a las cuales se llevan a cabo los procesos y las respuesta de los sensores ( $S$ ) se calcularon usando las ecuaciones siguientes:

$$\tau = RC \quad (5.12)$$

$$\omega_{max} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{RC} \quad (5.13)$$

$$f = \frac{\omega}{2\pi} \quad (5.14)$$

$$S = \frac{(\sum_{i=1}^n R_i)_{NH_3}}{(\sum_{i=1}^n R_i)_{aire}} \quad (5.15)$$

Para más información acerca de la teoría de EIS se puede consultar la Sección 3.3.7.

En algunos materiales con respuestas más complejas en vez de la representación de  $Z_i$  contra la frecuencia ( $f$ ) se utilizó la representación del ángulo de fase ( $\theta$ ) contra la frecuencia angular ( $\omega$ ). El ángulo  $\theta$  está definido por la ecuación:

$$\theta = \left( -\tan^{-1} \left( \frac{-Z_i}{Z_r} \right) \right) \times 57.32 \quad (5.16)$$

Los máximos en  $\theta$  coinciden automáticamente con frecuencias que corresponden a las constantes de relajación obtenidas de multiplicar el valor de  $R$  por el valor de  $C$  de cada subcircuito  $RC$  (ecuaciones 5.12, 5.13 y 5.14). Otra ventaja de la utilización de  $\theta$  vs  $\omega$  es que al ser  $\theta$  una relación entre la impedancia imaginaria y la impedancia real es más sensible a procesos capacitivos que la impedancia imaginaria solamente.

De la Tabla 5.12 se puede observar que todas las variables importantes ( $C_1$ ,  $\tau_1$ ,  $S_R$  y  $R_1$ ) aumentan conforme el tiempo y la concentración de amoniaco también lo hacen.



La Figura 5.26(b) muestra un máximo en los valores de la impedancia imaginaria ( $Z_i$ ) que aumenta y se desplaza a frecuencias más bajas conforme la concentración de amoníaco se incrementa, resultando en tiempos de relajación más grandes en el orden de los milisegundos (Tabla 5.12).

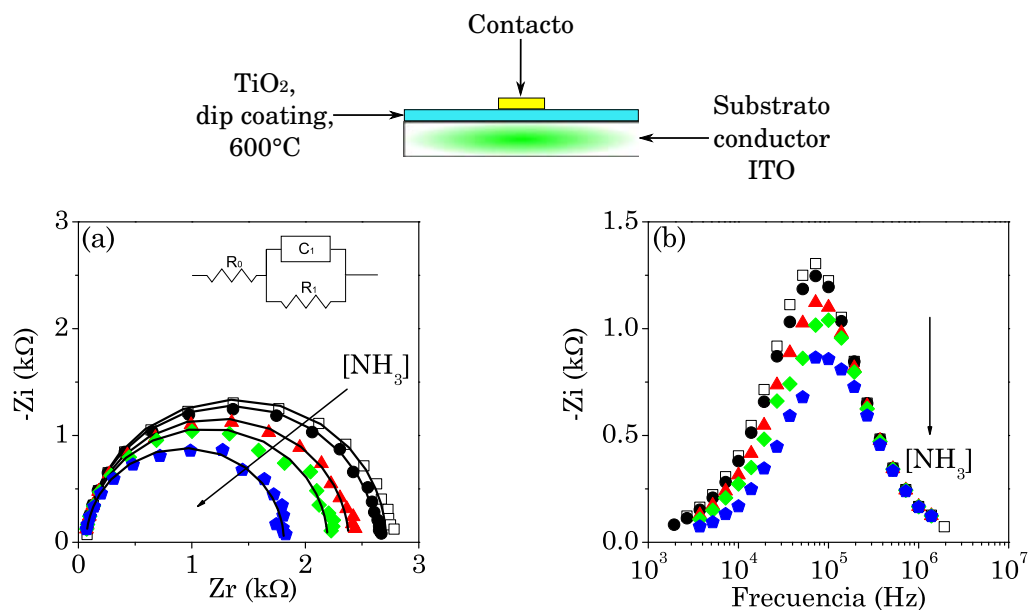
**Tabla 5.12.** Valores de los elementos del circuito equivalente usados para ajustar los datos de EIS de la adsorción de amoníaco en las películas de  $\text{TiO}_2$  horneadas a  $400^\circ\text{C}$ , tiempos de relajación y magnitud de la respuesta. El valor positivo de  $S_R$  indica un aumento de la resistencia.

	Aire	$\text{NH}_3$ 1 %, 5 min	$\text{NH}_3$ 4 %, 5 min	4 %, 10 min	4 %, 15 min
$R_0$ ( $\Omega$ )	16	19	22	43	51
$R_1$ ( $\text{k}\Omega$ )	15	15	24	44	45
$Q_1^0$ ( $\text{nSs}^{n_1}$ )	5	7	550	390	230
$n_1$	0.95	0.93	0.65	0.70	0.78
$C_1$ (nF)	3.1	3.3	54	69	64
$\tau_1$ (ms)	0.05	0.05	1.3	3.0	2.9
$\omega_1$ ( $\text{s}^{-1}$ ) $\times 10^3$	21.50	20.20	0.77	0.32	0.34
$f_1$ (kHz)	3.40	3.20	0.12	0.05	0.05
$S_R$		+1.000	+1.599	+2.933	+3.000

Los resultados de EIS en la adsorción de amoníaco en películas de  $\text{TiO}_2$  horneadas a  $600^\circ\text{C}$  se presentan en la Figura 5.27 y se resumen en la Tabla 5.13. A pesar de que el perfil de las curvas es similar a las curvas presentadas en la Figura 5.26, es importante notar que conforme la concentración de amoníaco aumenta el valor de la impedancia total de la celda disminuye. El circuito equivalente utilizado para ajustar los valores experimentales se presenta en la Figura 5.27(a) y es similar al circuito utilizado para la película de  $\text{TiO}_2$  horneada a  $400^\circ\text{C}$  excepto por el hecho de que el valor de  $n$  es 1 convirtiendo al elemento de fase constante  $Q$  en un capacitor  $C$ .

La Figura 5.27(b) también muestra un máximo en los valores de la impedancia imaginaria, pero se mantiene casi constante en altura y frecuencia al ser expuesto al amoníaco, en claro contraste con el  $\text{TiO}_2$  horneado a  $400^\circ\text{C}$ . Los resultados presentados en la Tabla 5.13 muestran una disminución de  $R_1$  conforme aumenta la concentración de amoníaco y los tiempos de relajación se encuentran en el orden de los microsegundos, lo cual es tres órdenes menos que los tiempos de relajación del  $\text{TiO}_2$  horneado a  $400^\circ\text{C}$ . Asimismo, las películas de  $\text{TiO}_2$  horneadas a  $600^\circ\text{C}$  tienen valores de  $R_1$  y  $C_1$  significativamente más bajos que los valores obtenidos de las películas horneadas a  $400^\circ\text{C}$ .

Para entender el mecanismo de sensado que origina que un material ( $\text{TiO}_2$ -400) responda aumentando su resistencia y un material en principio muy parecido ( $\text{TiO}_2$ -600) responda en forma completamente opuesta se analizó el modelo de losetas con



**Figura 5.27.** Estudios de EIS de películas de  $\text{TiO}_2$  elaboradas por dip coating y horneadas a  $600^\circ\text{C}$ : (a) diagrama de Nyquist; (b) impedancia imaginaria vs. frecuencia. Código de colores, cuadro blanco: mediciones en aire; círculo negro: 1% de  $\text{NH}_3$ , 5 min; triángulo rojo: 4% de  $\text{NH}_3$ , 5 min; rombo verde: 4% de  $\text{NH}_3$ , 10 min; pentágono azul: 4% de  $\text{NH}_3$  15 min. Los marcadores son datos experimentales y las líneas son ajustes con circuitos equivalentes.

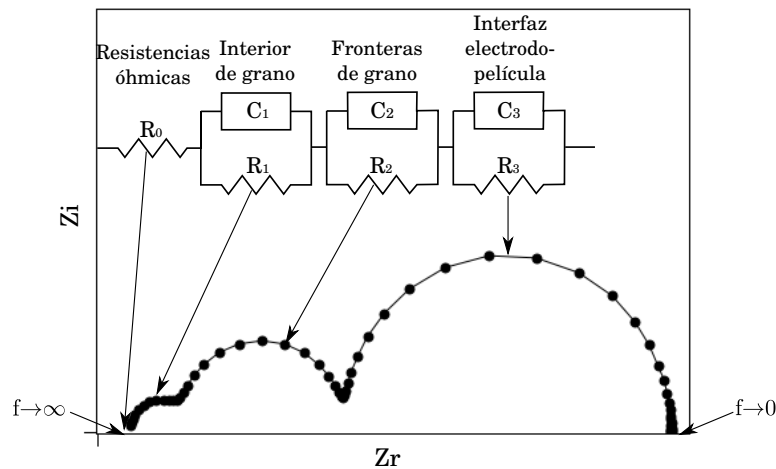
**Tabla 5.13.** Valores de los elementos del circuito equivalente usados para ajustar los datos de EIS de la adsorción de amoníaco en las películas de  $\text{TiO}_2$  horneadas a  $600^\circ\text{C}$ , tiempos de relajación y magnitud de la respuesta. El valor negativo de  $S_R$  indica una disminución de la resistencia.

	Aire	$\text{NH}_3$ 1%, 5 min	$\text{NH}_3$ 4%, 5 min	4%, 10 min	4%, 15 min
$R_0$ ( $\Omega$ )	77	69	68	69	67
$R_1$ (k $\Omega$ )	2.6	2.5	2.3	2.1	1.7
$C_1$ (nF)	0.88	0.87	0.87	0.87	0.89
$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	2.3	2.2	2.0	1.8	1.5
$\omega_1$ ( $\text{s}^{-1}$ ) $\times 10^5$	4.37	4.59	4.99	5.47	6.60
$f_1$ (kHz)	69.59	73.21	79.57	87.15	105.24
$S_R$		-1.04	-1.13	-1.23	-1.51

más detalle. Este modelo ha sido utilizado para la interpretación de los datos de EIS en sensores de óxidos metálicos<sup>443</sup> y comprende una serie de subcircuitos compuestos de un resistor en paralelo con un capacitor ( $RC$ ) los cuales se relacionan con: el interior de cada grano ( $\approx 10^{-12}$  F), fronteras de grano ( $10^{-11}$ - $10^{-8}$  F) y una reacción en la interfaz electrodo-película ( $10^{-7}$ - $10^{-5}$  F), en la Figura 5.28 se presenta la distribución de subcircuitos de una respuesta EIS siguiendo este modelo. El rango observado de valores de capacitancia sugiere que el subcircuito determinante en nuestros materiales es el relacionado con las fronteras de grano.<sup>491</sup> En la teoría clásica del modelo de losetas se tienen iones de oxígeno cargados negativamente en las fronteras de grano del  $TiO_2$  que son removidos por el amoníaco como se muestra en la ecuación 5.17 (dilución del gas, los electrones regresan al  $TiO_2$ ), si hay disponibilidad de  $NH_3$  la reacción continua y ocurre una transferencia de carga del  $NH_3$  al  $TiO_2$  (ecuación 5.18). Estos fenómenos resultan en una disminución de la altura de la barrera de potencial, y también implican un aumento en la capacitancia y una disminución de la resistividad.



Este mecanismo explica el comportamiento observado en películas horneadas a



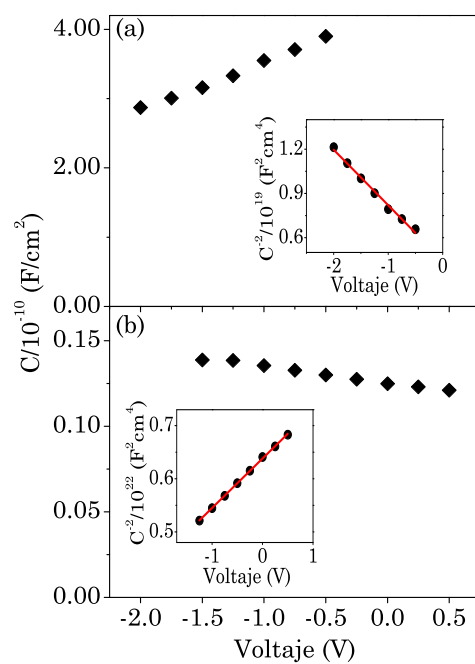
**Figura 5.28.** Correlación de los elementos de un circuito eléctrico equivalente con los elementos de un óxido metálico policristalino de acuerdo al modelo de losetas.

600°C, pero no explica el incremento en la resistencia en películas horneadas a 400°C.

Los estudios de difracción de rayos X no mostraron diferencias significativas entre estos materiales, y las imágenes de AFM presentadas en el capítulo de caracterización (Figura 4.13), sugieren que las nanopartículas horneadas a 400°C tienen una menor conectividad (esto es, alta densidad de fronteras de grano) lo cual es indicativo de gran cantidad de grupos funcionales en la superficie. Por lo tanto, las diferencias en las respuestas del sensor podrían estar relacionadas con la abundancia de grupos hidroxilo o sitios  $\text{Ti}^{3+}$  o  $\text{Ti}^{2+}$  normalmente observados por estudios de XPS en películas horneadas a bajas temperaturas.<sup>486-488</sup> Lo anterior se ve apoyado por los estudios de TGA de estas películas (Figura 4.2), donde se observó el incremento de la masa de películas de  $\text{TiO}_2$  horneadas a 400°C. Es posible que a 400°C las películas no están completamente oxidadas, dando una superficie rica en átomos de Ti con bajo número de coordinación (vacancias de oxígeno y otros defectos estructurales). Esto puede favorecer la transferencia de carga del  $\text{TiO}_2$  al amoníaco. Las diferencias en los circuitos equivalentes parecen coincidir con esta hipótesis, dado que un capacitor no ideal ( $Q$ ) se puede asociar a varios fenómenos dependiendo de la naturaleza del sistema. Lo que tienen en común estos fenómenos es que alguna propiedad del sistema no es homogénea, o existe alguna distribución de los valores de alguna propiedad física del sistema. En materiales policristalinos,  $Q$  se ha asociado con la distribución de energías de activación de sitios activos en la superficie.<sup>492</sup> Las diferencias en los tiempos de relajación de milisegundos ( $\text{TiO}_2$  a 400°C) a microsegundos ( $\text{TiO}_2$  a 600°C) sugiere un proceso de adsorción más complejo en los materiales horneados a 400°C.

Para corroborar la respuesta anómala de las películas de  $\text{TiO}_2$  horneadas a 400°C, se prepararon películas nuevas y se midieron sus capacitancias en función del potencial (Figura 5.29). Para ambas temperaturas las gráficas  $C$  vs  $V$  indican una dependencia débil de la capacitancia de la película con respecto al potencial aplicado (lo que significa campos eléctricos mal definidos o condición muy cercana a la situación de bandas planas) lo cual es característico de materiales nanoestructurados.<sup>6, 8, 175-178</sup> A pesar de lo anterior, ambos materiales presentan pendientes contrarias, para el  $\text{TiO}_2$ -400°C la capacitancia se incrementa conforme el potencial se vuelve más positivo, mientras que para el  $\text{TiO}_2$ -600°C la capacitancia disminuye. Las gráficas Mott-Schottky (MS)<sup>442</sup> se incluyeron como insertos en la Figura 5.29 sólo para ilustrar que se trata de materiales con propiedades diferentes. La gráfica MS en la Figura 5.29(a) muestra una pendiente negativa característica de materiales tipo  $p$ , mientras que la Figura 5.29(b) muestra pendiente positiva característica de materiales tipo  $n$ . No se intentó calcular el potencial de bandas planas o el nivel de dopado dado que no es el modelo más apropiado debido a la ausencia de campos eléctricos bien definidos.

Es importante considerar que además de los cambios en la unión causados por



**Figura 5.29.** Curvas de capacitancia vs potencial de películas de TiO<sub>2</sub> horneadas: (a) 400°C; (b) 600°C. En los insertos se presentan las gráficas Mott-Schottky correspondientes.

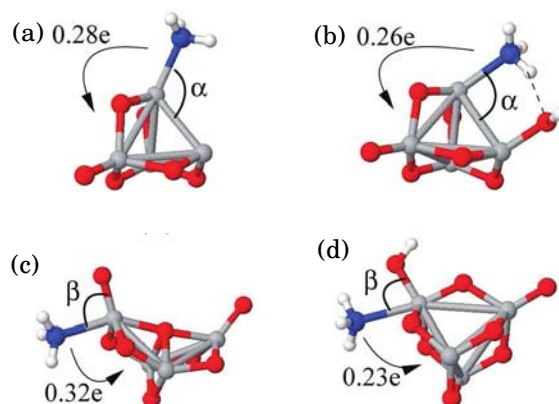
el horneado, el comportamiento anómalo del sensado podría ser debido a un cambio en el nivel de Fermi del  $\text{TiO}_2$  causado por la adsorción de amoníaco (dopado por N). Sin embargo, la revisión de la literatura muestra que el dopado con N del  $\text{TiO}_2$  requiere altas temperaturas, altos voltajes o tratamientos químicos agresivos<sup>493,494</sup> y nada de eso aplica en el sensado a temperatura ambiente del amoníaco.

### 5.3.1.1. Estudios *abinitio* de la adsorción de $\text{NH}_3$ en $\text{TiO}_2$

Para validar la propuesta de sitios de Ti con bajo número de coordinación como responsables de lo observado experimentalmente, se hicieron estudios *abinitio* utilizando la teoría del funcional de la densidad, los detalles acerca de las condiciones que se tomaron en cuenta para los cálculos teóricos se presentan en el artículo del apéndice B.2. Se consideró la adsorción de  $\text{NH}_3$  en un arreglo pequeño de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  donde  $x=4$ ,  $y=6-8$ . En la Figura 5.30 se presenta el arreglo de mínima energía para una sola molécula de  $\text{NH}_3$  adsorbida en varios arreglos de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  con diferentes tamaños y composiciones químicas. En este grupo de cálculos, las posiciones químicas correspondientes al grupo  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  permanecen fijas. En las Figuras 5.30(a)-(d) se pueden observar tres cosas:

- El amoníaco se adsorbe en forma molecular.
- El amoníaco se adsorbe sobre un átomo de Ti.
- La longitud de los enlaces N-Ti varían en el rango de 2.25-2.44 Å.

El cálculo de la longitud de enlaces muestra que el enlace más largo se presenta en la configuración de la Figura 5.30(d), donde la molécula de amoníaco se coadsorbe con un grupo hidroxilo (OH) en el mismo átomo de Ti. De estos cálculos también se puede observar que la existencia de diferentes grupos adsorbidos en posiciones muy cercanas influye en la posición de la molécula de amoníaco adsorbida en la superficie. En particular, se observa que los grupos OH atraen fuertemente al amoníaco pues cuando se comparan las Figuras 5.30(c) y 5.30(d), la primera tiene el ángulo entre los enlaces O-Ti-N (marcado como  $\beta$ ) igual a  $91^\circ$ , mientras que la segunda (donde el oxígeno forma parte de un grupo hidroxilo) el ángulo del enlace  $\text{O}_{OH}$ -Ti-N se reduce a  $\approx 74^\circ$ . Es el mismo caso cuando se comparan las Figuras 5.30(a) y 5.30(b), donde en la segunda existe una reorientación de la molécula de amoníaco hacia las especies hidroxilo lo que a su vez produce la formación de un enlace de puente hidrógeno (marcado por una línea punteada) entre las moléculas coadsorbidas (longitud de enlace  $\approx 2.1$  Å). En todos los casos presentados en la Figura 5.30, la adsorción del amoníaco se caracteriza por la transferencia de carga en la dirección  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ti}_x\text{O}_y$



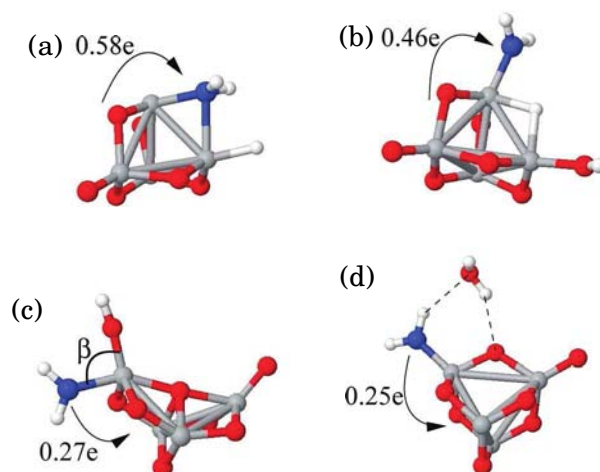
**Figura 5.30.** Arreglos atómicos de mínima energía para una molécula de  $\text{NH}_3$  adsorbida en diferentes grupos de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  ( $x=4$ ,  $y=6-8$ ) con tamaños y composición diferente: (a)  $\text{Ti}_4\text{O}_6 \cdots \text{NH}_3$ ; (b)  $(\text{Ti}_4\text{O}_6)\text{OH} \cdots \text{NH}_3$ ; (c)  $\text{Ti}_4\text{O}_8 \cdots \text{NH}_3$ ; (d)  $(\text{Ti}_4\text{O}_7)\text{OH} \cdots \text{NH}_3$ . Código de colores: rojo: O, gris: Ti, azul: N, blanco: hidrógeno.

y la cantidad de transferencia depende específicamente de los detalles precisos del ambiente químico y geométrico alrededor del sitio de adsorción. La transferencia de carga en este caso reduciría la resistencia de materiales con conductividad tipo  $n$  (conducción por electrones) y está de acuerdo con los sistemas donde se utilizan películas de  $\text{TiO}_2$  horneadas a  $600^\circ\text{C}$ .

En la Figura 5.31 se analiza la estructura de algunas configuraciones en las cuales existe una disociación de la molécula de amoníaco adsorbida en los grupos  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  asumiendo una reacción de deshidrogenación. Las configuraciones de mínima energía mostradas en las Figuras 5.31(a)-5.31(d) se obtuvieron de las estructuras mostradas en la Figura 5.30, sólo que en la Figura 5.31 se le permitió a un átomo de H adsorberse en diferentes posiciones:

- En un átomo de Ti vecino al átomo de Ti donde se adsorbe el  $\text{NH}_3$ .
  - En una configuración encima del átomo de Ti (Figura 5.31(a)).
  - Formando un puente entre los dos átomos de Ti vecinos (Figura 5.31(b)).
- En un oxígeno vecino, para la formación de un grupo OH (Figura 5.31(c)).
- En un grupo OH para tratar de formar una molécula de agua en la superficie (Figura 5.31(d)).

De la Figura 5.31 se nota en todos los casos que después de la reacción de deshidrogenación los fragmentos  $\text{NH}_2$  permanecen adsorbidos en los grupos  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  con longitudes de enlace muy cortas que van en el rango de 1.87 Å a 2.26 Å. Con respecto a las interacciones intermoleculares se observa en la Figura 5.31(c), en contraste con la Figura 5.30(c), menos atracción entre el grupo  $\text{NH}_2$  y el grupo hidroxilo lo cual se deduce de que el ángulo O-Ti-N (marcado con la letra  $\beta$ ) es de  $\approx 90^\circ$ .



**Figura 5.31.** Configuraciones de mínima energía de algunas adsorciones de amoníaco en los mismos grupos que la Figura 5.30  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  ( $x=4$ ,  $y=6-8$ ) asumiendo reacciones de deshidrogenación: (a)  $\text{Ti}_4\text{O}_6 \cdots (\text{NH}_2+\text{H})$ ; (b)  $(\text{Ti}_4\text{O}_6)\text{OH} \cdots (\text{NH}_2+\text{H})$ ; (c)  $(\text{Ti}_4\text{O}_7)\text{OH} \cdots (\text{NH}_2)$ ; (d)  $\text{Ti}_4\text{O}_7 \cdots (\text{NH}_2+\text{H}_2\text{O})$ . Código de colores, rojo: O, gris: Ti, azul: N, blanco: hidrógeno.

Con respecto al H disociado, se muestra en la Figura 5.31(a) y 5.31(b) que puede ser quimisorbido encima de un átomo de Ti formando un puente entre dos átomos de Ti, en el primer caso la longitud de enlace H-Ti es de 1.74 Å y en el segundo las longitudes de enlace son de 1.81 y 1.74 Å. Es interesante notar en la Figura 5.31(d) que cuando el enlace N-H se rompe y el hidrógeno disociado se adsorbe en el grupo OH vecino, se obtiene la formación de una molécula de agua que es inestable y se separa de la superficie del grupo  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ , pero después de separarse de la estructura permanece en un estado de fisorción denotado por los enlaces punteados cerca del grupo  $\text{NH}_2$ . La longitud de los enlaces O-H son de 2.35 Å y 2.18 Å.

En la Figura 5.31 es notable que algunas de las configuraciones con disociación de hidrógeno presentan transferencia de carga *inversa* en la dirección  $\text{Ti}_x\text{O}_y \rightarrow (\text{NH}_2+\text{H})$  (Figura 5.31(a) y Figura 5.31(b)). Las transferencias de carga son de  $0.58 e^-$  y  $0.46 e^-$



$e^-$  respectivamente y representan aproximadamente el doble de todas las transferencias observadas en otros sistemas ( $0.2 e^- - 0.3 e^-$ ). Este tipo de transferencia de carga, de darse, incrementaría la resistencia de materiales caracterizados por tener conductividad tipo  $n$  como es el caso de las mediciones en películas horneadas a  $400^\circ\text{C}$ . En las reacciones mostradas en las Figuras 5.31(c) y (d) la transferencia de carga es la esperada, del amoníaco hacia el grupo  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  ( $\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ti}_x\text{O}_y$ ) y la magnitud de la transferencia de carga es en ambos casos de  $\approx 0.26 e^-$ , lo que coincide muy bien con los valores de transferencia de carga de la Figura 5.30. Las diferencias energéticas entre el sistema con adsorción molecular y el sistema con adsorción disociativa se presentan en la Tabla 5.14.

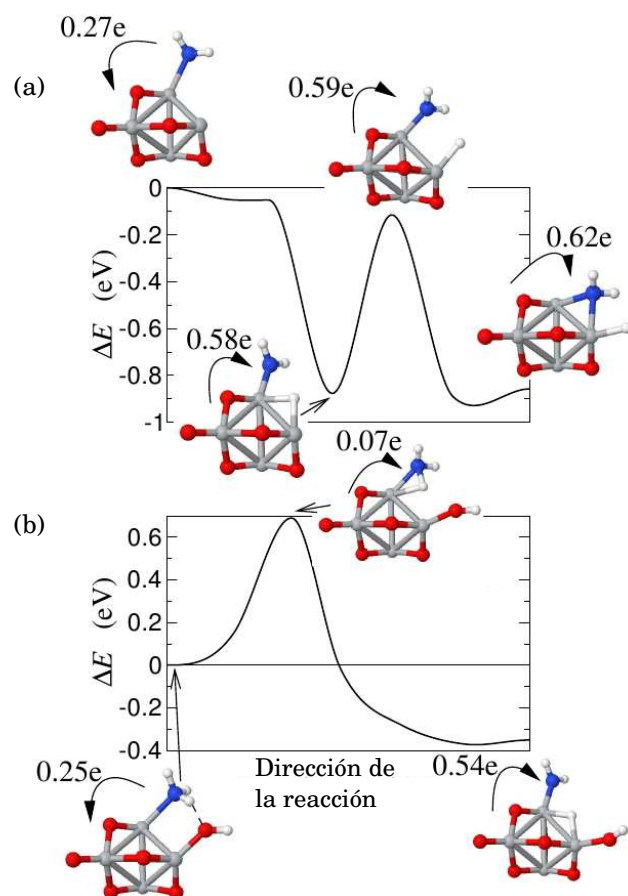
**Tabla 5.14.** Diferencia energética entre la adsorción molecular y la adsorción con disociación. Sólo se presentan las diferencias energéticas de las configuraciones más estables con respecto a la menos estable.

Átomos de O	Relación O/Ti	$\Delta E$ (eV)	Figuras
6	1.50	-0.6	5.30(a), 5.31(a)
6+OH	1.75	+0.1	5.30(b), 5.31(b)
8	2.00	+0.4	5.30(c), 5.31(c)
7+OH	2.00	+0.8	5.30(d), 5.31(d)

Del análisis de la Tabla 5.14 se concluye rápidamente que el amoníaco permanecerá en su estado disociado (Figura 5.31(a)) en la superficie de los grupos  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  con sitios de Ti pobremente coordinados, con relación O/Ti menor del valor estequiométrico de 2. Sin embargo, en películas más estequiométricas la adsorción es no disociativa (molecular).

Después de la determinación de varias configuraciones de mínima energía se calcularon las trayectorias energéticas de las reacciones donde se observa la transferencia de carga en la dirección  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ti}_x\text{O}_y$  así como las barreras energéticas entre los diferentes sistemas. La Figura 5.32 muestra la trayectoria energética entre los sistemas de la Figura 5.30(a) y (b) y la Figura 5.31(a) y (b) incluyendo a las especies intermedias y las configuraciones atómicas finales. La trayectoria energética para las reacciones de deshidrogenación sobre los sitios de Ti tiene barreras energéticas pequeñas comparadas con las reacciones en las cuales se forman moléculas de agua o grupos hidroxilos en la superficie del material. Es de notar que los detalles químicos y de geometría de las estructuras de  $\text{TiO}_2$  regulan la disociación de especies de amoníaco cambiando substancialmente las barreras energéticas y la dirección de transferencia de carga.

En esta sección se han presentado estudios *ab initio* para entender el mecanismo por el cual películas de  $\text{TiO}_2$  horneadas a diferentes temperaturas presentan com-



**Figura 5.32.** Trayectoria energética conectando configuraciones estables de la Figura 5.30(a) y (b) con configuraciones estables de la Figura 5.31(a) y (b).

portamientos eléctricos opuestos al ser expuestos al amoníaco. En contraste con el comportamiento de películas horneadas a 600°C, se observa un gran incremento en resistencia y capacitancia en películas horneadas a 400°C que podría estar relacionado con la abundancia de sitios  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{2+}$ . Los estudios *abinitio* mostraron que los detalles precisos en la composición y geometría en los ambientes alrededor de los sitios de adsorción determinan la magnitud y dirección de la transferencia de carga así como la adsorción molecular o disociativa de especies de amoníaco en la superficie del óxido. Se demostró que las barreras energéticas a superar para lograr la deshidrogenación del amoníaco se reducen considerablemente cuando la reacción se lleva a cabo en sitios de Ti coordinados pobremente. Como consecuencia las diferencias en los circuitos equivalentes pueden ser atribuidas a las diferencias en las composiciones químicas y estructurales de la superficie del  $\text{TiO}_2$  inducida por los tratamientos térmicos diferentes.

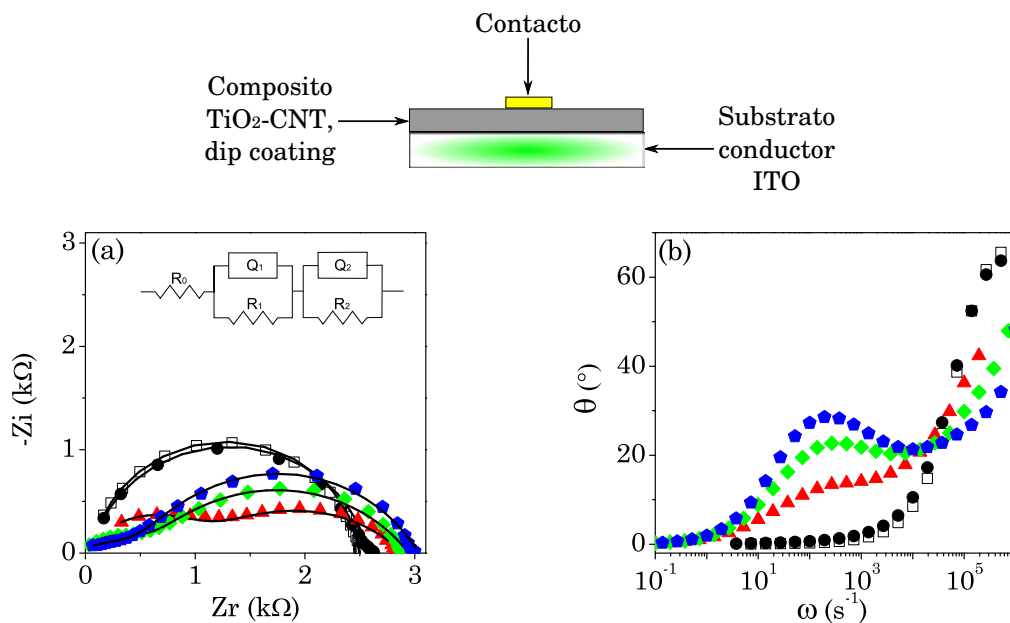
### 5.3.2. Películas de compositos de $\text{TiO}_2$ -CNT elaboradas por dip coating

#### 5.3.2.1. $[\text{CNT}]=2.0 \text{ mg/mL}$

Las películas analizadas en esta sección corresponden a compositos  $\text{TiO}_2$ -CNT elaboradas por dip coating a partir de una solución sol gel de  $\text{TiO}_2$  con una concentración de 2 mg/mL de CNT-2.5. Los resultados del monitoreo por EIS se presentan en la Figura 5.33, con el diagrama de Nyquist de la Figura 5.33(a) junto con el circuito equivalente utilizado, y en la Figura 5.33(b) se presentan las variaciones del ángulo de fase ( $\theta$ ) en función de la frecuencia angular ( $\omega$ ). Los resultados de los ajustes de los datos experimentales se presentan en la Tabla 5.15.

El circuito equivalente utilizado para el ajuste de los datos experimentales consta de una resistencia ( $R_0$ ) en serie con dos subcircuitos ( $RQ$ ). En presencia de aire (oxígeno) aparece el primer subcircuito ( $R_1Q_1$ ) a alta frecuencia ( $\approx 10^5 \text{ s}^{-1}$ ), y con la inyección de amoníaco este subcircuito tiende a desaparecer a la vez que se manifiesta otro proceso representado por el subcircuito ( $R_2Q_2$ ) a baja frecuencia ( $\approx 10^2 \text{ s}^{-1}$ ). Las capacitancias son tres órdenes superiores en el segundo subcircuito y las impedancias reales aumentan de un valor que no es medible con esta técnica hasta valores de  $\approx 2 \text{ k}\Omega$  lo cual indica que el proceso de adsorción del amoníaco en este proceso es bastante más lento que en el proceso a altas frecuencias.

Una de las ventajas de la técnica de EIS es que permite discriminar y separar los procesos que constituyen el comportamiento eléctrico de un material. Lo que debe quedar claro es que a diferencia del  $\text{TiO}_2$ -400 donde se trata de un solo proceso que en



**Figura 5.33.** Estudios de EIS del composito TiO<sub>2</sub>-CNT-2.5 elaborado por dip coating, en presencia de amoniaco: (a) diagrama de Nyquist; (b) ángulo de fase vs frecuencia angular. Código de colores, cuadro blanco: mediciones en aire; círculo negro: 1% de NH<sub>3</sub>, 5 min; triángulo rojo: 4% de NH<sub>3</sub>, 5 min; rombo verde: 4% de NH<sub>3</sub>, 10 min; pentágono azul: 4% de NH<sub>3</sub> 15 min. Los marcadores son datos experimentales y las líneas son ajustes con circuitos equivalentes.

**Tabla 5.15.** Valores de los elementos del circuito equivalente, tiempos de relajación y magnitud de respuesta obtenidos del ajuste de los datos de EIS de la adsorción de amoníaco en las películas del composito TiO<sub>2</sub>-CNT depositadas por dip coating. El valor positivo de  $S_R$  indica un aumento de la resistencia.

	Aire	NH <sub>3</sub> 1 %, 5 min	NH <sub>3</sub> 4 %, 5 min	4 %, 10 min	4 %, 15 min
$R_0$ ( $\Omega$ )	65	44	0	0	0
$R_1$ (k $\Omega$ )	2.43	2.53	1.11	0.43	0.41
$Q_1^0$ (nSs <sup><math>n_1</math></sup> )	2.4	5.4	100	500	2000
$n_1$	0.92	0.87	0.70	0.70	0.52
$C_1$ (nF)	0.84	1.00	2.20	2.40	3.4
$\tau_1$ ( $\mu$ s)	2.00	2.53	2.67	1.40	1.20
$\omega_1$ (s <sup>-1</sup> ) $\times 10^5$	4.89	3.95	4.09	9.68	7.17
$f_1$ (kHz)	78.01	62.93	65.20	154.29	114.22
$R_2$ (k $\Omega$ )			1.76	2.57	2.65
$Q_2^0$ ( $\mu$ Ss <sup><math>n_2</math></sup> )			15.0	13.0	9.2
$n_2$			0.53	0.54	0.64
$C_2$ ( $\mu$ F)			0.60	0.71	1.1
$\tau_2$ (ms)			1.0	1.8	3.0
$\omega_2$ (s <sup>-1</sup> )			946	548	343
$f_2$ (Hz)			151	87	55
$S_R$		+1.03	+1.15	+1.20	+1.23

aire se manifiesta a frecuencias relativamente altas y que con la adsorción de amoníaco se desplaza a frecuencias más bajas, en este caso se trata de dos procesos diferentes (adsorción de amoníaco en dos sitios con cinética de adsorción diferente). En el TiO<sub>2</sub>-400 las capacitancias se mantienen en el orden de los nF a pesar del desplazamiento en frecuencias, pero en este composito, el proceso a bajas frecuencias registra valores de capacitancia en el orden de los  $\mu$ F y el de alta frecuencia registra valores de nF. Los valores de capacitancia observados para el subcircuito  $R_1Q_1$  confrontados con los valores de capacitancia de la adsorción del amoníaco en el TiO<sub>2</sub>, así como con los valores característicos del modelo de losetas, sugieren que este subcircuito se relaciona con la adsorción del amoníaco en las fronteras de grano del TiO<sub>2</sub>. Por otro lado, en el caso del subcircuito a bajas frecuencias, el aumento de la impedancia con respecto a la concentración de amoníaco ( $R_2$  en la Tabla 5.15) sugiere que se puede asignar a la adsorción de NH<sub>3</sub> en nanotubos de carbono (comportamiento tipo  $p$ ). Por lo tanto, ya se tienen identificados los fenómenos que producen el comportamiento eléctrico de este material.

En todos los compositos que contienen CNT se utilizaron temperaturas de horneado en aire de 400°C para evitar la oxidación térmica y descomposición de los nanotubos, sin embargo, la respuesta del subcircuito asignado al TiO<sub>2</sub> en este com-

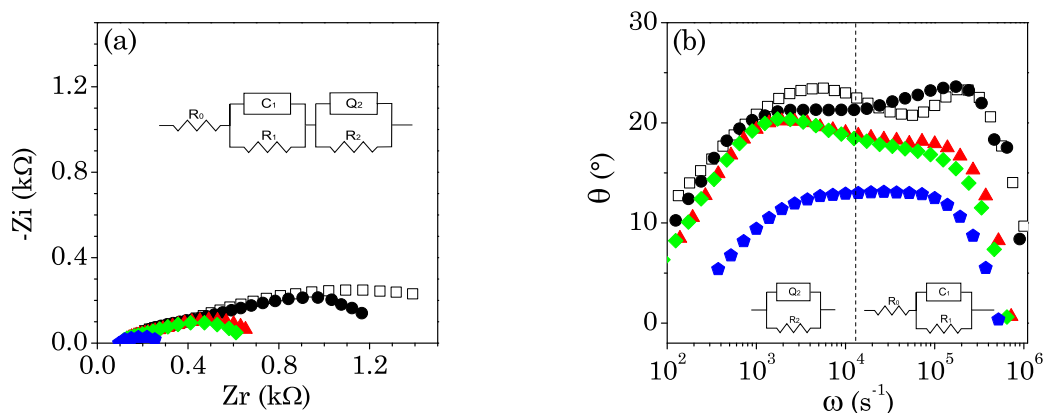
posito no se manifiesta con la misma tendencia respecto a la concentración de  $\text{NH}_3$  como el  $\text{TiO}_2$ -400. Una probable explicación es que los CNT desempeñan el papel que hace el horneado a altas temperaturas, esto es, evita la presencia de Ti poco coordinado ( $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ ) al transferir  $\text{h}^+$  al  $\text{TiO}_2$ , tal como se ilustró en la Figura 5.7(a). De esta forma el semicírculo asignado al  $\text{TiO}_2$  en la Figura 5.33(a) se comporta como las películas de  $\text{TiO}_2$  horneadas a  $600^\circ\text{C}$ .

### 5.3.2.2. $[\text{CNT}]=0.2 \text{ mg/mL}$

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización por EIS de compositos  $\text{TiO}_2$ -CNT elaborados por dip coating a partir de soluciones sol gel de  $\text{TiO}_2$  con contenido de CNT de  $0.2 \text{ mg/mL}$  y depositados sobre ITO. Los detalles de la elaboración se presentan en la sección 3.2.2.4.2, y se siguió el mismo procedimiento de elaboración (excepto el sustrato) que se siguió para la elaboración de los materiales analizados en la sección 5.2.3. Las muestras se caracterizaron siguiendo el esquema de secciones anteriores: primero una medición de EIS en aire, posteriormente se inyectó amoníaco a una concentración de  $1\%$  y se dejaron pasar  $5 \text{ min}$  y se hizo otra medición de EIS, se inyectó amoníaco hasta una concentración de  $4\%$  y se hicieron mediciones de EIS  $5$ ,  $10$  y  $15 \text{ min}$  después.

En forma general, las respuestas de EIS de los diferentes materiales se pueden dividir en dos grupos: uno en el cual se pueden diferenciar la contribución tanto del  $\text{TiO}_2$  como de los CNT, y otro donde solo es posible apreciar un comportamiento. El material P12.5 (CNT-12.5,  $[\text{Ti}^{4+}]=0.50 \text{ M}$ ,  $1 \text{ día}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ) corresponde al primer grupo y su caracterización por EIS se presenta en la Figura 5.34. El gráfico de Bode (Figura 5.34(b)) muestra claramente dos procesos, uno a  $\approx 10^5 \text{ s}^{-1}$  y otro a  $\approx 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Con la primera exposición al amoníaco, se nota principalmente una reducción en el valor de  $Z_r$  del proceso a bajas frecuencias y conforme aumenta la concentración y tiempo de exposición al amoníaco se observa disminución de los valores de ambas impedancias ( $Z_r$  y  $Z_i$ ), también existe una aproximación de ambos procesos en la escala de frecuencias y la aparente fusión de los procesos en uno solo.

El ajuste no lineal de los datos experimentales se hizo con el circuito equivalente  $R_0(R_1C_1)(R_2Q_2)$ , y siguiendo la misma técnica de interpretación de resultados anteriores, el subcircuito  $R_1C_1$  se relaciona con las fronteras de grano del  $\text{TiO}_2$  y el subcircuito  $R_2Q_2$  se relaciona con los nanotubos de carbono ó zonas del composito enriquecidas con CNT. En este caso en particular, es interesante que la resistencia asignada a los CNT disminuye cuando el material es expuesto al amoníaco, al contrario de lo observado en sistemas multicapa donde la resistencia aumenta. Esto es indicativo de que la interacción de CNT-12.5 (altamente funcionalizados) con una

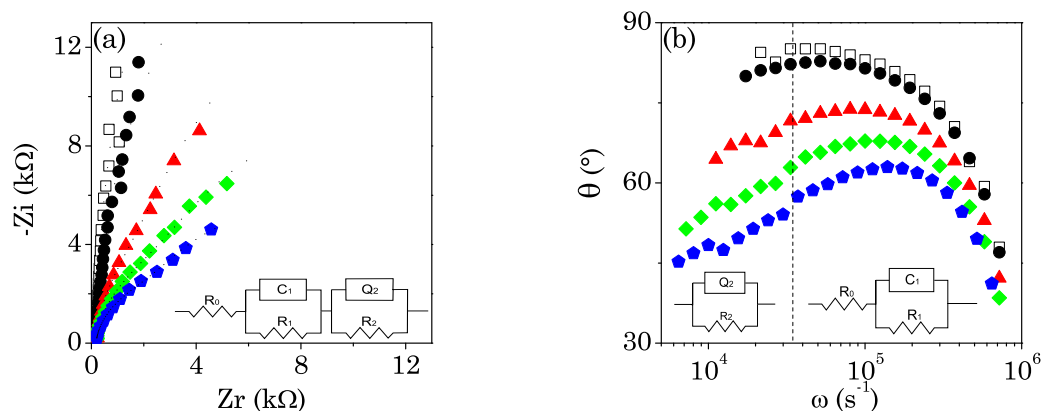


**Figura 5.34.** Estudios de EIS del material P12.5 (CNT-12.5,  $[\text{Ti}^{4+}] = 0.5 \text{ M}$ , 1 día,  $500^\circ\text{C}$ ): (a) diagrama de Nyquist; (b) ángulo de fase vs frecuencia angular. Código de colores, cuadro blanco: medición en aire; círculo negro: 1% amoniaco; triángulo rojo: 5% amoniaco, 5 min; rombo verde: 5% amoniaco, 10 min; pentágono azul: 5% amoniaco, 15 min.

red de  $\text{TiO}_2$  con alta concentración de Ti produce un material híbrido que reacciona en forma inversa a lo esperado para CNT (esto es, la titania está altamente dopada con CNT).

El otro grupo de resultados comprende materiales en los cuales debido a una mayor relación  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ , existe un predominio de la respuesta del  $\text{TiO}_2$  que enmascara los procesos a bajas frecuencias, lo que a su vez, dificulta el ajuste de los datos experimentales. Un ejemplo de este tipo de materiales se presenta en la Figura 5.35 donde se muestran los resultados de EIS del material P2.5-15d (CNT-2.5,  $[\text{Ti}^{4+}] = 0.50 \text{ M}$ , 15 d,  $550^\circ\text{C}$ ). Lo que se observa en el diagrama de Nyquist es que se trata de un material que disminuye su resistencia con la exposición al amoniaco. Observando con detenimiento la gráfica del ángulo de fase (Figura 5.35(b)) se pueden diferenciar dos procesos, uno altamente capacitivo ( $\theta \approx 90^\circ$ ) desde  $10^6 \text{ s}^{-1}$  hasta  $3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  que se caracteriza por una serie de datos continua. Por debajo de  $3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  se presenta otro proceso caracterizado por una serie de datos con comportamiento más irregular. La línea vertical punteada indica la división aproximada entre un proceso y otro.

A diferencia del compuesto anterior (con CNT altamente funcionalizados), en este material, en aire solo se observó un proceso con valores de capacitancia de  $10^{-9} \text{ F}$ , que puede asociarse a las fronteras de grano del  $\text{TiO}_2$ . Este proceso se modeló con un circuito  $R_0(R_1C_1)$ , pero a partir de la tercera medición (4%  $\text{NH}_3$ , 5 min) fue



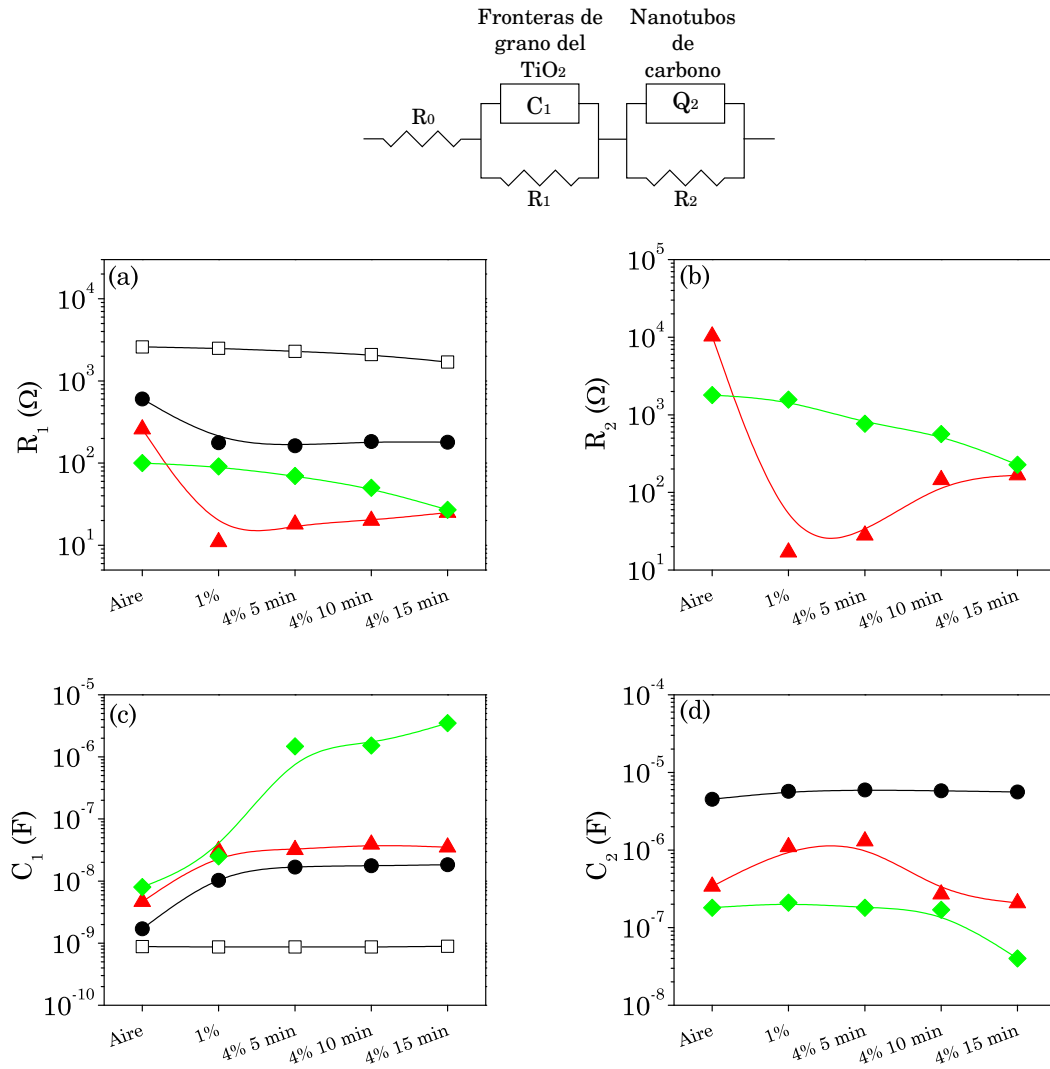
**Figura 5.35.** Estudios de EIS del material P2.5-15d (CNT-2.5,  $[\text{Ti}^{4+}] = 0.50 \text{ M}$ , 15 d,  $550^\circ\text{C}$ ): (a) diagrama de Nyquist; (b) ángulo de fase vs frecuencia angular. Código de colores, cuadro blanco: medición en aire; círculo negro: 1% amoníaco; triángulo rojo: 5% amoníaco, 5 min; rombo verde: 5% amoníaco, 10 min; pentágono azul: 5% amoníaco, 15 min.

necesaria la inclusión de un segundo subcircuito en serie  $R_2Q_2$  para modelar otro proceso a bajas frecuencias, el cual, aumenta su resistencia al aumentar los tiempos de exposición al amoníaco así como la concentración del mismo, esto sugiere la saturación de sitios diferentes conforme pasa el tiempo de exposición. La clasificación anterior es general y cada material presenta características particulares. A continuación se presentan los resultados de los ajustes con circuitos equivalentes agrupando a los materiales de acuerdo a la clasificación por lotes presentada en la Tabla 3.8.

En la Figura 5.36 se presenta la caracterización por EIS de los materiales del lote 1 ( $[\text{Ti}^{4+}] = 0.50 \text{ M}$ ,  $550^\circ\text{C}$ , 1 día de gelación), junto con la caracterización del  $\text{TiO}_2$ -600 proveniente de una solución sol gel con contenido de  $[\text{Ti}] = 0.25 \text{ M}$  que se utilizó como control. La Figura 5.36(a) presenta la variación del elemento  $R_1$  en presencia de amoníaco. Una característica que se nota en primer lugar es la disminución de los valores de  $R_1$  con respecto a los del  $\text{TiO}_2$  en  $\approx 80\%$ , esta disminución de la resistencia se da en forma casi inmediata al exponerse a una concentración de 1% de amoníaco, la disminución en el valor de este parámetro se ve incrementada con el aumento en la intensidad de la funcionalización.

Con excepción del material con CNT-12.5 y observando tendencias grupales más que comportamientos individuales parece que se logró introducir sólo una pequeña cantidad de CNT, de forma tal que participan como un segundo componente con características propias pero sin influir demasiado en el comportamiento global del



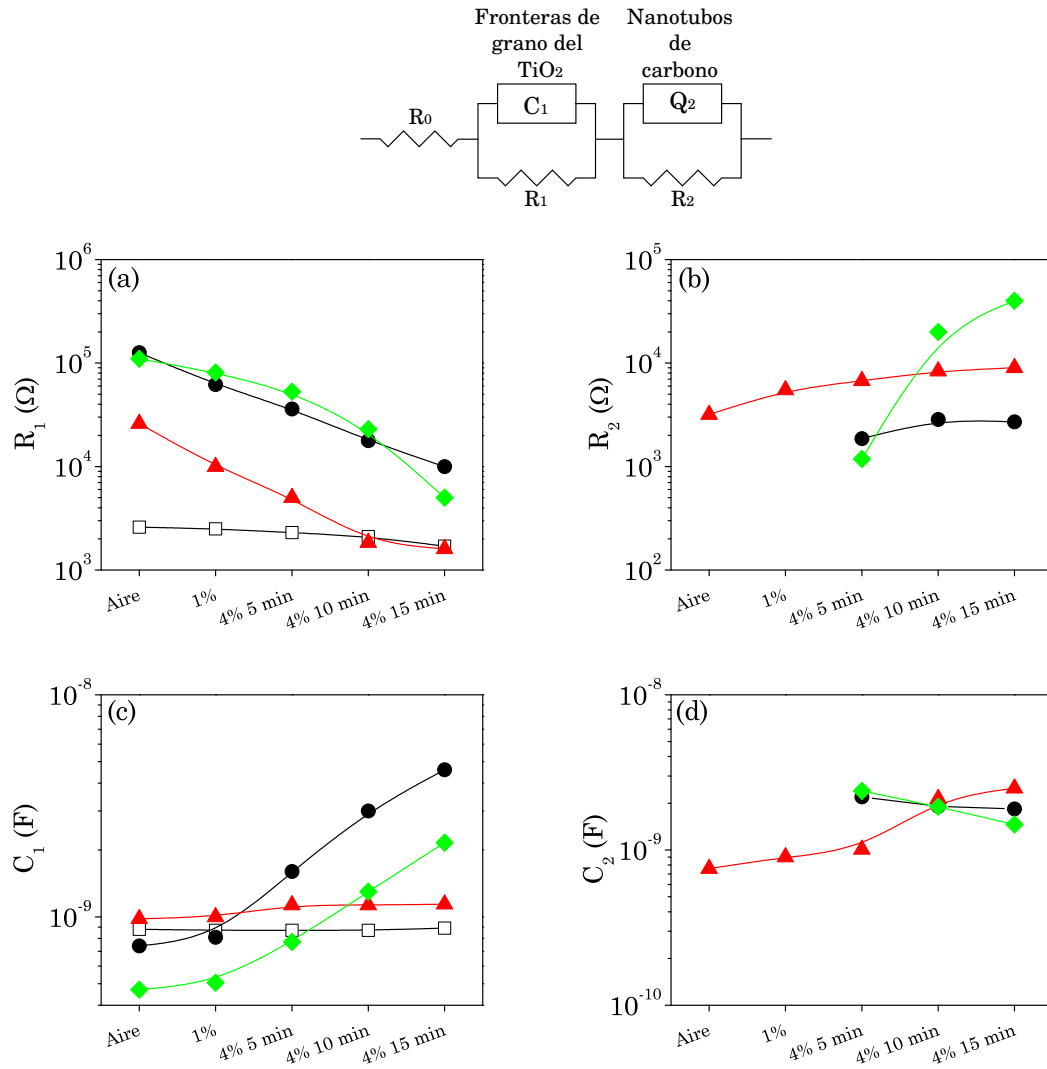


**Figura 5.36.** Valores resultantes de los ajustes de los datos experimentales de EIS con circuitos equivalentes de los materiales del lote 1 de composites ( $[Ti^{4+}] = 0.50$  M, 1 d,  $550^\circ C$ ). Código de colores, cuadro blanco:  $TiO_2$  horneado a  $600^\circ C$ ; círculo negro: material P2.5; triángulo rojo: material P7.5; rombo verde: material P12.5.

sensor, esto se deduce por el comportamiento estable o poco variable de los elementos  $R_2$  y  $C_2$ , sin embargo, los CNT *sí participan activamente en la modificación de las propiedades de las fronteras de grano del  $TiO_2$* , a juzgar por los valores de  $R_1$  y  $C_1$  comparados con los valores de los mismos elementos para el  $TiO_2$ . Esto concuerda con la tendencia a la disminución de la resistencia de estos mismos materiales en plataforma resistor (ver mecanismo de desdopado en la Figura 5.11(a)), con el mecanismo de formación de películas de  $TiO_2$ -CNT por dip coating presentado en la Figura 5.6(b) y con la configuración de sistemas con poco tiempo de gelación presentada en la Figura 5.13(a). En estos sistemas se tienen CNT poco desdopados (Figura 5.7(a)) debido al poco tiempo que estuvieron en contacto en solución.

Los resultados de la caracterización por EIS del lote 2 ( $[Ti^{4+}] = 0.50$  M,  $550^\circ C$ , 15 días de gelación) se presentan en la Figura 5.37. La principal diferencia en la elaboración con respecto al lote 1 es el tiempo de gelación que se aumentó de 1 a 15 días. El aumento en el tiempo de gelación produjo películas más gruesas (ver gráfica de espesores, Figura 5.10) por lo que era de esperar un predominio en el comportamiento de la contribución del  $TiO_2$ . La resistencia del  $TiO_2$  en el composito ( $R_1$ , Figura 5.37(a)) tiende hacia el aumento por  $\approx 2$  órdenes con respecto a la resistencia del  $TiO_2$  puro y la variación con respecto a la funcionalización es hacia la disminución, (material tipo  $n$ ). Por otro lado, el elemento  $R_2$  (Figura 5.37(b)) solo se manifiesta a partir de concentraciones del 4 %, con tendencia a aumentar conforme el tiempo de exposición al amoníaco lo hace (material tipo  $p$ ). La capacitancia  $C_1$  (Figura 5.37(c)) de las fronteras de grano es sensible al  $NH_3$  pero en menor grado que materiales con tiempo de gelación de 1 día. El elemento  $C_2$  aparece a partir del 4 % de  $NH_3$  al igual que la  $R_2$  y se mantienen prácticamente insensibles a funcionalización y concentración y tiempo de exposición al amoníaco.

El aumento significativo de  $R_1$  junto con el incremento de espesor indica que en estas películas existe un crecimiento de la película de  $TiO_2$  incluso mayor que en las películas depositadas sobre vidrio Corning (dato apoyado por XRD con difracciones más intensas en materiales sobre ITO, Figuras 4.24 y 4.25), como se propone en la configuración mostrada en la Figura 5.13(b). El aumento en los valores de  $R_2$  con respecto al amoníaco indica que se ha logrado introducir la suficiente cantidad de CNT para contribuir con características propias (tipo  $p$ ) a la respuesta eléctrica. La mayor masa de  $TiO_2$  también contribuye a disminuir la capacitancia en aire de las fronteras de grano con respecto a los materiales del lote 1 ( $10^{-9}$  F/lote 1  $\rightarrow$   $10^{-10}$  F/lote 2). El análisis de este grupo de materiales confirma una de las conclusiones de la sección 5.2.3 sobre sensores resistores, donde se menciona que existe un efecto contrario en la resistividad causado por un mayor tiempo de gelación. Por un lado, se suspende una mayor masa de CNT en solución y por consecuencia en la película,



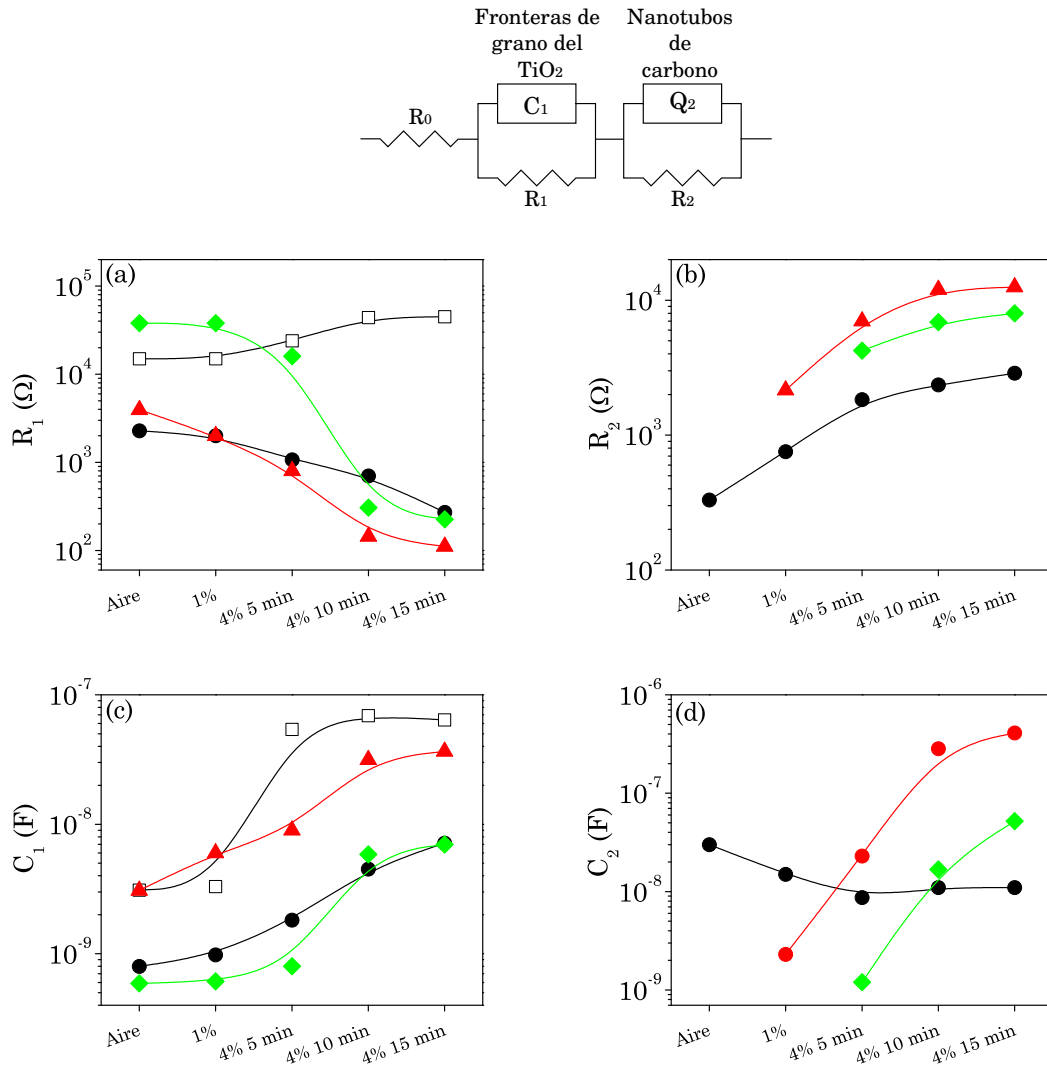
**Figura 5.37.** Valores resultantes de los ajustes de los datos experimentales de EIS con circuitos equivalentes de los materiales del lote 2 de composites ( $[Ti^{4+}] = 0.50$  M, 15 d,  $550^\circ C$ ). Código de colores, cuadro blanco:  $TiO_2$  horneado a  $600^\circ C$ ; círculo negro: material P2.5-15d; triángulo rojo: material P7.5-15d; rombo verde: material P12.5-15d.

pero también se deposita mayor cantidad de  $\text{TiO}_2$  por lo que el efecto de la inclusión de una mayor cantidad de CNT se ve nulificado. La poca sensibilidad del elemento  $C_2$  y la disminución de su capacitancia con respecto al mismo parámetro del lote 1 ( $10^{-6}$  F/lote 1  $\rightarrow$   $10^{-9}$  F/lote 2) confirman que la adsorción de amoníaco en los CNT es muy difícil porque se encuentran cubiertos por  $\text{TiO}_2$ .

Los resultados de la caracterización por EIS del lote 3 ( $[\text{Ti}^{4+}] = 0.50$  M,  $400^\circ\text{C}$ , 20 días de gelación) se presentan en la Figura 5.38. El objetivo de la disminución en la temperatura de horneado en aire a  $400^\circ\text{C}$  fue conservar una mayor cantidad de CNT para participar en la adsorción de amoníaco. Los resultados de este lote se compararon con los resultados del material  $\text{TiO}_2$ - $400^\circ\text{C}$ . El comportamiento del elemento  $R_1$  (Figura 5.38(a)) en aire es de disminución para compositos con CNT con poca funcionalización pero con CNT-12.5 el efecto de la inclusión de CNT se ve nulificado, con respecto a la concentración de amoníaco, la tendencia de este parámetro es de una reducción significativa ( $\approx 2$  órdenes de magnitud). Por otro lado, los CNT participan con comportamiento propio (tipo  $p$ ) con respecto a la concentración y tiempo de exposición al amoníaco como se observa en la Figura 5.38(b) con el aumento de  $R_2$ . En el comportamiento de  $C_1$  (Figura 5.38(c)) se observa un aumento significativo con el aumento de la concentración de  $\text{NH}_3$ , y el comportamiento más interesante se observa en la Figura 5.38(d) donde los valores de  $C_2$  presentan cambios de magnitudes no vistas en ninguno de los otros lotes (hasta  $\approx 2$  órdenes).

La comparación de  $R_1$  en aire con las resistencias de los materiales sobre sustrato de vidrio aislante permite ver ciertas semejanzas, pues a bajas funcionalizaciones en el capacitor se observa una disminución de la resistencia, pero con la funcionalización más fuerte se observa un aumento hasta valores cercanos a los del  $\text{TiO}_2$  lo cual es un indicativo de que existe una gran recombinación de  $e^-$  provenientes del  $\text{TiO}_2$  con  $h^+$  de los CNT, lo que a su vez produce valores menores de respuesta  $S$  (Figura 5.12). También la inversión de la respuesta del elemento  $R_1$  de tipo  $p$  del  $\text{TiO}_2$ - $400^\circ\text{C}$  a tipo  $n$  de los compositos de este grupo puede ser explicado por el mecanismo propuesto en la sección 5.3.2.1 de recombinación de los  $h^+$  del nanotubo en los sitios  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{2+}$  para obtener un  $\text{TiO}_2$  tipo  $n$ . Finalmente, las fuertes y consistentes variaciones en  $R_2$  y  $C_2$  (pertenecientes a los CNT) con respecto al  $\text{NH}_3$  indican que se tiene disponibilidad de una cantidad mayor de CNT.

Los efectos de la disminución de la concentración de  $\text{Ti}^{4+}$  se observan en la Figura 5.39 que presenta la caracterización de los materiales del lote 4 ( $[\text{Ti}^{4+}] = 0.25$  M, 10 días de gelación y  $550^\circ\text{C}$ ). Este grupo se caracteriza por presentar con mayor frecuencia comportamientos mixtos y/o constantes. Con respecto a los valores de  $R_1$  se notan valores muy cercanos a los de  $\text{TiO}_2$ -600 con ligeras disminuciones con



**Figura 5.38.** Valores resultantes de los ajustes de los datos experimentales de EIS con circuitos equivalentes de los materiales del lote 3 de composites ( $[Ti^{4+}] = 0.50$  M, 20 d,  $400^\circ C$ ). Código de colores, cuadro blanco:  $TiO_2$  horneado a  $400^\circ C$ ; círculo negro: material P2.5-20d-400; triángulo rojo: material P7.5-20d-400; rombo verde: material P12.5-20d-400.

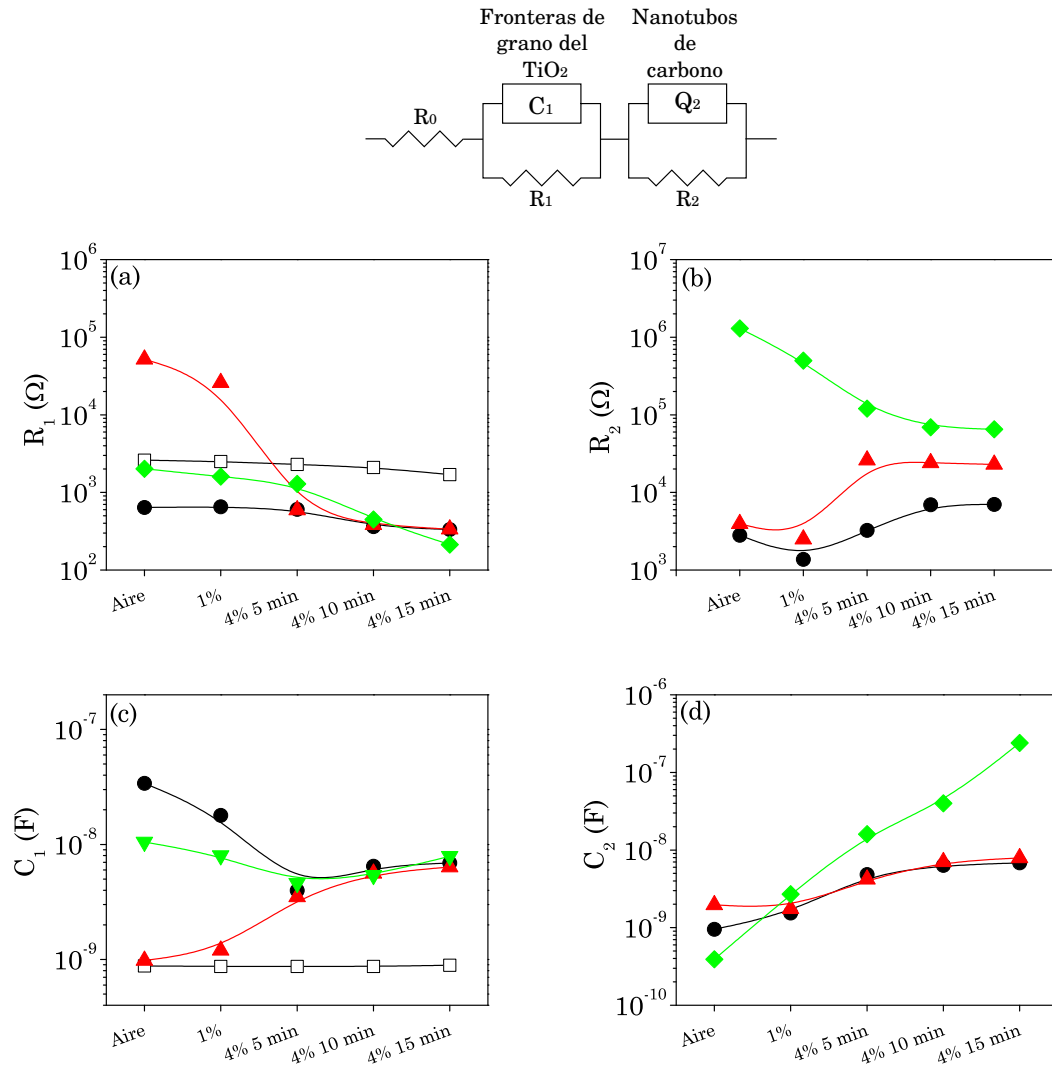
respecto a la concentración de  $\text{NH}_3$ , mientras que los valores de  $R_2$  de los materiales con CNT-2.5 y CNT-7.5 presentan aumento con el  $\text{NH}_3$  y solo el material con CNT-12.5 presenta disminución. El elemento  $C_1$  muestra valores  $\approx 10$  veces mayores que los del  $\text{TiO}_2$ , sin embargo, el comportamiento contra la concentración de amoníaco es mixto, mientras que los valores de  $C_2$  aumentan, principalmente el composito con CNT-12.5.

En general y con excepción del composito con CNT-12.5 se observa poca respuesta, los cambios más fuertes se presentan en los elementos correspondientes a las fronteras de grano del  $\text{TiO}_2$ . La causa de esta *neutralización eléctrica* entre ambos componentes puede tener dos causas: 1. La menor masa de titania y 2. La suspensión de una mayor cantidad de CNT por el tiempo largo de gelación. El comportamiento diferente del composito con CNT-12.5 sugiere una buena integración entre ambos componentes lo cual resulta en una respuesta de gran magnitud, las características de este material lo hacen uno de los mejores en esta sección.

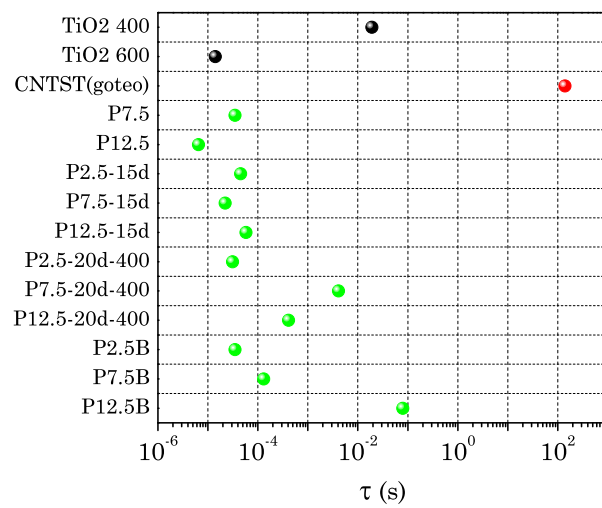
En la Figura 5.40 se comparan los tiempos de relajación del subcircuito  $RC$  a bajas frecuencias (que normalmente determinan la respuesta del material) de los compositos elaborados por dip coating expuestos a una concentración de 5% de  $\text{NH}_3$  a tiempos de exposición de 15 min. Se comparan con los tiempos de  $\text{TiO}_2$  horneado a 400 y 600°C, así como con el tiempo de relajación de una película de CNT-ST depositada por goteo que no se estudió sistemáticamente debido a problemas de adherencia. Se nota que los compositos elaborados por dip coating con bajas concentraciones de CNT responden con gran velocidad a la presencia del amoníaco y son comparables con películas de  $\text{TiO}_2$ -600°C.

La investigación desarrollada en esta sección resultó en el conocimiento de resultados interesantes algunos de los cuales se presentan a continuación:

1. Las técnicas de XRD y EIS confirman que la utilización de soluciones sol gel con concentración de  $\text{Ti}^{4+}=0.50$  M produce películas con mayores espesores, fenómeno que se ve acentuado en materiales depositados sobre ITO.
2. Los tiempos mayores de gelación también contribuyen a la formación de películas más gruesas.
3. El proceso de formación de películas de compositos más gruesas permite la inclusión de una mayor cantidad de CNT.
4. El depósito de películas más gruesas de titania a partir de estas soluciones sol gel tiene efectos contrarios en la resistencia. Por un lado, se obtienen películas con más contenido de CNT lo cual tiende a reducir la resistencia, pero por otro,



**Figura 5.39.** Valores resultantes de los ajustes de los datos experimentales de EIS con circuitos equivalentes de los materiales del lote 4 de composites ( $[Ti^{4+}] = 0.25$  M, 10 d,  $550^\circ C$ ). Código de colores, cuadro blanco:  $TiO_2$  horneado a  $550^\circ C$ ; círculo negro: material P2.5B; triángulo rojo: material P7.5B; rombo verde: material P12.5B.



**Figura 5.40.** Tiempos de relajación del subcircuito  $RC$  a bajas frecuencias de los compositos elaborados por dip coating expuestos a una concentración de 5% de amoniaco a tiempos de 15 min. Se comparan con el tiempo de una película de CNT-ST depositados por goteo y con los tiempos de películas de  $TiO_2$ .



el mayor volumen de titania neutraliza el efecto del aumento de la cantidad de CNT.

5. La introducción de CNT en las soluciones sol gel produce películas de  $\text{TiO}_2$  con fronteras de grano modificadas y más sensibles al  $\text{NH}_3$ .
6. Los materiales elaborados por esta técnica presentan velocidades de respuesta extremadamente rápidas y comparables con la del  $\text{TiO}_2$ -600°C.

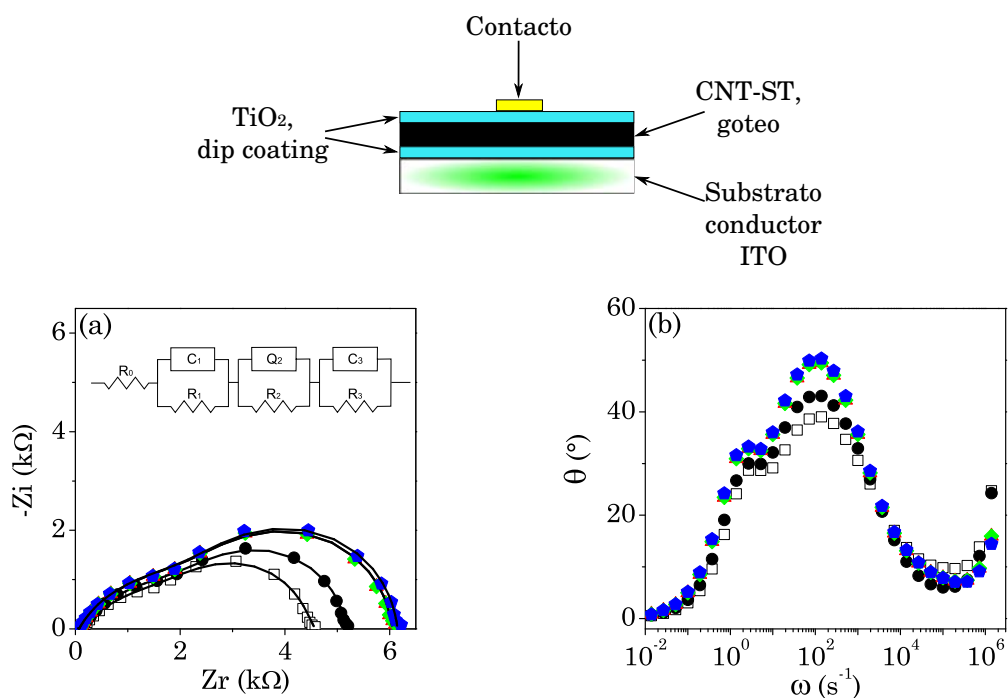
Con la adecuada selección de los parámetros de elaboración es posible obtener materiales con buenas propiedades en el sensado de amoniaco, dado que se tienen evidencias de que el principal problema del sistema CNT- $\text{NH}_3$  (la quimisorción) prácticamente desaparece y se obtuvieron materiales con velocidades de respuesta rápidas, el inconveniente es que no se pudo resolver el problema de los altos valores de resistencia.

### 5.3.3. Películas multicapa de $\text{TiO}_2$ /CNT con CNT depositados por goteo

La evaluación por EIS de sistemas multicapa  $\text{TiO}_2$ /CNT-X/ $\text{TiO}_2$  elaborados por goteo y dip coating, utilizando CNT-ST y CNT-2.5 se presenta en las Figuras 5.41 y 5.42 respectivamente. El diagrama de Nyquist se presenta en la Figura 5.41(a) y la variación del ángulo de fase con respecto a la frecuencia angular se presenta en la Figura 5.41(b), y en la Tabla 5.16 se resumen los valores resultantes del ajuste con circuitos equivalentes.

El circuito equivalente utilizado para ajustar los datos experimentales se muestra en la Figura 5.41(a) y consiste en una resistencia  $R_0$  en serie con tres subcircuitos, el de alta frecuencia ( $R_1C_1$ ), frecuencia intermedia ( $R_2Q_2$ ) y baja frecuencia ( $R_3C_3$ ). Como se observa en la Tabla 5.16, el valor de  $R_1$  es de unos cuantos ohms y tiende a disminuir al exponer el material al amoniaco mientras que los valores de  $R_2$  y  $R_3$  se encuentran en el orden de los k $\Omega$  y tiende a aumentar al exponer el material al amoniaco. Los valores de las capacitancias también experimentan variaciones, pues el valor de  $C_1$  aumenta con la exposición al amoniaco mientras que el valor de  $C_2$  permanece constante y los valores de  $C_3$  tienden a disminuir. Los valores de capacitancia presentan el orden  $C_3 > C_2 > C_1$  con la diferencia entre  $C_3$  y  $C_2$  de un orden de magnitud y entre  $C_2$  y  $C_1$  de tres órdenes.

La caracterización por EIS del composito multicapa  $\text{TiO}_2$ /CNT-2.5/ $\text{TiO}_2$  con CNT depositados por goteo, se presenta en la Figura 5.42 y la Tabla 5.17. Hay una diferencia significativa en la forma de las curvas, relativa a los sistemas multicapa

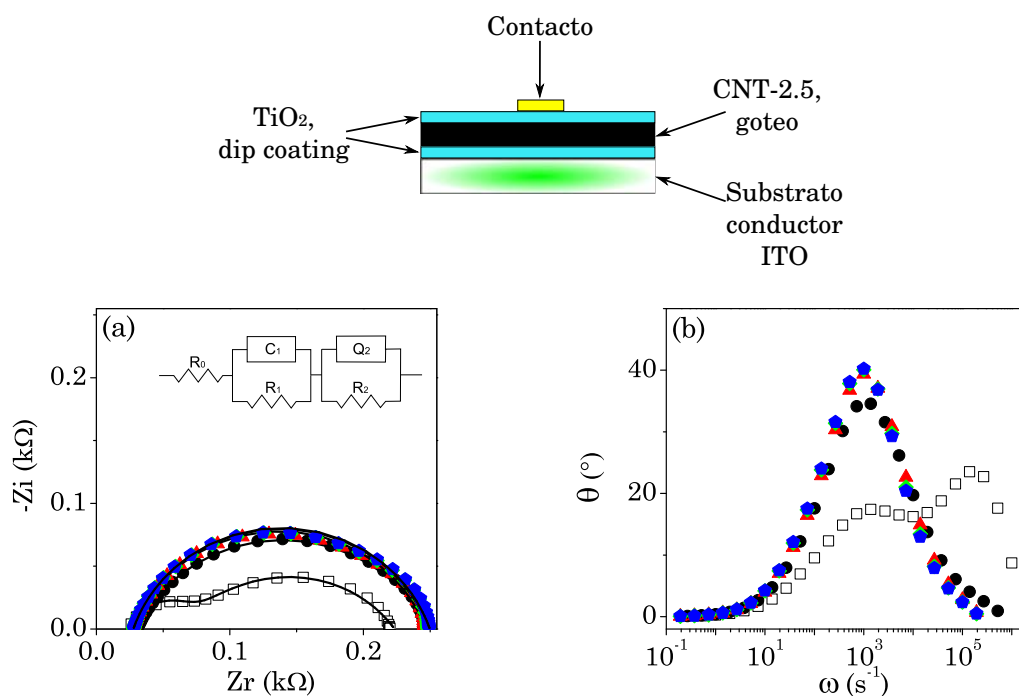


**Figura 5.41.** Estudios de EIS del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$  con CNT depositados por goteo y películas de  $\text{TiO}_2$  elaboradas por dip coating: (a) diagrama de Nyquist; (b) ángulo de fase vs frecuencia angular. Código de colores, cuadro blanco: mediciones en aire; círculo negro: 1 % de  $\text{NH}_3$ , 5 min; triángulo rojo: 4 % de  $\text{NH}_3$ , 5 min, rombo verde: 4 % de  $\text{NH}_3$ , 10 min, pentágono azul: 4 % de  $\text{NH}_3$  15 min. Los marcadores son datos experimentales y las líneas son ajustes con circuitos equivalentes.

**Tabla 5.16.** Valores de los elementos del circuito equivalente usados para ajustar los datos de EIS de la adsorción de amoníaco en las películas del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$  con CNT depositados por goteo y películas de  $\text{TiO}_2$  elaboradas por dip coating, tiempos de relajación y magnitud de la respuesta. El valor positivo de  $S_R$  indica un aumento de la resistencia.

	Aire	$\text{NH}_3$ 1%, 5 min	$\text{NH}_3$ 4%, 5 min	4%, 10 min	4%, 15 min
$R_0$ ( $\Omega$ )	51	46	46	46	46
$R_1$ ( $\Omega$ )	53	56	37	26	23
$C_1$ (nF)	3.1	2.1	4.3	8.3	11.0
$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	0.16	0.11	0.16	0.21	0.25
$\omega_1$ ( $\text{s}^{-1}$ ) $\times 10^6$	6.08	8.50	6.28	4.63	3.95
$f_1$ (MHz)	0.96	1.35	1.00	0.73	0.62
$R_2$ (k $\Omega$ )	2.78	2.71	2.89	2.84	2.81
$Q_2^0$ ( $\mu\text{Ss}^{n_2}$ )	35	24	23	22	22
$n_2$	0.57	0.64	0.66	0.68	0.69
$C_2$ ( $\mu\text{F}$ )	6.0	5.1	5.6	5.9	6.2
$\tau_2$ (ms)	17	14	16	17	18
$\omega_2$ ( $\text{s}^{-1}$ )	60	72	62	60	57
$f_2$ (Hz)	9.5	11.5	9.8	9.5	9.1
$R_3$ (k $\Omega$ )	1.7	2.4	2.9	3.1	3.3
$C_3$ ( $\mu\text{F}$ )	75	65	64	64	62
$\tau_3$ (s)	0.12	0.15	0.19	0.20	0.20
$\omega_3$ ( $\text{s}^{-1}$ )	7.8	6.4	5.4	5.0	4.8
$f_3$ (Hz)	1.2	1.0	0.8	0.8	0.77
$S_R$		+1.13	+1.30	+1.32	+1.34

con CNT-ST y en lugar de 3 subcircuitos se requirieron 2. El circuito se muestra como inserto en la Figura 5.42(a) y consiste en una resistencia ( $R_0$ ) en serie con dos subcircuitos a altas ( $R_1C_1$ ) y bajas ( $R_2Q_2$ ) frecuencias. En aire se manifiestan los dos procesos, sin embargo, en amoniaco se manifiesta solo un proceso en todo el rango de frecuencias. Este material presenta resistencias totales muy bajas y tiempos de relajación en el orden de milisegundos y es notoria la poca sensibilidad de  $R_2$ ,  $C_2$  y  $\tau_2$ . Hay una sola tendencia de la resistencia, la de aumentar con respecto al aumento de  $\text{NH}_3$ , en contraste con el compuesto con CNT-ST, el cual presenta un comportamiento mixto.



**Figura 5.42.** Estudios de EIS del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{CNT-2.5}/\text{TiO}_2$  con CNT depositados por goteo y películas de  $\text{TiO}_2$  elaboradas por dip coating: (a) diagrama de Nyquist; (b) ángulo de fase vs frecuencia angular. Código de colores, cuadro blanco: mediciones en aire; círculo negro: 1 % de  $\text{NH}_3$ , 5 min; triángulo rojo: 4 % de  $\text{NH}_3$ , 5 min, rombo verde: 4 % de  $\text{NH}_3$ , 10 min, pentágono azul: 4 % de  $\text{NH}_3$  15 min. Los marcadores son datos experimentales y las líneas son ajustes con circuitos equivalentes.

**Tabla 5.17.** Valores de los elementos del circuito equivalente usados para ajustar los datos de EIS de la adsorción de amoníaco en las películas del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{CNT}-2.5/\text{TiO}_2$  con CNT depositados por goteo y películas de  $\text{TiO}_2$  elaboradas por dip coating, tiempos de relajación y magnitud de la respuesta. El valor positivo de  $S_R$  indica un aumento de la resistencia.

	Aire	$\text{NH}_3$ 1%, 5 min	$\text{NH}_3$ 4%, 5 min	4%, 10 min	4%, 15 min
$R_0$ ( $\Omega$ )	26				
$R_1$ ( $\Omega$ )	31				
$C_1$ (nF)	44				
$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	1.3				
$\omega_1$ ( $\text{s}^{-1}$ ) $\times 10^5$	7.3				
$f_1$ (MHz)	0.11				
$R_2$ ( $\Omega$ )	168.0	219.0	220.0	221.6	222.2
$Q_2^0$ ( $\mu\text{Ss}^{n_2}$ )	55.0	19.0	14.8	14.5	14.4
$n_2$	0.56	0.73	0.78	0.79	0.80
$C_2$ ( $\mu\text{F}$ )	1.4	2.5	2.9	3.2	3.4
$\tau_2$ (ms)	0.23	0.54	0.64	0.69	0.76
$\omega_2$ ( $\text{s}^{-1}$ ) $\times 10^3$	4.2	1.8	1.5	1.4	1.3
$f_2$ (Hz)	677	290	249	224	210
$S_R$		+1.106	+1.097	+1.104	+1.112

### 5.3.3.1. Deconvolución de espectros de EIS

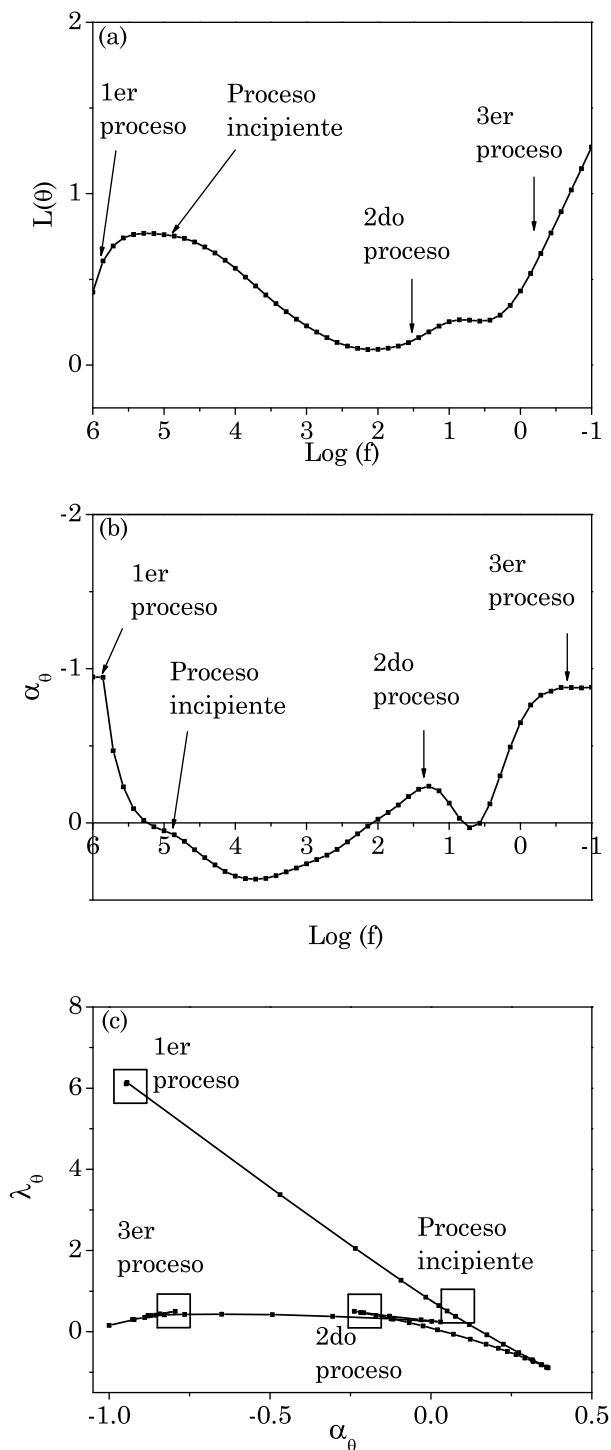
En estos sistemas un poco más complejos al hacer los ajustes no lineales se observó que conforme se incrementaba el número de subcircuitos  $RC$  en serie, el ajuste mejoraba, esto resultó en una ambigüedad, pues no se tenía certeza acerca de cuantos subcircuitos (cada subcircuito significa un proceso) eran necesarios para el ajuste. Por este motivo, en esta sección se presenta la deconvolución que se hizo de la respuesta de EIS de los sistemas  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{CNT}-2.5/\text{TiO}_2$ , para tener una evidencia de que los modelos representados con circuitos equivalentes que se están presentando son una representación de los fenómenos físicos que se llevan a cabo en la adsorción de amoníaco. La teoría para la técnica de deconvolución se puede leer en la sección 3.3.7.2.

La Figura 5.43 muestra la representación alternativa de los datos experimentales de películas de composites de  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$  en aire. El análisis de las representaciones  $L(\theta)$  vs  $\log(f)$  y  $\alpha_\theta$  vs  $\log(f)$  indica claramente tres regiones de frecuencias en las cuales la curva presenta pendiente negativa ( $-\alpha_\theta$ ), el primero se presenta a frecuencias de  $\approx 10^6$  Hz, el segundo entre  $10^2$  y  $10^1$  Hz y el tercero entre  $10^{0.5}$  y  $10^{-1.0}$  Hz. La Figura 5.43(b) presenta dos máximos bien definidos a frecuencias de  $\approx 10^{3.75}$  y  $\approx 10^{0.75}$  Hz, a estas frecuencias es donde se lleva a cabo la transición entre un proceso

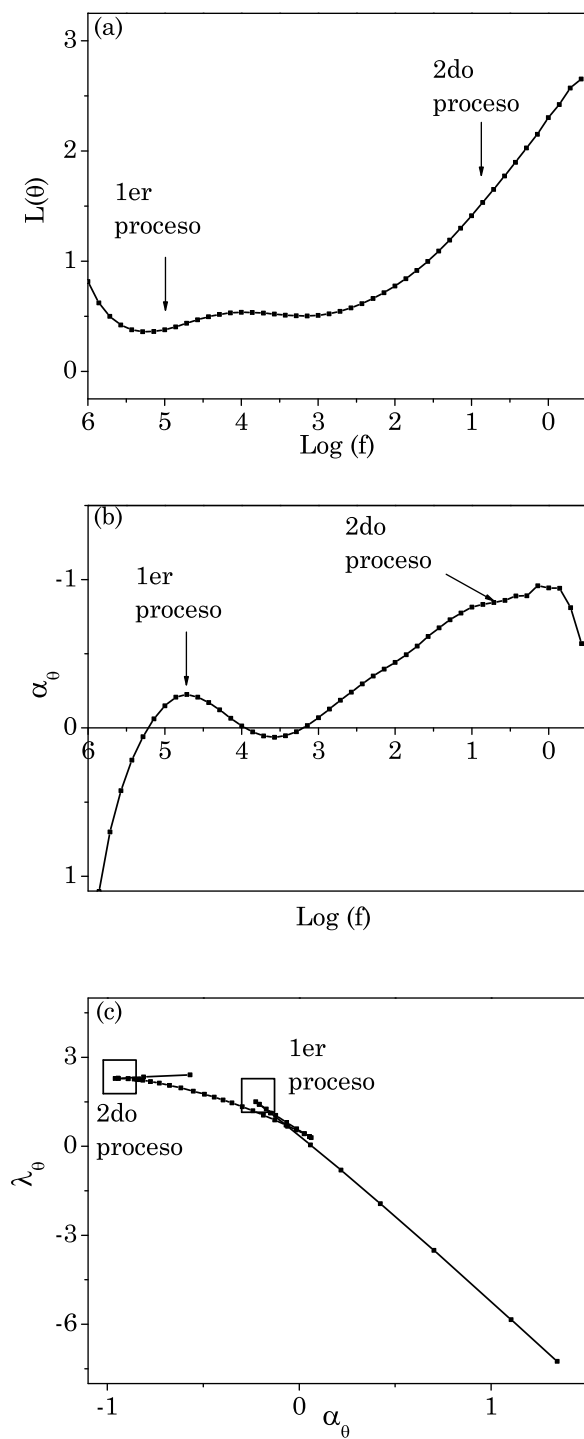
y otro, sin embargo, la región entre  $10^{2.0}$  y  $10^{3.75}$  Hz presenta pendiente positiva que indica que se lleva a cabo la transición hacia el proceso que alcanza un mínimo en  $\approx 10^{1.25}$  Hz. Existe otra región de frecuencias interesante entre el máximo a  $10^{3.75}$  Hz y  $10^{5.5}$  Hz, en la cual la curva está a punto de tocar el valor de  $\alpha_\theta=0$ , que sugiere que se trata de un proceso incipiente, que si observamos otra vez la Figura 5.41(b) ( $\theta$  vs  $\omega$ ) no se observa debido a que sus valores de impedancia imaginaria son muy pequeños. De la Figura 5.43(c), que es la gráfica de la intersección ( $\lambda_\theta$ ) vs la pendiente ( $\alpha_\theta$ ) se puede extraer más información útil. Se observa claramente el primer proceso a  $\alpha_\theta \approx -1$  y también se puede confirmar la presencia del proceso incipiente pues en ese punto ( $\alpha_\theta \approx 0.1$ ) existe una inflexión en la trayectoria de la curva. El hecho de que la región entre la transición y el segundo proceso sea una curva en vez de una línea recta se relaciona con una distribución de tiempos de relajación relacionada con elementos eléctricos  $Q$  en vez de  $C$ . En contraste, la región de transición entre el segundo y tercer proceso es una línea casi recta, fenómeno que normalmente indica comportamientos más cercanos a un capacitor perfecto ( $C$ ). Como conclusión a este análisis se puede mencionar que, adicional a los 3 procesos contemplados en el circuito equivalente de la Tabla 5.16, también existe un proceso incipiente enmascarado por el proceso capacitivo de alta frecuencia.

La Figura 5.44 presenta la representación alternativa de los datos de EIS del sistema  $\text{TiO}_2/\text{CNT-2.5}/\text{TiO}_2$  en aire. En la Figura 5.44(a) y (b) se pueden observar dos regiones con pendiente positiva, la primera entre  $10^{6.0}$  y  $10^{5.25}$  Hz y la segunda entre  $10^{4.0}$  y  $10^{3.25}$ , así como dos regiones con pendiente negativa, una entre  $10^{5.25}$  y  $10^{4.0}$  Hz y otra entre  $10^{3.25}$  y  $10^{-0.5}$  Hz. Tomando en cuenta la convención de que pendientes negativas, representan procesos y pendientes positivas representan transiciones entre procesos, se puede decir que el sistema exhibe dos procesos. El proceso de altas frecuencias se observa muy bien definido y con transiciones estrechas en frecuencias, mientras que el segundo proceso abarca un amplio rango de frecuencias lo cual sugiere que se trata de una distribución muy amplia de tiempos de relajación. En la Figura 5.44(c) se aprecia mejor la diferencia entre los dos procesos, se nota que la región de transición para llegar al primer proceso es una línea casi recta ( $C$ ) mientras que la transición entre el primer y el segundo proceso es una línea curva lo cual nos indica que estamos otra vez ante una distribución de tiempos de relajación ( $Q$ ). La deconvolución confirma que el circuito propuesto en la Tabla 5.17 es el correcto.

Las diferencias más significativas de los sistemas multicapa con CNT funcionalizados y sin funcionalizar se deben básicamente a la presencia de un proceso más en el sistema  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$ , que por sus características puede ser asignado al  $\text{TiO}_2$ , más específicamente a las fronteras de grano del  $\text{TiO}_2$  ( $R_1C_1$ ) de la Tabla 5.18. El valor de  $\approx 10^1 \Omega$  ( $R_1$ ) es muy bajo cuando se compara con los valores típicos



**Figura 5.43.** Representación alternativa de los datos experimentales de EIS de películas del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$  en aire para la deconvolución de los procesos: (a)  $L(\theta)$  vs  $\log(f)$ ; (b) pendiente ( $\alpha_\theta$ ) vs  $f$  ( $\log(f)$ ); (c) intersección ( $\lambda_\theta$ ) vs pendiente ( $\alpha_\theta$ ).



**Figura 5.44.** Representación alternativa de los datos experimentales de EIS de películas del compuesto TiO<sub>2</sub>/CNT-2.5/TiO<sub>2</sub> en aire para la deconvolución de los procesos: (a)  $L(\theta)$  vs  $\log(f)$ ; (b) pendiente ( $\alpha_\theta$ ) vs  $f$  ( $\log(f)$ ); (c) intersección ( $\lambda_\theta$ ) vs pendiente ( $\alpha_\theta$ ).



de las fronteras de grano del  $\text{TiO}_2$  ( $\approx 10^3 \Omega$ ), por lo que puede ser una consecuencia del proceso incipiente manifestado en la deconvolución, (por ejemplo, dopado de titanio por la transferencia electrónica en la dirección  $\text{CNT} \rightarrow \text{TiO}_2$ ). Con respecto a los subcircuitos a frecuencias intermedias y bajas, la tendencia de los valores de los capacitores y resistores con respecto al  $\text{NH}_3$  hace evidente la presencia de dos tipos de carbono (dos sitios de adsorción) en los nanotubos CNT-ST mientras que en los CNT-2.5 la funcionalización dio como resultado la eliminación del carbono amorfo y la simplificación del circuito equivalente. No tan solo no es obvia la presencia de carbono amorfo u otra impureza, sino que también disminuye la respuesta asignada a las fronteras de grano del  $\text{TiO}_2$ , sugiriendo la menor segregación o mayor covalencia de la unión entre  $\text{TiO}_2$  y CNT-2.5 propiciada por la funcionalización. Además de la simplificación de la respuesta, el efecto de la funcionalización se manifiesta por los valores menores de  $R$  tanto en aire como en amoníaco, que no pueden ser justificados por la diferencia en espesores y sugieren el dopado de CNT por transferencia de electrones al  $\text{TiO}_2$  facilitado por la covalencia inducida por la funcionalización. La propuesta de los sitios activos en el sensado de amoníaco con  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{CNT-2.5}/\text{TiO}_2$  se presenta en las Tablas 5.18 y 5.19. Los valores de la capacitancia  $C_2$  son menores en los nanotubos funcionalizados probablemente por el daño sufrido por la funcionalización (dato obtenido por la estadística de AFM, Figuras 4.16 y 4.22), o por el hecho de que mucha área está comprometida en enlaces covalentes con  $\text{TiO}_2$ . La eliminación del carbono amorfo y por ende la eliminación del tercer subcircuito, beneficia el propósito de sensado porque se reduce la velocidad de respuesta dado que el carbono amorfo responde con tiempos de relajación en el orden de segundos ( $\tau_3$  en la Tabla 5.16), mientras que los nanotubos de carbono responden con una velocidad tres órdenes mayor pues los tiempos de relajación se reducen a milisegundos ( $\tau_2$  en las Tablas 5.16 y 5.17).

**Tabla 5.18.** Interpretación de los elementos del circuito eléctrico equivalente del material  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$ .

Elemento	Interpretación
$R_0$	Suma de resistencias en cables y conexiones
$R_1 C_1$	Fronteras de grano del $\text{TiO}_2$
$R_2 Q_2$	Nanotubos de carbono
$R_3 C_3$	Carbono amorfo

**Tabla 5.19.** Interpretación de los elementos del circuito eléctrico equivalente del material  $\text{TiO}_2/\text{CNT-2.5}/\text{TiO}_2$ .

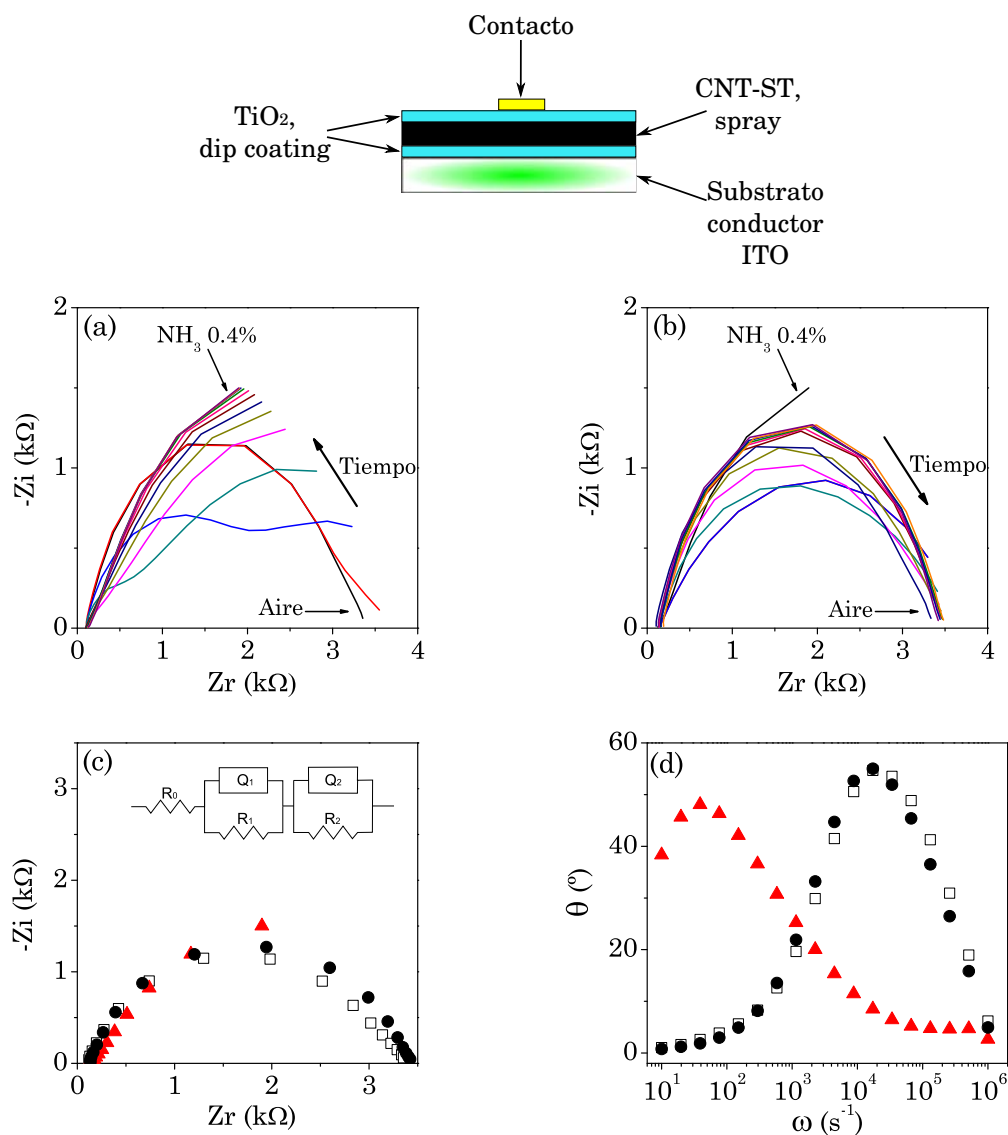
Elemento	Interpretación
$R_0$	Suma de resistencias en cables y conexiones
$R_1C_1^a$	Fronteras de grano del $\text{TiO}_2$
$R_2Q_2$	Nanotubos de carbono

<sup>a</sup>Este subcircuito  $RC$  solo se observa en aire

### 5.3.4. Películas multicapa de $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ con CNT depositados por spray

Esta sección está enfocada en el estudio de *tiempos de adsorción/desorción y reversibilidad* de sensores de sistemas multicapa  $\text{TiO}_2/\text{CNT-X}/\text{TiO}_2$  optimizados con el depósito de CNT por spray. La Figura 5.45 presenta los resultados del estudio de EIS del composito  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$  y los valores del circuito equivalente se presentan en la Tabla 5.20. Las Figuras 5.45(a) y (b) son diagramas de Nyquist no isotrópicos (para magnificar las diferencias) del comportamiento dinámico de este material ante un pulso de amoniaco con una concentración de 0.4% durante los procesos de adsorción y desorción, cada línea representa mediciones que se llevaron a cabo con diferencias de tiempo de 1 min, por lo tanto, se puede observar que los tiempos de adsorción/desorción son de  $\approx 8/\approx 7$  min.

La Figura 5.45(c) presenta el diagrama de Nyquist isotrópico de las mediciones en aire antes (cuadro blanco) y después (círculo negro) de la exposición al amoniaco así como la respuesta al amoniaco (triángulo rojo), también se presenta el circuito equivalente utilizado para el ajuste de los datos experimentales ( $R_0(R_1Q_1)(R_2Q_2)$ ). La Figura 5.45(d) es la representación del ángulo de fase ( $\theta$ ) vs la frecuencia angular ( $\omega$ ) de las mismas mediciones. En el diagrama de ángulo de fase se observa muy claramente que se trata de procesos diferentes, pues el proceso a alta frecuencia en aire se encuentra en  $\approx 10^4 \text{ s}^{-1}$  mientras que el proceso a baja frecuencia en amoniaco se presenta a  $\approx 10^1 \text{ s}^{-1}$ . Es notable que a pesar de la lentitud en la adsorción y desorción (procesos con cinética compleja) los puntos de la medición en aire antes y después de la exposición al amoniaco son muy cercanos lo cual indica que es un material muy reversible. La Tabla 5.20 muestra la reducción en el valor de  $R_1$  en  $\approx 80\%$  al exponer el sistema al amoniaco con respecto al valor del mismo parámetro en aire, el valor de  $C_1$  aumenta desde  $10^{-9}$  F en aire hasta  $10^{-6}$  F en amoniaco. Con respecto al subcircuito a bajas frecuencias se observa un aumento en el valor de  $R_2$  acompañado de un aumento de  $C_2$ .



**Figura 5.45.** Caracterización por EIS del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$  con CNT depositados por spray en el sentido de 0.4% de  $\text{NH}_3$ : (a) comportamiento dinámico en la adsorción de  $\text{NH}_3$ , cada medición fue hecha con diferencia de 1 min, (Nyquist no isotrópico); (b) comportamiento dinámico en la desorción de  $\text{NH}_3$ , (Nyquist no isotrópico); (c) diagrama de Nyquist isotrópico y circuito equivalente; (d) ángulo de fase vs. frecuencia angular. Código de colores de marcadores, cuadro blanco: medición en aire antes de inyectar  $\text{NH}_3$ ; triángulo rojo: en 0.4% de  $\text{NH}_3$ ; círculo negro: medición en aire después de la exposición al  $\text{NH}_3$ .

**Tabla 5.20.** Valores de los elementos del circuito equivalente usados para ajustar los datos de EIS de la adsorción de amoniaco en las películas del composito  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$  con CNT depositados por spray.

	Aire	$\text{NH}_3$ 0.4 %
$R_0$ ( $\Omega$ )	90	107
$R_1$ ( $\text{k}\Omega$ )	2.78	0.68
$Q_1^0$ ( $\mu\text{Ss}^{n_1}$ )	0.089	99.700
$n_1$	0.83	0.50
$C_1$ ( $\mu\text{F}$ )	0.017	6.130
$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	47	4168
$\omega_1$ ( $\text{s}^{-1}$ ) $\times 10^4$	2.11	0.023
$f_1$ ( $\text{kHz}$ )	3.35	0.038
$R_2$ ( $\text{k}\Omega$ )	0.54	3.50
$Q_2^0$ ( $\mu\text{Ss}^{n_2}$ )	39.50	10.39
$n_2$	0.52	0.86
$C_2$ ( $\mu\text{F}$ )	1.12	6.05
$\tau_2$ ( $\text{ms}$ )	0.60	21
$\omega_2$ ( $\text{s}^{-1}$ ) $\times 10^3$	1.66	0.040
$f_2$ ( $\text{Hz}$ )	265	8

También se elaboraron sistemas utilizando CNT-2.5 y CNT-7.5, sin embargo, los cambios más interesantes se observaron en el sistema con los CNT más oxidados ( $\text{TiO}_2/\text{CNT-12.5}/\text{TiO}_2$ ), del cual se presentan los resultados en la Figura 5.46 y los valores de los elementos del circuito equivalente correspondiente se muestran en la Tabla 5.21. El estudio de los estados transitorios en los procesos de adsorción/desorción (Figuras 5.46(a) y (b)) muestra que los tiempos son más cortos ( $\approx 2$  min) que en el material con CNT-ST. El diagrama de Nyquist isotrópico (Figura 5.46(c)) muestra que la respuesta en aire es un semicírculo que en amoniaco aumenta su impedancia. También en amoniaco se observa un semicírculo incipiente a baja frecuencia que aumenta su impedancia, sin embargo, su contribución es tan pequeña que no es posible hacer el ajuste con dos subcircuitos  $RQ$ , por lo tanto, solo se hizo el ajuste con el circuito  $R_0(R_1Q_1)$  mostrado en la misma Figura 5.46(c). La gráfica del ángulo de fase (Figura 5.46(d)) muestra que la respuesta de este material está determinada por un solo proceso a  $\approx 10^4 \text{ s}^{-1}$ , y a diferencia del sistema con CNT-ST donde la respuesta del sistema está determinada por el comportamiento opuesto de dos variables (disminución de  $R_1$  y aumento de  $R_2$  y la variación de las capacitancias respectivas), en este caso es el mismo proceso el que determina la respuesta y lo único que ocurre es que se desplaza ligeramente a frecuencias menores. El comportamiento de este único proceso es el que hace que se tenga una tendencia al aumento en los parámetros ( $R_1$ ,  $Q_1^0$ ,  $C_1$  y  $\tau_1$ ). Se debe hacer énfasis en la reversibilidad mejorada de este material,

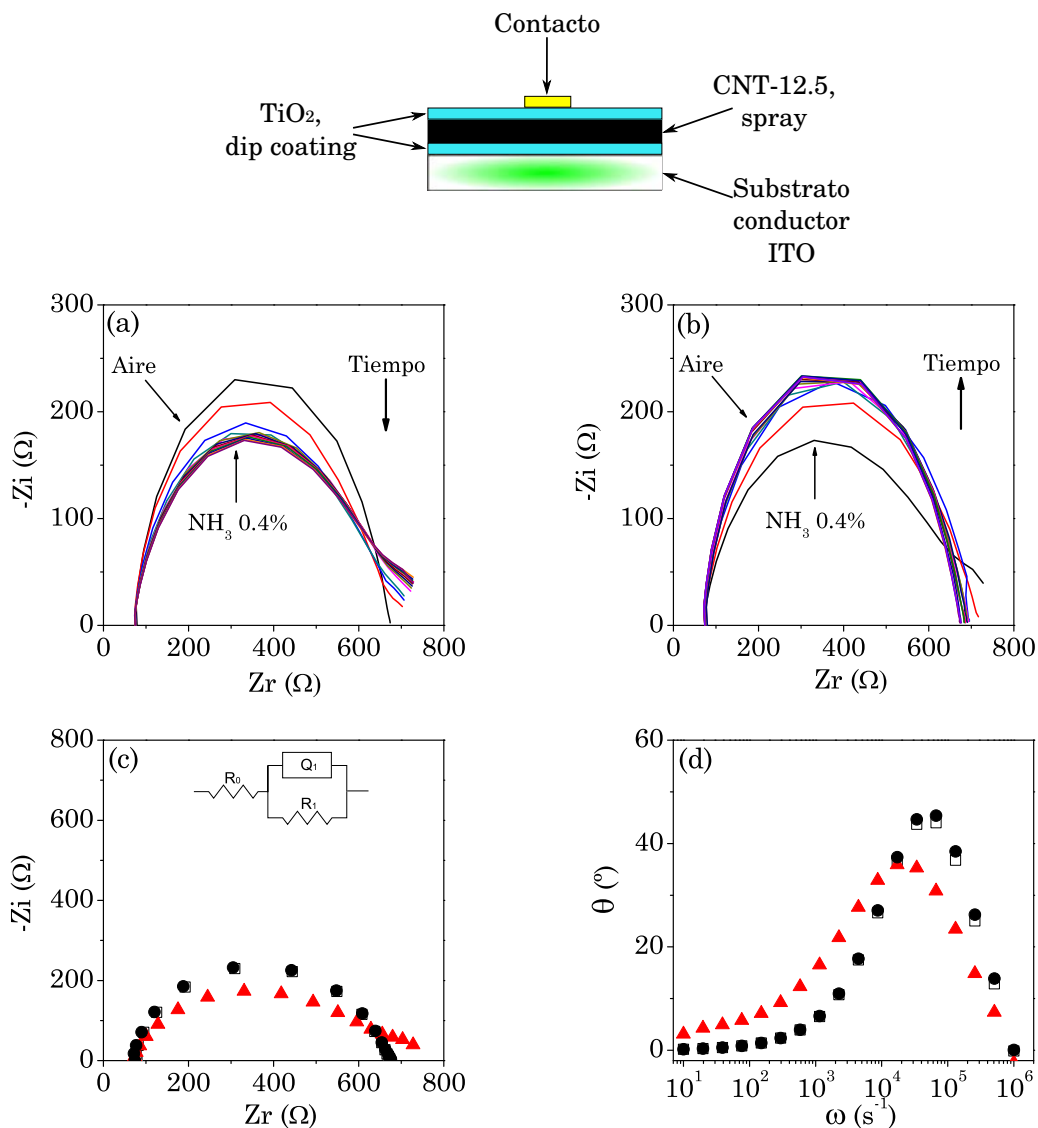
pues las respuestas en aire antes y después del amoniaco coinciden perfectamente, indicando que se trata de un material completamente reversible.

**Tabla 5.21.** Valores de los elementos del circuito equivalente usados para ajustar los datos de EIS de la adsorción de amoniaco en las películas del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{CNT-12.5}/\text{TiO}_2$  con CNT depositados por spray.

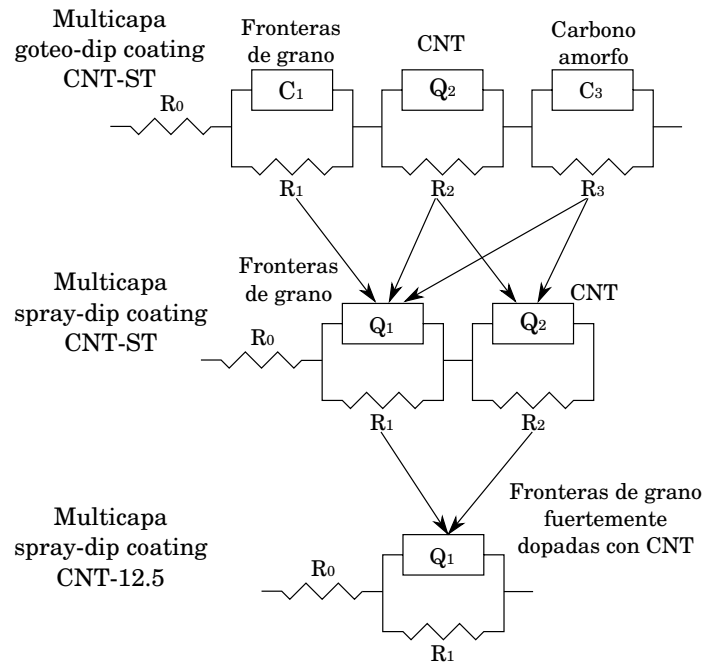
	Aire	$\text{NH}_3$ 0.4 %
$R_0$ ( $\Omega$ )	75	67
$R_1$ ( $\text{k}\Omega$ )	582	617
$Q_1^0$ ( $\mu\text{Ss}^{n_1}$ )	0.066	1.500
$n_1$	0.89	0.70
$C_1$ (nF)	19	75
$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	11	46
$\omega_1$ ( $\text{s}^{-1}$ ) $\times 10^4$	9.0	2.0
$f_1$ (kHz)	14.40	3.44

Es notable que existe una variación en la cantidad de subcircuitos necesarios para el ajuste de los datos experimentales de sistemas que aparentemente contienen lo mismo (sistemas multicapa dip coating-goteo y sistemas multicapa dip coating-spray), por lo tanto, es necesario dar una explicación acerca de esta variación. La Figura 5.47 presenta un diagrama que muestra la simplificación de circuitos conforme se optimizan los procesos de elaboración de los materiales. A partir de un sistema de 3 subcircuitos (sistema multicapa por goteo dip coating con CNT-ST) se pasa a un sistema de 2 subcircuitos en sistemas con CNT depositados por spray en donde a pesar de seguir utilizando CNT-ST no se observa el subcircuito del carbono amorfo. Una explicación podría ser que por efecto de una mejor dispersión, el carbono amorfo cuyo porcentaje en peso es bajo queda integrado tanto en las fronteras de grano como con los CNT. También, por efecto de la mejor dispersión algo de CNT se introduce en las fronteras de grano, modificándolas substancialmente, esto explicaría la conversión de  $C_1 \rightarrow Q_1$ , donde  $Q_1$  indica una distribución de tiempos de relajación. El aumento de  $C_1$  de nanofaradios (típico de  $\text{TiO}_2$ , Tablas 5.12, 5.13, 5.15, 5.16 y 5.17) a microfaradios (típico de CNT, Tablas 5.15, 5.16 y 5.17) también podría tener su origen en este hecho. Con la evolución inducida por la introducción de CNT funcionalizados y depositados por spray se llega a una integración de CNT con  $\text{TiO}_2$  a nivel molecular tal que las fronteras de grano presentan una inversión de conductividad (tipo  $n \rightarrow$  tipo  $p$ ) y en presencia de amoniaco se reduce el valor de  $R_1$ .

Los resultados de las caracterizaciones de los sistemas multicapa con CNT con oxidaciones intermedias (CNT-7.5 y CNT-12.5) se presentan en la Figuras 5.48 y 5.49. La Figura 5.48 muestra la comparación de los tiempos de adsorción y de desorción



**Figura 5.46.** Caracterización por EIS del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{CNT-12.5}/\text{TiO}_2$  con CNT depositados por spray en el sensado de 0.4% de  $\text{NH}_3$ : (a) comportamiento dinámico en la adsorción de  $\text{NH}_3$ , cada medición fue hecha con diferencia de 1 min; (b) comportamiento dinámico en la desorción de  $\text{NH}_3$ ; (c) diagrama de Nyquist isotrópico y circuito equivalente; (d) ángulo de fase vs. frecuencia angular. Código de colores de marcadores, cuadro blanco: medición en aire antes de inyectar  $\text{NH}_3$ ; triángulo rojo: en 0.4% de  $\text{NH}_3$ ; círculo negro: medición en aire después de la exposición al  $\text{NH}_3$ .



**Figura 5.47.** Simplificación de circuitos por la utilización de diferentes técnicas de optimización.

de los sensores capacitores operando como resistores y como capacitores. Analizando primero el comportamiento como resistor, se puede observar que el tiempo de adsorción (cuadro negro) va de 4 a 10 min mientras que los tiempos de desorción (círculo rojo) son más largos y alcanzan valores hasta de 30 min lo que los pone en desventaja con respecto a los sensores optimizados en plataforma resistor (Figura 5.24(b), tiempos de adsorción/desorción de  $\approx 2/\approx 6$  min). En la modalidad de capacitor el comportamiento es un poco más regular pues la mayoría tiene tiempos de adsorción de 3 a 10 min. Uno de los méritos de estos materiales como capacitores radica en su velocidad de desorción pues conforme aumenta la intensidad de la oxidación química los tiempos de desorción tienden a disminuir observándose los tiempos menores ( $\approx 2$  min) en los composites  $\text{TiO}_2/\text{CNT-7.5}/\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{CNT-12.5}/\text{TiO}_2$ . Estos tiempos son menores incluso que los tiempos más cortos de los sensores resistores (Figura 5.24(b)). La magnitud de respuesta y la reversibilidad se presentan en la Figura 5.49. Analizando las propiedades como resistor en la Figura 5.49(a) es notable la magnitud de la respuesta del composito con CNT-ST ( $S \approx 3$ ). Con respecto a la reversibilidad se tienen valores entre 0.8 y 1.0 lo que indica que en general tienen buena reversibilidad. En el modo capacitor (Figura 5.49(b)) es notable la magnitud de la respuesta del composito con CNT-ST que disminuye con CNT-2.5 pero con CNT-7.5 y CNT-12.5 se incrementa hasta valores de  $\approx 20$ , comportamiento análogo parece seguir la reversibilidad.

En la Figura 5.50 se comparan los tiempos de relajación de los procesos determinantes de la respuesta de los sistemas  $\text{TiO}_2/\text{CNT-ST}/\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{CNT-12.5}/\text{TiO}_2$  con los tiempos de materiales elaborados por dip coating y por goteo, se observa en especial que el material  $\text{TiO}_2/\text{CNT-12.5}/\text{TiO}_2$  es muy rápido ( $10^{-5}$  s), incluso es comparable con los materiales elaborados por dip coating y más rápido que los sistemas multicapa elaborados por goteo-dipcoating. Para confirmar la reversibilidad de los materiales, la Figura 5.51 presenta el comportamiento dinámico del parámetro  $Q_1^0$  en el sensado de amoniaco con una concentración de 0.4 % y comprueba que se trata de un material completamente reversible.

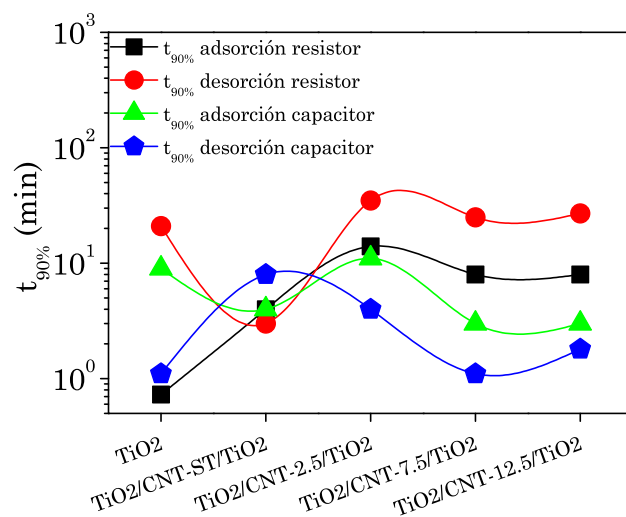
#### 5.3.4.1. Función de transferencia

Se graficó la respuesta del parámetro  $Q_1^0$  para obtener la función de transferencia del sistema  $\text{TiO}_2/\text{CNT-12.5}/\text{TiO}_2$  en función de la concentración de amoniaco (Figura 5.52(a)). El ajuste lineal resultó en la ecuación

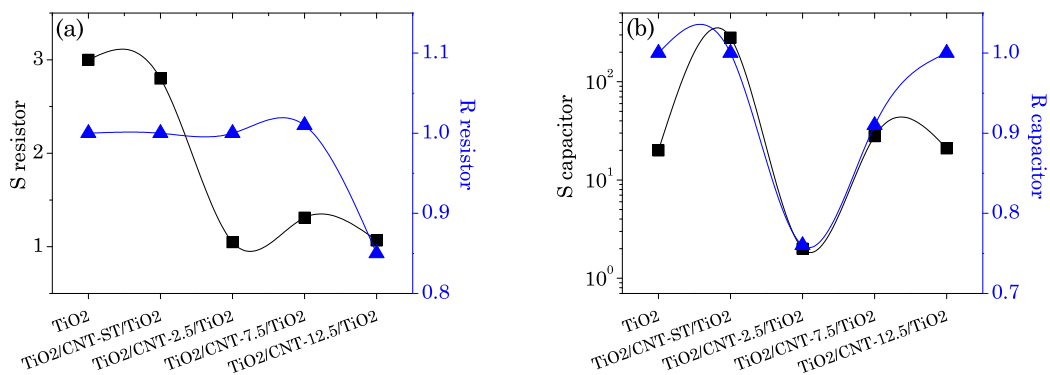
$$Q_1^0[Ss^n] = 4.0 \times 10^{-8} + 2.1 \times 10^{-10} [NH_3] \quad (5.19)$$

con un coeficiente de correlación  $R^2=0.98$ . La Figura 5.52(b) muestra la variación de la relación  $Q_{1,NH_3}^0/Q_{1,aire}^0$  contra la concentración del amoniaco. Se puede obser-

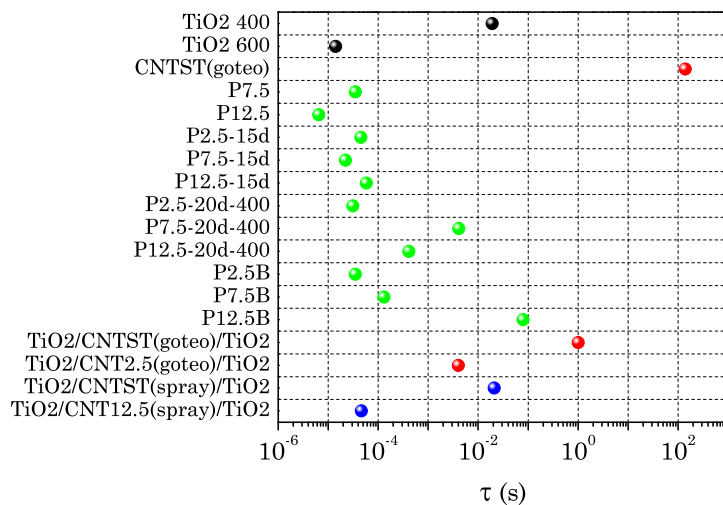




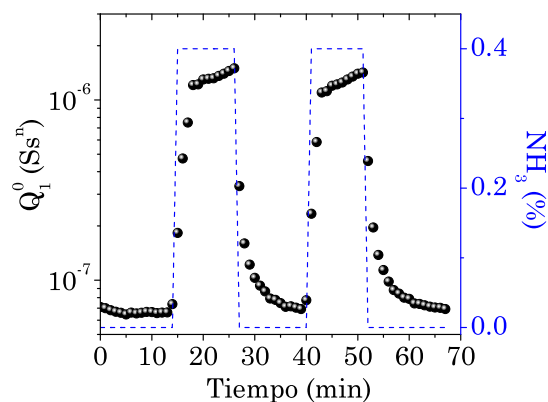
**Figura 5.48.** Comparación de los tiempos de adsorción y de desorción de los sensores capacitores en su modalidad de resistor y de capacitor.



**Figura 5.49.** Comparación de respuestas y reversibilidades de los sensores capacitores en su modalidad de: (a) resistor; (b) capacitor.

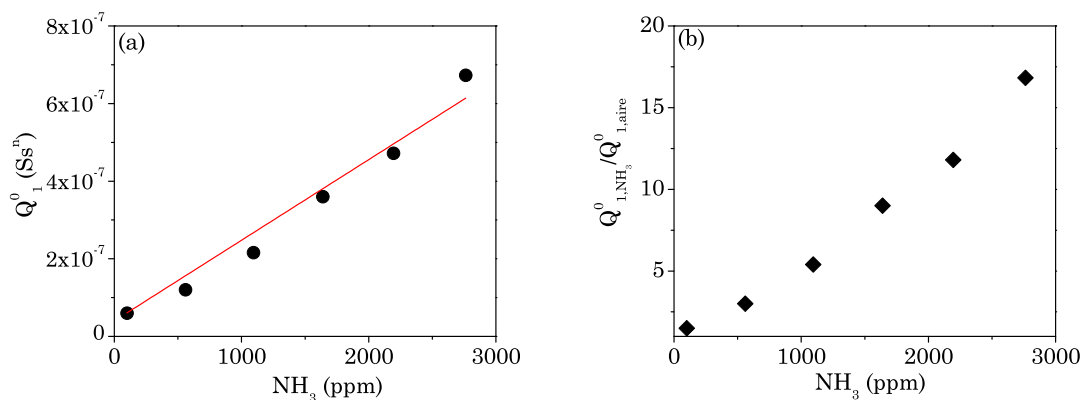


**Figura 5.50.** Comparación de tiempos de relajación de los elementos que determinan la respuesta eléctrica de diferentes materiales.



**Figura 5.51.** Comportamiento dinámico del parámetro  $Q_1^0$  del material compuesto  $\text{TiO}_2/\text{CNT-12.5}/\text{TiO}_2$  en el sensado de amoniaco a una concentración de 0.4%.

var que se alcanzan valores máximos de  $\approx 17$  que al compararlos con los valores de  $\approx 1.16$  para el mismo parámetro de los sensores resistores optimizados representa un incremento de  $\approx 15$  veces. Sin embargo, al comparar ambas plataformas en términos de porcentaje se obtiene un valor de 1600 % para el capacitor y 16 % para el resistor lo cual implica una diferencia de 100 veces entre las sensibilidades de ambas plataformas, por lo tanto, es notable la superioridad en cuanto a sensibilidad de la plataforma capacitor.



**Figura 5.52.** Respuesta del parámetro determinante  $Q_1^0$  en el material  $\text{TiO}_2/\text{CNT-12.5}/\text{TiO}_2$  en el rango de concentración de 100 a 3000 ppm de amoníaco: (a)  $Q_1^0$  vs concentración; (b)  $S$  vs concentración.

En esta sección se ha presentado la investigación a nivel de desarrollo de materiales para obtener sensores basados en composites de  $\text{TiO}_2$  con nanotubos de carbono depositados por spray. Los resultados de caracterización utilizando EIS muestran que los materiales optimizados tienen excelentes características en el sentido de amoníaco principalmente en el modo de capacitor. Algunas de las características de los materiales optimizados son:

- Tiempos de respuesta (adsorción) y recuperación (desorción) cortos.
- Reversibilidad completa.
- Alta sensibilidad.
- Operación a temperatura ambiente.

La comparación con los sensores resistores resulta en que el modo capacitor es mucho más sensible que el modo resistor.

# Capítulo 6

## Conclusiones y perspectivas

### 6.1. Conclusiones

Las conclusiones más relevantes de este trabajo son:

- Se diseñaron sensores de amoníaco basados en compositos y sistemas multicapa de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado y MWCNT.
- Se probó la respuesta al amoníaco de los diferentes diseños de material, utilizando dos plataformas de sensado operando a temperatura ambiente.
- Mediante un conjunto de técnicas teóricas y experimentales fue posible proponer los mecanismos de adsorción del amoníaco en películas de  $\text{TiO}_2$  y se observó que la transferencia de carga entre el amoníaco-titania depende en gran medida de los detalles del ambiente de coordinación de los átomos de Ti. Sitios de titania con deficiencia de oxígeno tenderán a revertir la transferencia de carga que usualmente se observa como la donación de electrones del amoníaco a la titania.
- Se observó que la inclusión de nanotubos de carbono en soluciones sol gel de  $\text{TiO}_2$  produce una gran recombinación de huecos provenientes de los MWCNT en los sitios  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{2+}$  del  $\text{TiO}_2$ , lo que resulta en un desdopado de los MWCNT, que a su vez causa que el material en plataforma resistor pierda el carácter tipo  $p$  de los nanotubos y responda como un sensor tipo  $n$ .
- La optimización de sistemas multicapa para obtener sensores con buenas características requiere de tres capas: nanotubos funcionalizados y películas de  $\text{TiO}_2$  para mejorar la adherencia y evitar la quimisorción del amoníaco. La

oxidación química (funcionalización) de los nanotubos les permite interactuar a nivel molecular con el  $\text{TiO}_2$  vía los grupos oxigenados, de manera que se obtienen materiales con propiedades sinérgicas.

- De la comparación de las dos plataformas se observó que es importante la cristalinidad inducida por el ITO en los diodos Schottky, pues tanto en los sistemas multicapa como en los composites asegura una buena reversibilidad de los sensores. Para esta plataforma, la *incorporación ex-situ* o multicapa de los materiales parece más conveniente que la *incorporación in-situ*, pues en esta última se pueden presentar problemas de respuestas mixtas o desdopado a bajas concentraciones de MWCNT. La magnitud de la respuesta de los capacitores de los diodos Schottky optimizados fue significativamente mayor que la de los sensores resistores.

## 6.2. Perspectivas

Como continuación de este trabajo se sugieren las siguientes líneas de acción:

1. Ensayar estos materiales con otros adsorbatos con sistemas de generación de gases/vapores calibrados y trazables a estándares internacionales.
2. Inducir selectividad por medio de la inclusión de algún tipo de dopantes.
3. Incursionar en el campo de la miniaturización, pues es una de las técnicas que pueden ayudar a la elaboración de arreglos de varios sensores.
4. Implementación de algoritmos de reconocimiento para el procesamiento de las señales provenientes de los arreglos de sensores.
5. Elaboración de sistemas que incluyan arreglos de sensores sensitivos y selectivos, algoritmos de reconocimiento y la electrónica necesaria para resultar en lo que actualmente se conoce como *narices electrónicas* (electronic nose).
6. La miniaturización puede facilitar la elaboración de narices electrónicas portátiles operando como resistores y/o capacitores ó una combinación de estas o más plataformas, pues, actualmente ya existen dispositivos portátiles basados en técnicas de análisis como la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

# Apéndice A

## Cálculo de concentraciones de amoniaco

### A.1. Concentración de amoniaco por evaporación de microvolúmenes

Algoritmo elaborado en Octave para el cálculo de la concentración de  $\text{NH}_3$  en vapor en un recipiente cerrado después de inyectar  $\text{NH}_3$  líquido.

```
%Calculo de concentraciones de amoniaco por evaporacion
%de microvolúmenes

%densidad del amoniaco en g/l
densidad_nh3=898
%peso molecular del amoniaco g/molecular
peso_molecular_nh3=17
%Volumen del matraz de sensado en litros
volumen_matraz=0.24
%microvolumen inyectado en microlitros
volumen_nh3=0:0.5:40
%microvolumen inyectado en litros
volumen_nh3=volumen_nh3/1e6
%constante de los gases ideales en atm.lt/mol.K
R=0.082057
%temperatura de trabajo en kelvin
T=300
%presion de trabajo en atmosferas
P=1
```

```

% se calcula la masa correspondiente al microvolumen inyectado
masa_nh3=densidad_nh3*volumen_nh3
% correcion por porcentaje en peso de la amoniaco
masa_nh3=masa_nh3*0.28
%se calcula el numero de moles correspondiente a esa masa
moles_nh3=masa_nh3/peso_molecular_nh3
%volumen que ocupan los moles de amoniaco al evaporarse en litros
volumen_nh3_vapor=moles_nh3*R*T
%porcentaje de amoniaco evaporado en el matraz
porcentaje_nh3=(volumen_nh3_vapor./(volumen_nh3_vapor+...
+volumen_matraz))*100
plot(volumen_nh3,porcentaje_nh3)

```

## A.2. Concentración de amoniaco en flujo de nitrógeno

Algoritmo elaborado en Octave para el cálculo de la concentración de  $\text{NH}_3$  en un flujo de 150 mL/min de nitrógeno que pasa por un dedo frío con  $\text{NH}_3$  líquido.

```

%calculo de concentraciones de amoniaco en un flujo de nitrogeno
%presion de vapor solucion amoniactal en mm de Hg
presion_vapor_solucion_amoniactal=715
%peso molecular de amoniaco en g/mol
peso_molecular_solucion_amoniactal=17.86
%densidad de la solucion amoniactal en g/ml
densidad_solucion_amoniactal=0.898
%densidad del agua en g/ml
densidad_agua= 1
%peso molecular del agua en g/mol
peso_molecular_agua=18
%presion de vapor del agua a 27°C en mm de Hg
presion_vapor_agua=23.75
%temperatura de trabajo en kelvin
temperatura=300
%volumen de solucion amoniactal en ml
volumen_solucion_amoniactal=0:0.05:10
%volumen de agua en ml
volumen_agua=10-volumen_solucion_amoniactal
%flujo de nitrogeno en ml/min
flujo_nitrogeno=150

```

```
%Se calcula la masa de amoniaco en gramos
%correspondiente al volumen de la solucion amoniaca
masa_solucion_amoniaca=densidad_solucion_amoniaca*...
*volumen_solucion_amoniaca
%se calcula la cantidad de moles de amoniaco
moles_solucion_amoniaca=masa_solucion_amoniaca/...
/peso_molecular_solucion_amoniaca
%se calcula la masa de agua
masa_agua=densidad_agua*volumen_agua
%se calcula el numero de moles de agua
moles_agua=(masa_agua)/peso_molecular_agua
%el numero total de moles es
moles_totales=moles_solucion_amoniaca+moles_agua
%se calculan la fraccion molar de amoniaco
fraccion_molar_solucion_amoniaca=moles_solucion_amoniaca./...
/moles_totales
%se calcula la fraccion molar de agua
fraccion_molar_agua=moles_agua./moles_totales

%se calcula la presion de vapor corregida de cada componente
%se calcula la presion de vapor corregida del amoniaco
presion_vapor_solucion_amoniaca2=fraccion_molar_solucion_amoniaca*...
*presion_vapor_solucion_amoniaca
%se calcula la presion de vapor corregida del agua
presion_vapor_agua2=fraccion_molar_agua*presion_vapor_agua
%se calcula la presion de vapor corregida de la mezcla que
%es la suma de las dos anteriores
presion_vapormezcla=presion_vapor_solucion_amoniaca2+...
+presion_vapor_agua2
%se calcula el peso molecular corregido de la mezcla
%utilizando las fracciones molares
%primero se calcula el del amoniaco
peso_molecular_solucion_amoniaca2=...
=fraccion_molar_solucion_amoniaca*...
*peso_molecular_solucion_amoniaca
%enseguida se calcula el del agua
peso_molecular_agua2=fraccion_molar_agua*...
*peso_molecular_agua
%se calcula el peso molecular corregido de la mezcla
%que es la suma de los dos anteriores
peso_molecularmezcla=peso_molecular_solucion_amoniaca2+...
+peso_molecular_agua2
```



```

%Con la presion de vapor y el peso molecular corregidos se
%procede a calcular la concentracion de amoniaco en el
%flujo de nitrogeno
%primero se calcula el valor del coeficiente de
%transferencia de masa del amoniaco, para esto
%se utiliza el coeficiente conocido del agua
%y utilizando la ecuacion  $k_{nh3}=k_{agua}(\text{peso\_molecular\_h2o} / \text{peso\_molecular\_corregido\_mezcla})^{(1/3)}$ 
%coeficiente de transferencia del agua en cm/s
k_agua=0.83
%se calcula el coeficiente de transferencia del amoniaco
k_solucion_amoniacal=k_agua*((peso_molecular_agua./...
/peso_molecular_mezcla).^(1/3))
%el resultado esta en cm/s se convierte a ft/min
k_solucion_amoniacal=k_solucion_amoniacal*60/30.48
%la presion saturada de la mezcla es la
%presion_vapor_corregida_mezcla
presion_saturada_mezcla=presion_vapor_mezcla
%se calcula la presion saturada del nitrogeno restando
%la presion saturada de la mezcla a la presion atmosferica
presion_saturada_nitrogeno=760-presion_saturada_mezcla
%el flujo de nitrogeno en ml/min se convierte a pies
%cubicos por minuto
flujo_nitrogeno2=flujo_nitrogeno*(1/1000)*(1/3.048)^3
%se calcula el flujo de la mezcla saturada
flujo_mezcla_saturada=flujo_nitrogeno2*...
*(presion_saturada_mezcla./presion_saturada_nitrogeno)

%el area superficial del dedo frio es de aproximadamente
%0.00021 pies cuadrados con lo cual se calcula el nivel
%de saturación del flujo de salida a causa de la mezcla
%amoniaco-agua
%area de dedo frío en pies cuadrados
area_dedo_frio=0.00021
%nivel de saturacion de la mezcla
nivel_saturacion_mezcla=(-((k_solucion_amoniacal*...
*area_dedo_frio)+flujo_nitrogeno2)+sqrt((k_solucion_amoniacal*...
*area_dedo_frio+flujo_nitrogeno2).^2+4*flujo_mezcla_saturada*...
*k_solucion_amoniacal*area_dedo_frio)) /...
/(2*flujo_mezcla_saturada)
%se calcula el flujo de adsorbato por unidad de tiempo en pies
%cubicos por minuto
flujo_adsorbato_portiempo=flujo_mezcla_saturada*...
*nivel_saturacion_mezcla
%resultado en ml/minuto

```

```
flujo_adsorbato_portiempo=flujo_adsorbato_portiempo*...
*(3.048/1)^3*(1000/1)
%con lo cual es posible calcular el porcentaje de amoniaco
%en el flujo de salida
porcentaje_amoniaco=flujo_adsorbato_portiempo./(flujo_nitrogeno+...
+flujo_mezcla_saturada).*100
%Corrección por la presión de vapor del agua, se le resta 0.19587
%que es lo que resulta al utilizar cero ml de sol. amoniacal
porcentaje_amoniaco=porcentaje_amoniaco-0.19587
%plot(volumen_solucion_amoniacal,flujo_mezcla_saturada)
plot(volumen_solucion_amoniacal,nivel_saturacion_mezcla)
%
%xlabel('Sol. amoniacal, liquido (ml)')
%ylabel('Amoniaco, vapor (%)')
%axis([0,10,0,80])
%
```



# Apéndice B

## Publicaciones

- B.1. Sensor response of sol-gel multiwalled carbon nanotubes-TiO<sub>2</sub> composites deposited by screen-printing and dip-coating techniques





## Sensor response of sol–gel multiwalled carbon nanotubes-TiO<sub>2</sub> composites deposited by screen-printing and dip-coating techniques

M. Sánchez, M.E. Rincón\*

Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 34, Temixco 62580, MOR, Mexico

### article info

#### Article history:

Received 26 June 2008  
Received in revised form 21 February 2009  
Accepted 6 April 2009  
Available online 15 April 2009

#### Keywords:

TiO<sub>2</sub>  
Multiwalled carbon nanotubes  
Screen-printing  
Dipping  
Sensors

### abstract

The comparison of two deposition techniques, screen-printing and dip-coating, to cover non-conductive glass substrates with TiO<sub>2</sub>:M multiwall Carbon Nanotubes (MWCNT), and its application as chemical sensors are reported. A sol–gel solution containing Ti–isopropoxide and acid treated MWCNT was either precipitated or kept as a sol by adjusting the pH and surfactant concentration. In the first case, screen-printing and annealing techniques were used to coat the substrates, while in the second case the substrates were dip coated and annealed several times. XRD data show the abundance of oriented rutile and anatase planes in the TiO<sub>2</sub> dip-coated films, when compared to the screen-printed films. For the TiO<sub>2</sub>:MWCNT composites, the presence of carbon induces the growth of rutile in both screen-printed and dip-coated films. Additionally, dip-coated composite films are more crystalline and compact than screen-printed films, showing an average carbon content of 5–7 wt% which is close to the 7 wt% of screen-printed films. Dip-coated composite films show n-type behaviour when sensing ammonia (NH<sub>3</sub>), similar to the one observed for dip-coated TiO<sub>2</sub> but opposite to the p-type behaviour of screen-printed composites. The abundance of Ti<sup>3+</sup> in dip-coating films, and/or differences in the coordination environment around the surface Ti sites, is proposed to be responsible for the differences in p/n conductivity of the composite films.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Titanium dioxide has been used as a building block to develop new nanoarchitectures with advanced properties for achieving high-performance sensing [1–4], improved photocatalytic power [5,6], and superior photovoltaic results [7,8]. Similarly, carbon nanotubes (CNTs) are graphene sheets rolled up to build seamless tubes with nanometric diameters with outstanding electronic, chemical and physical properties, in such a way that the design of carbon hybrid materials with potential applications as efficient molecular sensors has become an active area of research [9–17]. In particular, the activity of TiO<sub>2</sub> loaded CNTs as possible acetone and NH<sub>3</sub> gas sensors at ambient temperature has been reported using screen-printed films obtained from the precipitates of a modified sol–gel bath [16,17]; here the acid treatment of multiwalled carbon nanotubes was found critical to improve the response of these sensors. These composites show superior performance in ammonia sensing than other TiO<sub>2</sub> based materials reported in the literature [18–21].

In the present contribution we carried out the deposition of thinner films by dipping techniques in a titanium dioxide sol–gel bath containing functionalized MWCNT, in an attempt to minimize

costs, and also because we expect the dispersion of the components to be at the molecular level, affecting the electrical and sensing properties of the films.

### 2. Experimental

Sol–gel baths containing roughly 10 wt% functionalized MWCNT were used in the preparation of the films. Functionalization was performed by adding 0.5 g MWCNT to 100 mL acid solution containing 2.5 M HNO<sub>3</sub> and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After boiling the mixture at 100 °C for 6 h, the MWCNT were filtered and washed with plenty deionized water to reach a pH of 7.0. The MWCNT were re-suspended in 3 M HCl solution and refluxed for 5 h at 100 °C, after which they were filtered, washed, dried and storage to prepare TiO<sub>2</sub>:MWCNT composites.

#### 2.1. TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/MWCNT by screen-printing and annealing techniques

Titanium oxide precipitates (2 g) were obtained from a sol–gel bath containing 8 mL of titanium tetraisopropoxide [Ti(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH)<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich 97%, 84 mL of 2-propanol (Sigma-Aldrich 99%), and 8 mL of HCl (J.T. Baker 37 wt%). The mixture was kept under strong stirring for 24 h, forced to precipitate with 3 mL of NH<sub>4</sub>OH (Sigma-Aldrich 28–30%, filtered, and dried at 70 °C for 24 h. To

\* Corresponding author. Tel.: +52 555 6229748; fax: +52 777 3250018.  
E-mail address: [merg@cie.unam.mx](mailto:merg@cie.unam.mx) (M.E. Rincón).

obtain 1 g of TiO<sub>2</sub>-MWCNT composite with 10 wt%MWCNT, 0.1 g of previously functionalized MWCNT were added to 42 mL isopropanol and ultrasonicated for 30 min (Aquasonic 250D, VWR Scientific Products). The MWCNT solution was acidified with 4 mL of concentrated HCl, and 4 mL of titanium isopropoxide were added drop by drop under strong stirring. After 24 h, the solvent was evaporated at 70 °C for another 24 h; this precipitate was labelled TiO<sub>2</sub>/MWCNT. For film deposition, the precipitates were annealed in air at 400 °C for 1 h, after which a small amount (0.5 g) of TiO<sub>2</sub>/MWCNT powder was mixed with 4–6 drops of Triton-X to obtain the screen-printing paste. In the case of TiO<sub>2</sub> powder, 0.5 g were mixed with 10–20 drops of propylene glycol to obtain the paste. Corning glass substrates (1 × 3 ) were thoroughly washed and used as substrates for screen-printed coatings. The films were annealed at 400 °C in air for 1 h to eliminate the organic compounds.

### 2.2. TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-MWCNT by dip-coating and annealing techniques

TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-MWCNT composites thin films were prepared by the sol-gel dip-coating method using compositions similar to the ones described in Section 2.1, except for the lower amount of HCl (0.025 mL) used to facilitate titania deposition. Corning glass substrates were dipped into the solution and withdrawn at a constant rate of 30 mm/min, annealing at 400 °C for 5 min after each dipping-withdrawing process. Notice that composites obtained by the precipitation method and used in screen-printed films are labelled (TiO<sub>2</sub>/MWCNT), while composites deposited from solution by the dip-coating technique are labelled (TiO<sub>2</sub>-MWCNT). The dip-coated films reported here were subjected to 15 dipping-withdrawing-annealing cycles, before being sintered at 400 °C for 30 min as the final step.

### 2.3. Characterization

The optical transmittance and specular reflectance of the films were measured in the wavelength interval of 0.2–1 μm in a Shimadzu UV1601 spectrophotometer using either air (transmittance) or aluminium mirrors (specular reflectance) as reference. The crystalline structure of TiO<sub>2</sub>/MWCNT composites was investigated by X-ray diffraction (XRD) analysis performed using a Rigaku Dmax 2200 equipment with Cu K<sub>α</sub> (λ=0.15405 nm) radiation. Crystallite size was calculated from Debye-Scherrer equation [22], using the most intense peak at 2θ=25°. Thermogravimetry analysis was carried out in a TA Instruments Q500 analyzer in 40 sccm/min oxygen flow from room temperature to 1000 °C with 20 °C/min ramp. Attenuated Transmission Reflectance (ATR) infrared studies were performed with a diamond crystal in the range of 4000–600 cm<sup>-1</sup> by using a Perkin-Elmer Spectrum GX spectrometer. Film thickness was measured by an Alpha Step profilometer (Tencor Instruments). Sensing was performed in a home made system described elsewhere [20,21]; basically, electrical contacts made with silver paint were drawn as parallel lines with 1 cm length and 1 cm separation to obtain a square configuration. A 6487 Keithley multimeter/voltage source unit was used to apply 1–10 V and to monitor changes in film's sheet resistance (R<sub>s</sub>) during exposure to NH<sub>3</sub>. Experiments were conducted under ambient conditions (atmospheric pressure and 27 °C), and at a 1%NH<sub>3</sub> concentration in 150 mL/min nitrogen flow. An experimental trial started with R<sub>s</sub> being measured in air at ambient conditions and then a flow of ammonia containing nitrogen was introduced to the chamber for 5–10 min. After measuring R<sub>s</sub> in the presence of ammonia, the chamber was opened to air to recover the baseline under static conditions to emulate operation under real situations (i.e., most sensing studies flush the sample chamber with the carrier gas before and after sensing to recover

the baseline). A measuring cycle consisted of the time required to monitor the changes in resistance due to ammonia adsorption, and the time required to recover the baseline. There was a few minutes break between cycles, and for a typical run, 5 cycles were run with good reproducibility. To measure the photoresponse of these films at 10 V polarization, a 20 W UV lamp (Model ES20MBLB from Lumiacton, Wavelength: 365 nm) was used, keeping the films in darkness for 5 min, followed by 5 min illumination, and 20 min darkness to reach equilibrium. The spectral response was measured with a 300 W tungsten lamp combined with a monochromator (Spectra Physics: Cornerstone Model 74100), a multimeter (Keithley 236), and a PCL812PG card for irradiance measurement. All measurements were done at ambient conditions.

## 3. Results

### 3.1. Materials characterization

Fig. 1 shows the images of some of the films obtained with both deposition techniques. Coatings fabricated by screen-printing are depicted in Fig. 1(a), while coatings obtained by the dipping technique are shown in Fig. 1(b). It is clear the difference in thickness and reflectivity of the TiO<sub>2</sub> films obtained by the two deposition methods; in general, the screen-printed films are thicker, opaque, and with poor adherence. Table 1 summarizes the thickness and resistivity of the obtained films, and Fig. 2 illustrates the changes in optical transmittance and specular reflectance. In both deposition techniques, the presence of MWCNT decreases the transmittance and specular reflectance notably. Moreover, the specular reflectance of dip-coated TiO<sub>2</sub> films is substantially higher than the one observed in screen-printed TiO<sub>2</sub> films, but is about the

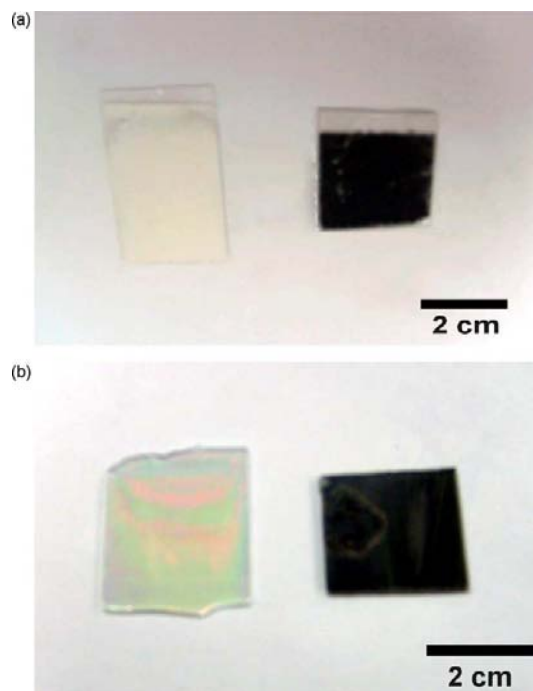


Fig. 1. Photographs of: (a) screen printed TiO<sub>2</sub> films (left) and TiO<sub>2</sub>/MWCNT composites (right); (b) dip-coated TiO<sub>2</sub> films (left) and TiO<sub>2</sub>-MWCNT composites (right).

**Table 1**

Thickness and resistivity of screen printed and dip-coated films measured at atmospheric pressure and 27 °C.

Film	Thickness ( μm)	Resistivity (h cm)
Screen-printed TiO <sub>2</sub>	1.5	$3.0 \times 10^6$
Screen-printed TiO <sub>2</sub> /CNT	2.0	$4.0 \times 10^1$
Dip-coated TiO <sub>2</sub>	0.5	$1.0 \times 10^6$
Dip-coated TiO <sub>2</sub> -CNT	1.6	$1.6 \times 10^4$

same (close to 2 wt%) in TiO<sub>2</sub>/MWCNT and TiO<sub>2</sub>-MWCNT composite films.

Fig. 3 presents the XRD patterns of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>:MWCNT composite films obtained by screen-printing (Fig. 3a) and dip-coating (Fig. 3b). XRD data of MWCNT powders before and after functionalization are also shown to aid to the identification of small changes in the patterns of the composite films; the narrower and more symmetric shape of the MWCNT peak at  $2\theta=26^\circ$  indicates the loss of amorphous carbon after functionalization. XRD patterns of screen-printed TiO<sub>2</sub> films show anatase as the main phase, accompanied by small peaks of rutile and brookite. This TiO<sub>2</sub> pattern is slightly modified when MWCNT are added to the sol-gel bath and fast precipitation is induced through solvent evaporation. Fig. 3(a) shows a reduced intensity in the diffraction of brookite at  $2\theta=33^\circ$  and enhanced intensity in the rutile peak at  $2\theta=27^\circ$ . On the other hand, films obtained by dip-coating show the absence of brookite phase, sharper diffraction peaks, and obvious differences between TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-MWCNT films. By comparing the diffractions at  $2\theta=38^\circ$ ,  $54^\circ$ ,  $63^\circ$  in Fig. 3(b), it is clear the loss of preferential growth in anatase planes, and the induced crystalline growth of rutile phase

in the XRD patterns of TiO<sub>2</sub>-MWCNT films. For screen printed films, crystallite sizes were 8–10 nm, while for dip-coated films they were 25–28 nm.

The degree of MWCNT functionalization and its interaction with TiO<sub>2</sub> can be obtained from the ATR infrared spectra of Fig. 4. Absorption bands corresponding to carbonyl ( $1640$  and  $1660\text{ cm}^{-1}$ ), as well as lower intensity peaks due to sulfonic groups ( $1050$  and  $1170\text{ cm}^{-1}$ ), are observed in the acid treated MWCNT. No new peaks are evident when the functionalized carbon interacts with TiO<sub>2</sub> in the sol-gel bath, though the peak at  $1660\text{ cm}^{-1}$  is slightly shifted to higher numbers ( $1770\text{ cm}^{-1}$ ) and the absorptions at  $1050$  and  $1170\text{ cm}^{-1}$  become broader. The broadening suggests the presence of a new band at  $1163\text{ cm}^{-1}$ , which can be related to the formation of esters or Ti-O-O-C bonds.

### 3.2. Room temperature sensing

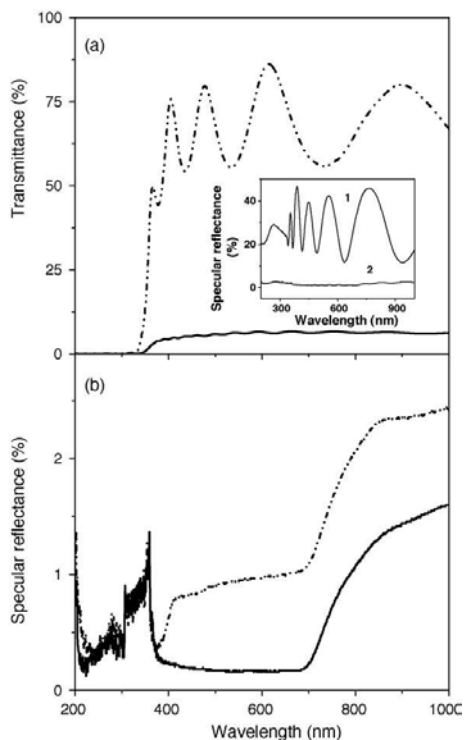
The sensor performance of sol-gel multiwalled carbon nanotubes-titania composites deposited by screen-printing and dip-coating techniques is summarized in Table 2. Sensor response (SR) corresponds to the ratio  $[(R_{\text{NH}_3} - R_{\text{air}})/R_{\text{air}}] \times 100$ , response time ( $t_r$ ) the time required for reaching 90% of the final resistance, and desorption time ( $t_d$ ) the time required to recover the baseline (i.e.,  $R_{\text{air}}$ ). The changes in sheet resistance of TiO<sub>2</sub> films exposed to NH<sub>3</sub> are shown in Fig. 5; comparable values are obtained for TiO<sub>2</sub> screen-printed films (Fig. 5a) and TiO<sub>2</sub> dip-coating films (Fig. 5b) regardless of their different thickness. Both TiO<sub>2</sub> films show a decrease in resistance upon ammonia adsorption, which is typical of n-type semiconducting films in the presence of electron donor molecules. In this figure the concentration of ammonia is represented by the dashed line. The response of MWCNT and composite films is presented in Fig. 6. Carbon nanotubes show an increased resistance upon ammonia adsorption (Fig. 6a) which is typical of p-type semiconductors in the presence of a reducing gas (i.e., holes undergo recombination with the electrons donated by ammonia). Similar behaviour is observed in composites obtained by screen-printing techniques but not on composites obtained by dip-coating, where the resistance decreases upon ammonia adsorption. Additionally,  $R_s$  differences between screen-printed and dip-coated composites (in the order of  $10^4$ ) are surprising and cannot be accounted by thickness differences.

To get additional information about possible factors causing dissimilar sensor response in composite films, the amount of CNT incorporated in the titania matrix was determined by TGA, and both composite report between 5 and 7 wt% carbon content. To rule out the possibility of carbon segregation in dip-coated films (i.e., percolation problems), their photoresponse was taken at room temperature and atmospheric pressure (air). Fig. 7 shows a large decrease (three orders of magnitude) in sheet resistance upon illumination, and similar values between illuminated TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-MWCNT measured in the dark. The longer recovery time observed in TiO<sub>2</sub>-MWCNT films after illumination suggests the abundance of surface states, and agrees with the larger photocurrent ratio  $I_{\text{TiO}_2\text{-MWCNT}}/I_{\text{TiO}_2}$  observed in Fig. 8 at large wavelength (i.e., sensitization by surface states).

**Table 2**

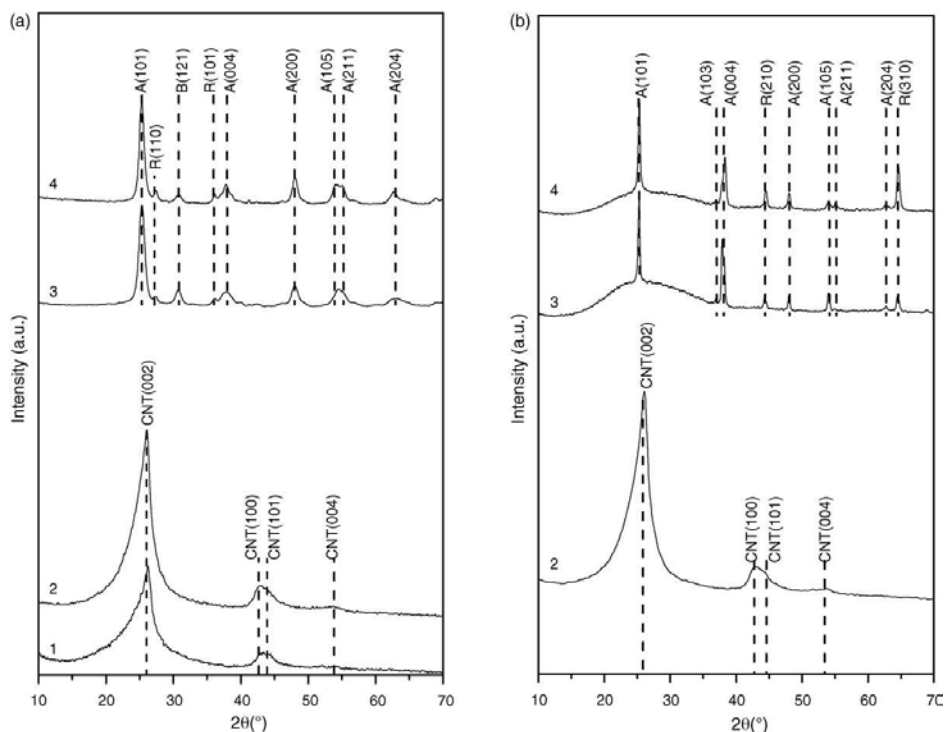
Behaviour-type, sensor response, and times of adsorption/desorption of screen-printed and dip-coated films sensing a flux of 150 mL of N<sub>2</sub> with a charge of 1% NH<sub>3</sub>.

Material	Behavior-type	SR (%)	$t_r$ (min)	$t_d$ (min)
Screen-printed CNT as-prepared	p	6.5	6	∞
Screen-printed TiO <sub>2</sub>	n	97	5	1
Screen-printed TiO <sub>2</sub> /CNT	p	8	2	7
Dip-coated TiO <sub>2</sub>	n	98	12	2
Dip-coated TiO <sub>2</sub> -CNT	n	93	9	2



**Fig. 2.** Optical properties of: (a) dip-coated films, (b) screen-printed films. TiO<sub>2</sub> (broken line), TiO<sub>2</sub>:MWCNT (solid line). Inset: TiO<sub>2</sub> (1), TiO<sub>2</sub>-MWCNT (2).

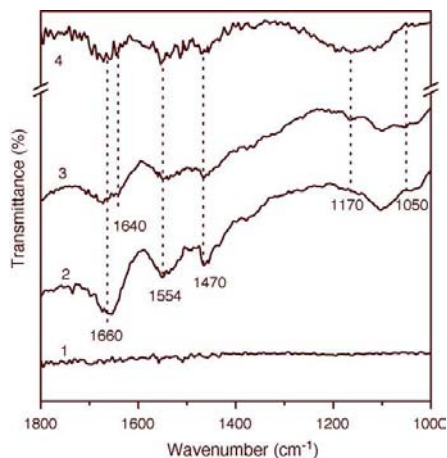




**Fig. 3.** X-ray diffraction of: (a) screen-printed films, (b) dip-coated films. (1) As received MWCNT, (2) acid treated MWCNT, (3)  $\text{TiO}_2$ , (4)  $\text{TiO}_2$ :MWCNT. CNT/Multiwall carbon nanotubes; A, anatase; B, brookite; R, rutile.

#### 4. Discussion

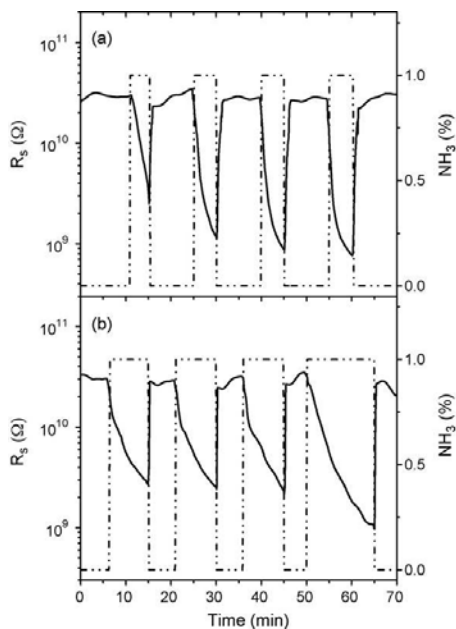
As explained in Section 2, films obtained by dip-coating and screen-printing techniques differ in the volume of HCl used in the sol-gel bath, as well as in the multiple annealing steps of the



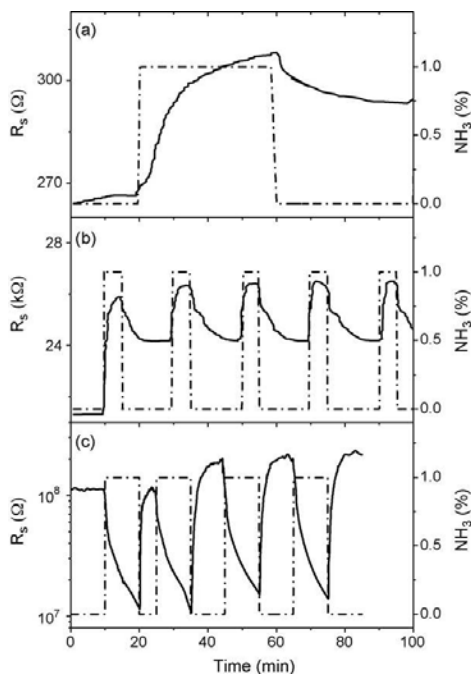
**Fig. 4.** Attenuated transmittance reflectance studies of screen printed powders:  $\text{TiO}_2$  (1), as received MWCNT (2), acid treated MWCNT (3),  $\text{TiO}_2$ /MWCNT (4).

dip-coating method that allow for a more compact and crystalline layer of the dip-coated materials. Dip-coated films show the abundance of rutile phase especially when functionalized MWCNT were present, and could be related to the fast colloidal growth/deposition in high pH baths. These films increase its mass when annealed in oxygen above  $400^\circ\text{C}$ , in clear contrast with screen-printed films. The mass increment suggests further oxidation of  $\text{Ti}^{3+/2+}$  states, in accordance with previous XPS studies of sol-gel  $\text{TiO}_2$  thin films where the abundance of  $\text{Ti}^{3+}$  and  $\text{Ti}^{2+}$  was observed in films annealed below  $600^\circ\text{C}$  [23–25]. The presence of  $\text{Ti}^{3+}$  sites might be related to the longer recovery time of  $\text{TiO}_2$ -MWCNT films after illumination, and to the de-doping of MWCNT in dip-coated composites, given the large tendency of  $\text{Ti}^{3+}$  sites to trap holes. De-doping of MWCNT explains the large difference in resistance between the composites, in view of the fact that a large decrease in resistivity upon illumination (observed in dip-coated  $\text{TiO}_2$ -MWCNT, but not in screen-printed composites) supports a low concentration of majority carriers (observed under dark conditions) rather than a large inter-particle resistance that will also block charge transport of the carriers produce under illumination.

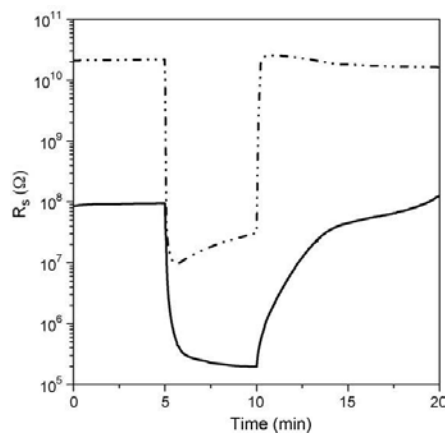
Regarding the sensing mechanism, the type of adsorption (weak or strong) is correlated with the amount of charge transferred, the stability of the species before and after adsorption, and the presence of adsorption/desorption barriers. In the mechanism proposed in Fig. 9, we tried to correlate the differences in microstructure and stoichiometry of the dip-coated and screen-printed composites with their sensing performance. The color and size of titania symbols are representative of the lack (white) or abundance (yellow) of  $\text{Ti}^{3+}$  states and of the crystallite size obtained by XRD; the size of the arrows illustrate the magnitude of charge transfer.



**Fig. 5.** Curves of TiO<sub>2</sub> sheet resistance vs. time: (a) screen-printed films, (b) dip-coated films. Coatings exposed to 150 mL N<sub>2</sub> flow with vol.%NH<sub>3</sub> as indicated by the broken line.

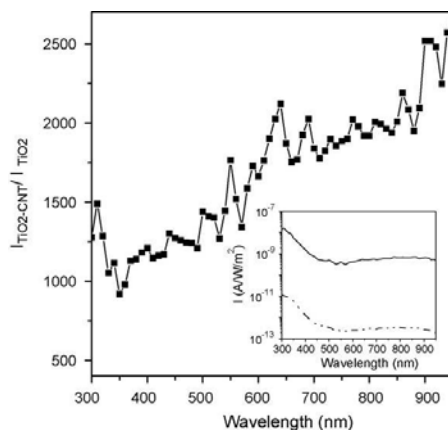


**Fig. 6.** Curves of sheet resistance vs. time: (a) as received MWCNT films, (b) screen printed TiO<sub>2</sub>/MWCNT films, (c) dip-coated TiO<sub>2</sub>-MWCNT films. Coatings exposed to 150 mL N<sub>2</sub> flow with vol.%NH<sub>3</sub> as indicated by the broken line.

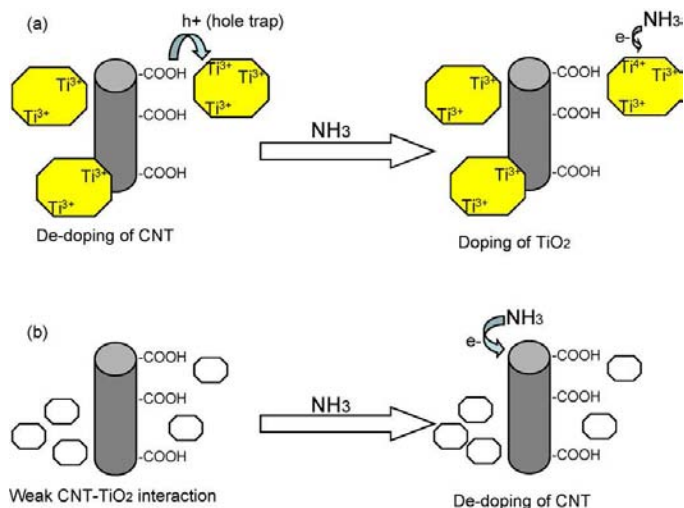


**Fig. 7.** Photoresponse of dip-coated films in UV light: TiO<sub>2</sub> (broken line), TiO<sub>2</sub>-MWCNT (solid line).

For dip-coated composite films, where  $R_s$  decreases upon ammonia adsorption and the recovery time is small, our hypothesis is that the abundance  $Ti^{3+}$  (or MWCNT de-doping) is indicative of the strong interaction between MWCNTs and titania, causing a weak interaction towards  $NH_3$ . Moreover,  $NH_3$  detection takes place mainly through the inter-tube modulation effect (i.e., the presence of an electric field at the interface of MWCNT-TiO<sub>2</sub>-MWCNT particles) with titania acting as a buffer layer to avoid further MWCNTs de-doping. For screen-printed TiO<sub>2</sub>/MWCNT films, the sensing mechanism seems to be determined by the strong interaction of  $NH_3$  with MWCNT given its poor intimate contact with titania particles. Previous theoretical work with acetone adsorption [21], and current experimental and theoretical calculations with titania films annealed at different temperatures, made clear the importance and relevance of the precise details on the coordination environment around the Ti sites. It determines the weak/strong interaction between titania and MWCNT, as well as the reversibility of ammonia adsorption/desorption, and the direction and amount of charge transfer.



**Fig. 8.** Photocurrent ratio of dip-coated TiO<sub>2</sub>-MWCNT films and TiO<sub>2</sub> films as a function of wavelength. The spectral response of TiO<sub>2</sub> (broken line) and TiO<sub>2</sub>-MWCNT (solid line) are shown in the inset.



**Fig. 9.** Schematic of the sensing mechanisms proposed for: (a) dip-coated films (strong interaction between MWCNT and TiO<sub>2</sub>); (b) screen-printed films (weak interaction between CNT and TiO<sub>2</sub>). Gray symbols represent functionalized CNTs. Titania symbols illustrates the lack (white symbols) or abundance (yellow symbols) of Ti<sup>3+</sup> states. The size of titania particles are representative of crystallite size, and the arrow size illustrates the amount of charge transferred.

## 5. Conclusion

The comparison of two deposition techniques, screen-printing and dip-coating, to obtain TiO<sub>2</sub>:MWCNT sensors is reported. A sol-gel solution containing Ti-isopropoxide and acid treated MWCNT was either precipitated or kept as a sol by adjusting the pH and surfactant concentration. In the first case, screen-printing and annealing techniques were used to coat the substrates, while in the second case the substrates were dip-coated and annealed several times to obtain the films. XRD data show the abundance of oriented rutile and anatase planes in dip-coated films, when compared to screen-printed films. Dip-coated composite films show n-type behaviour when sensing ammonia (NH<sub>3</sub>), similar to the one observed for dip-coated TiO<sub>2</sub> but opposite to the p-type behaviour of screen-printed composites. The abundance of Ti<sup>3+</sup> in dip-coating films, and/or differences in the coordination environment around the surface Ti sites, is proposed to be responsible for the differences in p/n conductivity of the composite films, in accordance with previous theoretical results.

## Acknowledgments

Financial support from DGAPA-UNAM (IN111106-3), PUNTA-UNAM, CONACYT-México (49100), are gratefully acknowledged, as well as the fellowship (M. Sánchez) provided by CONACYT-México. We thank R. Morán and M.L. Román for technical assistance and XRD analyses.

## References

- [1] L. Yadav, N.C. Gupta, R. Dwivedi, R.S. Singh, Sensing behaviour and mechanism of titanium dioxide-based MOS hydrogen sensor, *Microelectron. J.* 38 (2007) 1226–1232.
- [2] M.R. Mohammadi, D.J. Fray, M. Ghorbani, Comparison of single and binary oxide sol-gel gas sensors based on titania, *Sol. State Sci.* 10 (2008) 884–893.
- [3] J. Tan, W. Wlodarski, K. Kalantar-Zadeh, Nitrogen dioxide gas sensors based on titanium dioxide thin films deposited on langasite, *Thin Solid films* 515 (2007) 8738–8743.

- [4] A. Teleki, S.E. Pratsinis, K. Kalyanasundaram, P.I. Gouma, Sensing of organic vapors by flame-made TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Sens. Actuators B Chem.* 119 (2006) 683–690.
- [5] K.S. Raja, M. Misra, V.K. Mahajan, T. Gandhi, P. Pillai, S.K. Mohapatra, Photoelectrochemical hydrogen generation using band-gap modified nanotubular titanium oxide in solar light, *J. Power Sources* 161 (2006) 1450–1457.
- [6] Y.F. Su, Y.C. Weng, T.C. Choua, Templateless nanofiber photoelectrode prepared using mild hydrothermal conditions, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2) (2008) K23–K29.
- [7] K. Shankar, G.K. Mor, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, Effect of device geometry on the performance of TiO<sub>2</sub> nanotube array-organic semiconductor double heterojunction solar cells, *J. Non-Cryst. Sol.* 354 (2008) 2767–2771.
- [8] A. Kongkanand, K. Tvrđy, K. Takechi, M. Kuno, P.V. Kamat, Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO<sub>2</sub> architecture, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 4007–4015.
- [9] H.L. Hsu, J.M. Jehng, Y. Sung, L.C. Wang, S.R. Yang, The synthesis, characterization of oxidized multi-walled carbon nanotubes, and application to surface acoustic wave quartz crystal gas sensor, *Mat. Chem. Phys.* 109 (2008) 148–155.
- [10] M.K. Kumar, A.L.M. Reddy, S. Ramaprabhu, Exfoliated single-walled carbon nanotube-based hydrogen sensor, *Sens. Actuators B Chem.* 130 (2008) 653–660.
- [11] S. Sivaramkrishnan, R. Rajamani, C.S. Smith, K.A. McGee, K.R. Mann, N. Yamashita, Carbon nanotube-coated surface acoustic wave sensor for carbon dioxide sensing, *Sens. Actuators B Chem.* 132 (2008) 296–304.
- [12] E.H. Espinosa, R. Ionescu, B. Chambon, G. Bedis, E. Sotter, C. Bittencourt, A. Felten, J.J. Pireaux, X. Correig, E. Llobet, Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing, *Sens. Actuators B Chem.* 127 (2007) 137–142.
- [13] S. Carrara, V. Bavastrello, D. Ricci, E. Stura, C. Nicolini, Improved nanocomposite materials for biosensor applications investigated by electrochemical impedance spectroscopy, *Sens. Actuators B Chem.* 109 (2005) 221–226.
- [14] C. Bittencourt, A. Felten, E.H. Espinosa, R. Ionescu, E. Llobet, X. Correig, J.J. Pireaux, WO<sub>3</sub> films modified with functionalised multi-wall carbon nanotubes: Morphological, compositional and gas response studies, *Sens. Actuators B Chem.* 115 (2006) 33–41.
- [15] H.N. Choi, J.Y. Lee, Y.K. Lyu, W.Y. Lee, Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) electrogenerated chemiluminescence sensor based on carbon nanotube dispersed in sol-gel-derived titania-Nafion composite films, *Anal. Chim. Acta* 565 (2006) 48–55.
- [16] M. Sánchez, R. Guirado, M.E. Rincón, Multiwalled carbon nanotubes embedded in sol-gel derived TiO<sub>2</sub> matrices and their use as room temperature gas sensors, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 18 (2007) 1131–1136.
- [17] R.A. Guirado-Lopez, M. Sanchez, M.E. Rincon, Interaction of acetone molecules with carbon-nanotube supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Possible applications as room temperature molecular sensitive coatings, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 57–65.
- [18] B. Karunagarana, P. Uthirakumara, S.J. Chunga, S. Velumanib, E.K. Suha, TiO<sub>2</sub> thin film gas sensor for monitoring ammonia, *Mater. Char.* 58 (2007) 680–684.

- [19] A.M. Ruiz, X. Illa, R. Díaz, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, Analyses of the ammonia response of integrated gas sensors working in pulsed mode, *Sens. Actuators B Chem.* 118 (2006) 318–322.
- [20] E. Comini, M. Ferroni, V. Guidi, A. Vomiero, P.G. Merli, V. Morandi, M. Sacerdoti, G. Della Mea, G. Sberveglieri, Effects of Ta/Nb-doping on titania-based thin films for gas-sensing, *Sens. Actuators B Chem.* 108 (2005) 21–28.
- [21] Y. Shimizu, T. Okamoto, Y. Takao, M. Egashira, Desorption behavior of ammonia from TiO<sub>2</sub>-based specimens - ammonia sensing mechanism of double-layer sensors with TiO<sub>2</sub>-based catalyst layers, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 155 (2000) 183–191.
- [22] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1978.
- [23] L.-C. Chen, F.-R. Tsai, S.-H. Fang, Y.-C. Ho, Properties of sol-gel SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> electrodes and their photoelectrocatalytic activities under UV and visible light illumination, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1304–1311.
- [24] M. Dhayal, S.D. Sharma, C. Kant, K.K. Saini, S.C. Jain, Role of Ni doping in surface carbon removal and photocatalytic activity of nano-structured TiO<sub>2</sub> film, *Surf. Sci.* 602 (2008) 1149–1154.
- [25] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, Photocatalytic activity of nanometer TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the sol-gel method, *Mater. Chem. Phys.* 69 (2001) 25–29.

## Biographies

**Marina E. Rincón** received her BS in chemical engineering from the West Institute of Technology and Advanced Studies (ITESO), México, in 1983, and her PhD in chemistry (physical chemistry) from the University of California, Santa Barbara, USA, in 1989. Currently, she is a professor at the Energy Research Center and Head of the Department of Solar Materials, in Mexico Autonomous National University (Centro de Investigación en Energía-Universidad Nacional Autónoma de México). Her research interests include electrochemical and photoelectrochemical energy conversion and storage, synthesis and characterization of composites based in inorganic and organic semiconductors, and nanocarbon materials in energy and environmental related applications.

**Marciano Sánchez-Tizapa** received his BS in chemical engineering from the Morelos State University (UAEM), México, in 1998, and his Master in Engineering (Energy) from the Mexico Autonomous National University (UNAM), in 2006. During his BS he was awarded first place on the XIX National Thesis Contest, and Honorific Mention for his Master Thesis. He is currently pursuing his doctorate degree under Prof. Rincón's supervision.



## **B.2. Anomalous Sensor Response of TiO<sub>2</sub> Films: Electrochemical Impedance Spectroscopy and ab Initio Studies**



## Anomalous Sensor Response of TiO<sub>2</sub> Films: Electrochemical Impedance Spectroscopy and *ab Initio* Studies

Marciano Sánchez, Marina E. Rincón,\* and Ricardo A. Guirado-López

Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 34, Temixco 62580, MOR, México; RAGL Instituto de Física “Manuel Sandoval Vallarta”, UASLP, Álvaro Obregón 64, San Luis Potosí, 78000, SLP, México

Received: March 17, 2009; Revised Manuscript Received: November 11, 2009

In this paper, we report the elaboration of TiO<sub>2</sub> thin films (~0.25 μm) from sol–gel solutions by dip-coating and annealing techniques as well as the annealing temperature-dependent response of these films when sensing ammonia. Electrochemical impedance spectroscopy studies revealed that films annealed at 400 °C show an anomalous p-type behavior manifested by an increase in resistance and capacitance upon ammonia adsorption, an electron donor molecule, while a typical n-type behavior is found in films annealed at 600 °C where the decrease in resistance is in accord with the ammonia present. To understand the possible physical origin of the measured data, we perform *ab initio* pseudopotential density functional theory (DFT) calculations to analyze the energetics, structural properties, and electronic behavior of NH<sub>3</sub> molecules adsorbed on small-model Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ( $x = 4, y = 6–8$ ) clusters. We also use the nudged elastic band (NEB) method to analyze possible reaction pathways and transition states that could be present in the here-considered Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> + NH<sub>3</sub> systems. We found that dissociative NH<sub>3</sub> adsorption leads to a reversed Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> → adsorbate direction for the charge transfer, which is a fact that is expected to increase the resistance in electron-conducting systems, as observed in our TiO<sub>2</sub> samples annealed at 400 °C. The energy barriers that need to be overcome to achieve the here-predicted dissociation reaction strongly depend on the local atomic environment around the adsorption site being particularly reduced when poorly coordinated Ti sites are present in the clusters.

### Introduction

Titanium dioxide is a metallic oxide with several environmental and energy related applications such as heterogeneous catalysis, gas sensors, and solar cells. As a sensor, TiO<sub>2</sub> has been used to monitor organic vapors<sup>1,2</sup> as well as oxidant and reducing gases.<sup>3–6</sup> Major problems with TiO<sub>2</sub> are its cross-sensitivity and high resistivity (10<sup>6</sup> Ω cm) that require high temperatures (300–500 °C) for sensing. Some novel strategies to overcome these problems are the use of high surface area nanometric TiO<sub>2</sub> and the introduction of transition metals to induce selectivity and to avoid grain growth.<sup>7–10</sup>

Mixed rutile/anatase phases have proved to be beneficial in photocatalytic application, but in previous work, we found little influence of the various crystalline phases of TiO<sub>2</sub> (i.e., mixed or pure phases) on ammonia sensing with the coordination environment around the surface Ti sites being more important.<sup>11,12</sup> TiO<sub>2</sub> usually shows n-type behavior (i.e., electron conductivity) manifested by a decrease in resistance when exposed to electron donor reducing gases and by an increase in resistance upon adsorption of electron-withdrawing oxidants. This well-known sensitivity has made the resistor-sensing platform the preferred one. Resistor-like sensors respond to the changes on bulk properties (Fermi level) caused by the adsorbed molecules, while Schottky sensors respond to the modulation of the film/electrode junction properties, and sensors based on thin films transistors usually show a combination of both mechanisms.<sup>13</sup>

To study the details of the adsorbant–adsorbate interaction, not many works report the use of spectroscopy techniques to discriminate among the various physicochemical events taking

place.<sup>14–16</sup> In the present contribution, the changes in impedance of TiO<sub>2</sub> films upon ammonia adsorption were followed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and surprisingly, the film's conductivity shows a dependence on the film's annealing temperature, which was not observed in the resistor platform. Our experimental studies reveal that TiO<sub>2</sub> films annealed at 400 °C show an anomalous p-type behavior manifested by an increase in resistance and capacitance upon ammonia adsorption, while typical n-type behavior is found in films annealed at 600 °C where the decrease in resistance is in accord with the ammonia present.

To shed some light, at a molecular level, into the physical origin of the here-reported anomalous transport properties, the experimental results will be compared with *ab initio* pseudopotential density functional theory (DFT) calculations addressing the NH<sub>3</sub> adsorption on small Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ( $x = 4, y = 6–8$ ) clusters. Even if the theoretical results will not be strictly comparable with the ones found in the synthesized TiO<sub>2</sub> surfaces, we hope that these model systems will capture the main physics of ammonia molecules adsorbed on complex titanium dioxide nanostructures.

The most important issue that needs to be addressed is if there are some well-defined details of the local geometrical and chemical environment that could be at the origin of the anomalous measured data. As is well-known, direct experimental determination of the surface structure remains extremely challenging and, as a consequence, we will analyze the adsorption of the NH<sub>3</sub> molecule on various Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> clusters with different sizes and chemical compositions. In addition, we will study also some surface reactions that could lead to dissociated molecular configurations. We will thus determine the atomic structure of adsorbed ammonia in various precursors (NH<sub>3</sub>) and dissociated

\* To whom correspondence should be addressed. Tel: +52-55-56229752. Fax: +52-55-56229742, E-mail: merg@cie.unam.mx.



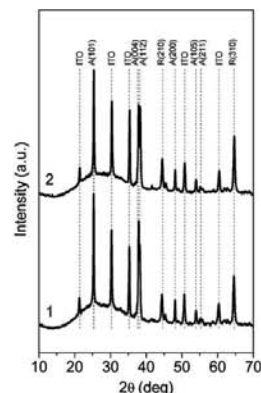
(NH<sub>3</sub> + H) states. The reaction pathways as well as the barriers for the elementary steps will be obtained by using the nudged elastic band (NEB) method,<sup>17</sup> which is an efficient technique for finding the minimum energy path between reactants and products. The relatively small size of our model cluster systems will ensure that the calculations for the reaction pathways will remain computationally tractable. In all cases, we will analyze the magnitude and direction of the charge transfer between the interacting species by performing a Lowdin population analysis.<sup>18</sup>

### Experimental Section

**TiO<sub>2</sub> Film Elaboration and Characterization.** TiO<sub>2</sub> thin films were elaborated by dip-coating/annealing cycles using a sol-gel solution containing 0.025 mL HCl (JT-Baker), 8 mL titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich), and 92 mL 2-propanol (Sigma-Aldrich). The solution (pH = 6) was aged for 2 days at room temperature (27 °C). Films were deposited on ITO substrates (indium tin oxide, Delta Technologies Limited, R<sub>s</sub> = 13–15 Ω) at 40 mm/min dipping and withdrawing speed. Drying was carried out at 400 °C in air for 5 min. After 15 immersions, the films were annealed in air for 1 h at either 400 or 600 °C.

Film crystallinity was determined by X-ray diffraction studies (Rigaku Dmax 2200 diffractometer with Cu Kα radiation) using the Bragg–Brentano configuration in the 2θ range from 10° to 70°. Chemical composition analysis was carried out with Jade-Midi software, and the determination of crystallite size was carried out by the Debye–Scherrer equation.<sup>19</sup> Film surface topography and phase images were obtained by atomic force microscopy (AFM) using a Nanosurf Easyscan 2 AFM unit (Nanosurf AG, Switzerland) in tapping mode combined with contrast phase mode at 200–300 mV free amplitude and 50–80% set point. Image digital processing was done with Gwyddion GNU General Public License software (Czech Metrology Institute). Film thickness was measured with an Alpha Step profilometer (Tencor Instruments) before impedance measurements were carried out with a Solartron SI 1267 potentiostat working with a Solartron SI 1260 frequency response analyzer. Impedance data were analyzed with Zview (Scribner Associates Inc.) and Zsimpwin (Princeton Applied Research) software fitting the experimental curves by complex nonlinear least-squares (CNLS) method to obtain the best equivalent circuits. A two-electrode sandwich cell consisting of an ITO substrate–TiO<sub>2</sub> film (working electrode) and a silver electrode painted onto the TiO<sub>2</sub> surface (counter electrode) was used for impedance measurements carried out in the frequency range from 10 mHz to 10<sup>7</sup> Hz. The two-electrode configuration was introduced in a closed vessel, where the first measurement was performed under air, the second measurement was taken 5 min after introducing 1 vol % NH<sub>3</sub> concentration in 150 mL/min nitrogen flow, and the subsequent readings corresponded to 4 vol % NH<sub>3</sub> taken with 5 min intervals.

**Theoretical Calculations.** The energetics, structural properties, and electronic behavior of NH<sub>3</sub> molecules adsorbed on small Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (x = 4, y = 6–8) clusters, as well as the minimum energy paths between reactants and products, were obtained within the DFT approach using the ultrasoft pseudopotential approximation for the electron–ion interaction and a plane-wave basis set for the wave functions as implemented in the PWscf code.<sup>20</sup> In all our structural optimization calculations, the cutoff energy for the plane-wave expansion was 340 eV. Values larger than the previous one have been found to lead to very small variations in the interatomic distances and bonding angles of



**Figure 1.** XRD patterns of dip-coated TiO<sub>2</sub> thin films annealed in air for 1 h at 400 °C (1) and 600 °C (2). ITO, indium tin oxide; A, anatase; R, rutile.

the here-considered NH<sub>3</sub> + titanium dioxide nanostructures A cubic supercell with a side dimension of 25 Å was employed in the calculations, which assures a negligible interaction between the images in our supercell approach and the gamma point for the Brillouin zone integration. In all cases, we used the Perdew–Wang gradient-corrected functional,<sup>21</sup> and we performed both constrained and fully unconstrained structural optimizations using the conjugate gradient method. The convergence in energy was set as 1 meV, and the structural optimization was performed until a value of less than 1 meV/Å was achieved for the remaining forces for each atom.

To determine the minimum energy paths (in a static approximation) as well as the transient states, we applied the NEB method.<sup>17</sup> The NEB method is a chain-of-states method where a set of images between the initial and final states must be created to achieve a smooth curve. In all our calculations, we have always used at least seven images to determine the energy profile, which have been found to be enough to clearly reveal the different stages of the partial dissociation reaction of the adsorbed NH<sub>3</sub> group on the Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> clusters. The determination of the minimum energy paths was found to be in some cases more sensitive to the cutoff energy value of the plane-wave expansion. Consequently, for this type of calculation, the cutoff was increased to 408 eV in order to obtain in general negligible variations in the shape of the energy profiles. Finally, the relevant energy barriers between well-defined reactants and products were obtained by calculating the energy difference of the initial position and the saddle point of each one of the energy profiles.

### Results

**XRD, AFM, and EIS.** Figure 1 presents the XRD pattern of dip-coating TiO<sub>2</sub> thin films (~250 nm thickness) annealed at 400 and 600 °C. Two phases are evident (anatase and rutile) as well as the preferential growth of the (101) crystalline planes in anatase and the (310) crystalline planes in rutile. The incipient transformation of anatase into rutile can be inferred from the minor enrichment of the rutile phase at 600 °C. For both annealing temperatures, the calculated crystallite size computed by the Debye–Scherrer equation was in the range of 30–35 nm for anatase and was 20 nm for rutile, but from AFM measurements (Figure 2), it is clear that at 600 °C there is an

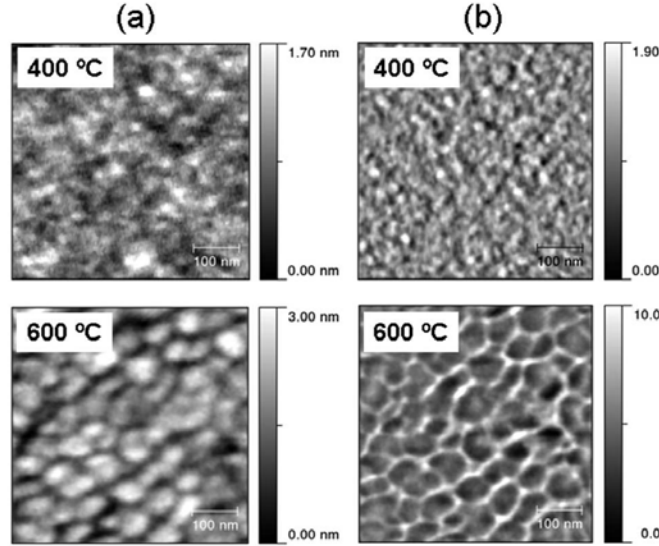


Figure 2. AFM images of dip-coated TiO<sub>2</sub> thin films annealed in air for 1 h at 400 and 600 °C. (a) Film topography. (b) Phase diagrams.

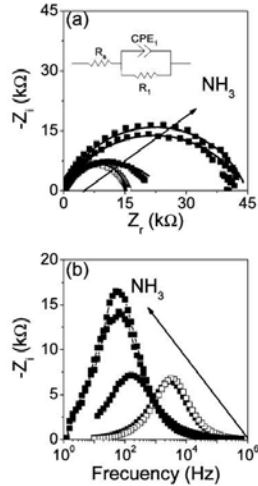


Figure 3. Electrochemical impedance spectroscopy of TiO<sub>2</sub> thin films air-annealed at 400 °C and exposed to air (empty squares) and to a range of ammonia concentrations (solid squares): (a) Nyquist plot and equivalent circuit; (b) imaginary impedance vs frequency plots. The arrow indicates the direction of increasing ammonia concentration. Experimental curve (squares), fitted curve (continuous line).

enlargement in particle size caused by a higher degree of sintering (i.e., for films annealed at 600 °C, the mean grain size was 44 nm vs the 26 nm value obtained for films annealed at 400 °C).

Figure 3 shows the electrochemical impedance spectroscopy results of TiO<sub>2</sub> films annealed a 400 °C. Here, as the ammonia concentration or exposure time increases, the overall impedance of the two-electrode cell increases in contrast with the decrease observed in the resistor platform (results not shown). Fitting the EIS curves with an equivalent circuit consisting of a resistor

TABLE 1: Values of Equivalent Circuit Elements Used To Fit the EIS Data during Ammonia Adsorption on TiO<sub>2</sub> Thin Films Annealed at 400 °C and Relaxation Times and Sensitivity Values

	air	NH <sub>3</sub> 1%	NH <sub>3</sub> 4% 5 min	NH <sub>3</sub> 4% 10 min	NH <sub>3</sub> 4% 15 min
$R_s$ ( $\Omega$ )	16	19	22	43	61
$R_1$ (k $\Omega$ )	15	15	24	44	45
$Q_1^0$ (nSs <sup>n1</sup> )	5	7	550	390	230
$n_1$	0.95	0.93	0.65	0.70	0.78
$C_1$ (nF)	3.1	3.3	54	69	64
$\tau_1$ (ms)	0.05	0.05	1.3	3.0	2.9
$S$ (%)		0.1	56	188	190

$R_s$  in series with a Randle loop [i.e., a constant phase element ( $Q_1$ ) in parallel to a resistor  $R_1$ ] let us quantify the evolution of these circuit elements with respect to ammonia exposure.  $Q$  usually refers to an imperfect capacitor and its impedance is given by the relation<sup>22</sup>

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q^0(j\omega)^n} \quad (1)$$

where  $\omega$  is the angular frequency and  $n$  varies between 0.5 and 1. True capacitance values were computed from the relation<sup>23</sup>

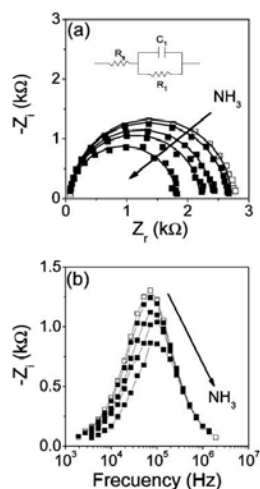
$$C = \frac{(Q^0 \times R)^{(1/n)}}{R} \quad (2)$$

Relaxation times ( $\tau$ ) and sensitivities ( $S$ ) were calculated using the following relations:

$$\tau = RC \quad (3)$$

$$S = \frac{[(R_s + R_1)_{\text{ammonia}} - (R_s + R_1)_{\text{air}}]}{(R_s + R_1)_{\text{air}}} \times 100 \quad (4)$$

From Table 1, we can see that all the important variables ( $C_1$ ,  $\tau_1$ ,  $S$ , and  $R_1$ ) increase as time and ammonia concentration do.  $R_s$  (circuit element in the order of  $\Omega$ ) has been related to the sum of wire resistance and titania's bulk resistance, while



**Figure 4.** Electrochemical impedance spectroscopy of TiO<sub>2</sub> thin films air-annealed at 600 °C and exposed to air (empty squares) and to a range of ammonia concentrations (solid squares): (a) Nyquist plot and equivalent circuit; (b) imaginary impedance vs frequency plots. The arrow indicates the direction of increasing ammonia concentration. Experimental curve (squares), fitted curve (continuous line).

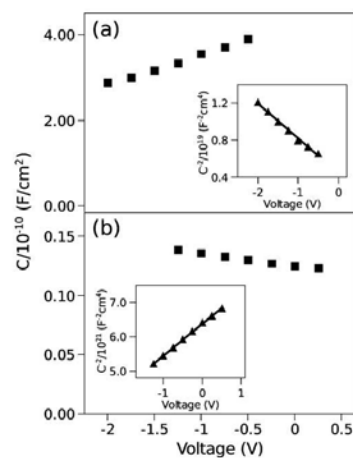
**TABLE 2: Values of Equivalent Circuit Elements Used To Fit the EIS Data during Ammonia Adsorption on TiO<sub>2</sub> Thin Films Annealed at 600 °C and Relaxation Times and Sensitivity Values**

	air	NH <sub>3</sub> 1%	NH <sub>3</sub> 4% 5 min	NH <sub>3</sub> 4% 10 min	NH <sub>3</sub> 4% 15 min
$R_s$ (Ω)	77	69	68	69	67
$R_1$ (kΩ)	2.6	2.5	2.3	2.1	1.7
$C_1$ (nF)	0.88	0.87	0.87	0.87	0.89
$\tau_1$ (μs)	2.3	2.2	2.0	1.8	1.5
$S$ (%)		-4	-13	-20	-33

the increase in  $R_1$  (circuit element in the order of kΩ) refers to the changes occurring because of modulation of the barrier height at the electrode/film junction or at any other relevant junction. Figure 3b shows a maximum in  $Z''$  (complex impedance) which becomes larger and shifts to lower frequencies as the ammonia concentration increases resulting in larger relaxation times in the order of milliseconds (see Table 1).

EIS data during ammonia adsorption onto TiO<sub>2</sub> films annealed at 600 °C are shown in Figure 4 and are summarized in Table 2. Although the profile of the curves is similar to the ones presented in Figure 3, notice that as the ammonia concentration increases the impedance of the two-electrode cell decreases. The equivalent circuit used to fit the response of these films is similar to the one used to fit the responses in Figure 3 except for the fact that  $n = 1$ , converting the constant phase element  $Q$  into a perfect capacitor  $C$ . Figure 4b also shows a maximum in  $Z''$ , but it remains nearly constant in height and frequency upon exposure to ammonia in clear contrast with Figure 3b. The results in Table 2 show a decrease in  $R_1$  as ammonia concentration increases and relaxation times are in the order of microseconds.

Several questions come to mind when comparing the values of Table 1 and Table 2. Films annealed at 600 °C have  $R_1$  and  $C_1$  sensibly lower than the values obtained from films annealed at 400 °C. The brickwork model used to interpret the EIS data



**Figure 5.** Capacitance versus potential curves of TiO<sub>2</sub> films annealed at (a) 400 °C and (b) 600 °C. Corresponding Mott–Schottky plots are shown as insets.

in metal oxide sensors<sup>24</sup> has a series of subcircuits made up by a resistor in parallel with a capacitor (i.e., Randles loop), which are related to the sensor response of grain bulks ( $\sim 10^{-12}$  F), grain boundaries ( $10^{-11}$ – $10^{-8}$  F), and reaction at the film/electrode interface ( $10^{-7}$ – $10^{-5}$  F). Our observed range of capacitance values suggests a relevant role of grain boundaries.<sup>25</sup> Negatively charged oxygen ions are usually adsorbed at TiO<sub>2</sub> grain boundaries and can be removed by ammonia molecules resulting in a decrease of barrier height, an increase in capacitance, and a decrease in resistivity. This mechanism explains the behavior observed in films annealed at 600 °C but does not explain the increase in resistivity of films annealed at 400 °C. Given that XRD data does not show major changes in the crystal structure of the annealed films and that AFM images suggest a lower connectivity among the particles annealed at 400 °C (i.e., higher density of grain boundaries resulting in larger surface functionality), the differences in sensor response could be related to the abundance of hydroxyl groups or Ti<sup>3+</sup> sites expected in films annealed at lower temperatures.

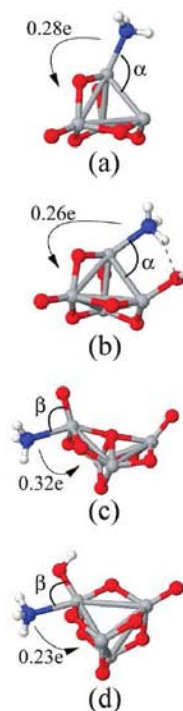
It is possible that at 400 °C the film is not completely oxidized giving a surface rich in low coordinated Ti atoms which will favor a charge transfer from the metal oxide to ammonia. Differences on the equivalent circuits describing the annealed films seem to agree with this hypothesis, since a nonideal capacitor is required for describing the sensor response of TiO<sub>2</sub> films annealed at 400 °C. Nonideality indicates a larger contribution of other physical and chemical processes such as film roughness, surface states, and diffusion of reactive chemical species. Moreover, the difference in relaxation times from milliseconds (TiO<sub>2</sub>-400 °C) to microseconds (TiO<sub>2</sub>-600 °C) suggests a more complex adsorption path in the 400 °C annealed film.

To further corroborate the anomalous response of TiO<sub>2</sub> films annealed at 400 °C, new samples were prepared and their capacitances were measured as a function of potential (Figure 5). For both annealing temperatures, the sample  $C$ – $V$  profiles indicate a weak dependence of the film capacitance on the potential applied (i.e., ill-defined electric fields or nearly flat band condition) which is characteristic of nanostructured films. Even so, there is a distinct change in slope for each annealing

temperature; for TiO<sub>2</sub>-400 °C, the capacitance increases as the potential becomes more positive, while for TiO<sub>2</sub>-600 °C, it decreases. Mott–Schottky (MS) plots<sup>29</sup> were included as insets in Figure 5 just to illustrate the changes observed. The negative slope of the MS plot in Figure 5a is characteristic of p-type junctions, while the positive slope in Figure 5b is characteristic of n-type materials. No attempt was made to obtain flat band potentials or doping levels from the MS model given its limited applicability in the absence of well-defined electric fields.

It is important to concede that in addition to changes in junction properties caused by annealing, the anomalous sensing behavior could also indicate a change in TiO<sub>2</sub> Fermi level (N-doping) caused by ammonia adsorption. However, to our knowledge, all reported N-doping by ammonia requires high temperature, potential bias, or aggressive chemical media,<sup>26–28</sup> which contrast with the mild conditions used during our adsorption experiments. More importantly, N-doped TiO<sub>2</sub> shows a decrease in band gap originated by the mixing of N (2p) states with O (2p) states but comparable photoelectrochemical/ photocatalytic response with undoped TiO<sub>2</sub><sup>26–28</sup> (i.e., both are n-type materials that under illumination behave like photoanodes). It is interesting that we do not observe any anomalous sensing behavior in the resistor platform, which suggests that bulk properties are not involved and that instead the specific environment around the junctions is what is important.

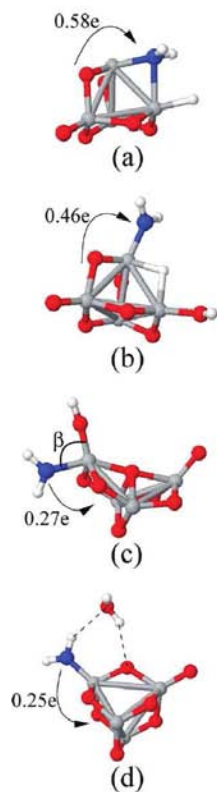
**Ab Initio Studies.** To have a better understanding of the mechanisms responsible for the resistance variations observed in our TiO<sub>2</sub> samples, we present now ab initio pseudopotential DFT calculations addressing the NH<sub>3</sub> adsorption on small model Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ( $x = 4, y = 6–8$ ) clusters. In Figure 6, we show first the lowest energy atomic arrays for a single NH<sub>3</sub> molecule adsorbed in various Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> clusters with different sizes and chemical compositions. In this set of calculations, the atomic positions corresponding to the Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> cluster will remain always fixed. From Figure 6a–d, we found that the ammonia species (1) is always attached in a molecular form, (2) adsorbs in an on-top configuration over a Ti atom of the structures, and (3) is characterized by having N–Ti bond lengths that vary in the range of 2.25–2.44 Å with the largest one being obtained for the structure shown in Figure 6d where the ammonia molecule is found to be coadsorbed with an hydroxyl group on the same Ti site. Actually, we obtain that the existence of different neighboring coadsorbed species strongly influences the orientation of the NH<sub>3</sub> molecule on the surface. In particular, OH groups are found to strongly attract the ammonia species. This is clearly seen when comparing the low-energy structures shown in Figure 6c and 6d where, in the former, the O<sub>oxy</sub>–Ti–N angle (marked as beta in the figure) is equal to 91° while, in the latter, a close proximity between the coadsorbed species is found since an O<sub>hyd</sub>–Ti–N angle of ~74° is obtained. This is also the case when comparing Figure 6a and 6b where, in the latter, an appreciable reorientation of the ammonia molecule (defined by the alpha angle) toward the hydroxyl species is also found leading to the formation of a hydrogen bond (marked with a dashed line) between the two coadsorbed molecules (~2.1 Å). In all cases [Figure 6a–d], the adsorption of the NH<sub>3</sub> group is characterized by an ammonia → Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> direction for the charge transfer, and the amount of transferred charge strongly depends on the precise details of the local chemical and geometrical environment around the adsorption site. Clearly, this direction for the charge transfer is expected to decrease the resistance in materials showing n-type conductivity (electron-conducting systems) and is in line with our experimental data obtained in our synthesized TiO<sub>2</sub> films annealed at 600 °C.



**Figure 6.** Lowest energy atomic arrays for a single NH<sub>3</sub> molecule adsorbed in various Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> clusters ( $x = 4, y = 6–8$ ) with different sizes and chemical composition. (a) Ti<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + NH<sub>3</sub>, (b) (Ti<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)OH + NH<sub>3</sub>, (c) Ti<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + NH<sub>3</sub>, and (d) (Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)OH + NH<sub>3</sub>.

In Figure 7, we analyze the structure of some dissociated atomic configurations of NH<sub>3</sub> species adsorbed on our Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> clusters by assuming a single dehydrogenation reaction. The low energy atomic configurations shown in Figure 7a–d were obtained from the optimized atomic structures shown in Figure 6a–d but in which a well-defined stripped H atom was allowed to be initially (1) adsorbed onto a neighboring Ti atom (in on-top [Figure 7a] and on-bridge configurations [Figure 7b]), (2) attached to a neighboring oxygen atom to form an OH group [Figure 7c], and (3) adsorbed on a neighboring OH group to try to induce the formation of a water molecule on the surface (Figure 7d). From Figure 7, we notice that in all cases, after the dehydrogenation reaction, the NH<sub>2</sub> fragments remain adsorbed in the Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> clusters with considerably reduced N–Ti bond lengths that now vary in the range of 1.87–2.26 Å. With respect to the intermolecular interactions, we observe from Figure 7c that (in contrast to Figure 6d) less attractive interactions between an NH<sub>2</sub> group and the hydroxyl species are found since an O<sub>hyd</sub>–Ti–N angle (marked as beta in the figure) of 90° is obtained.

With respect to the stripped H atom, we see from Figure 7a and 7b that it can be chemisorbed on a Ti site in both on-top and on-bridge configurations with H–Ti bond lengths of 1.74 Å in Figure 7a as well as of 1.81 and 1.74 Å in Figure 7b. Most interestingly, we notice from Figure 7d that when a N–H bond breaks and the dissociated hydrogen adsorbs on a neighboring OH group, the formation of a water molecule is obtained which is found to be unstable and which desorbs from

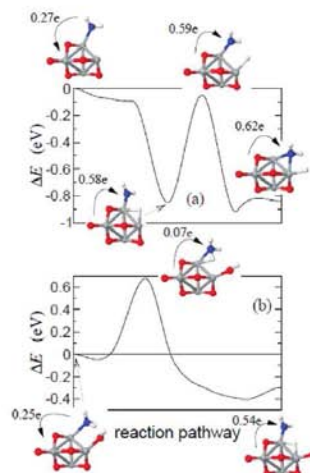


**Figure 7.** Low energy atomic configurations of some dissociated atomic configurations of  $\text{NH}_3$  species adsorbed on the various  $\text{Ti}_4\text{O}_y$  ( $x = 4$ ,  $y = 6-8$ ) clusters shown in Figure 6 assuming a single dehydrogenation reaction. (a)  $\text{Ti}_4\text{O}_6 + (\text{NH}_2 + \text{H})$ , (b)  $(\text{Ti}_4\text{O}_6)\text{OH} + (\text{NH}_2 + \text{H})$ , (c)  $(\text{Ti}_4\text{O}_7)\text{OH} + (\text{NH}_2)$ , and (d)  $\text{Ti}_4\text{O}_7 + (\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O})$ .

the surface of the  $\text{Ti}_4\text{O}_y$  cluster. However, we see that after being detached from the structure, it remains trapped near the remaining  $\text{NH}_2$  group in a physisorbed state by means of well-defined O–H bonds (marked with dashed lines) having lengths of 2.35 and 2.18 Å.

In Figure 7, some of the low energy dissociated atomic configurations are characterized by having a reverse  $\text{Ti}_4\text{O}_y \rightarrow (\text{NH}_2 + \text{H})$  direction for the charge transfer. This is the case of the configurations shown in Figure 7a and 7b where, in contrast with our previous results, 0.58 and 0.46 electrons are transferred, respectively, from the  $\text{Ti}_4\text{O}_y$  clusters to the chemisorbed  $\text{NH}_2$  and H species. Clearly, this direction for the charge transfer, which occurs when the dissociation of the ammonia molecule is present on the surface, will increase the resistivity of materials characterized by n-type conductivity as is the case in our measurements performed on  $\text{TiO}_2$  samples annealed at 400 °C. In contrast, H stripping and subsequent adsorption on neighboring oxygen or hydroxyl groups, as shown in Figure 7c and 7d, lead to the expected adsorbate  $\rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_y$  behavior in which  $\sim 0.26$  electrons are transferred in both cases, which is in good agreement with our theoretical data shown in Figure 6.

Concerning the relative stability between the molecular and dissociated atomic arrays shown in Figures 6 and 7, the



**Figure 8.** Reaction energy paths connecting the locally stable atomic configurations of Figure 6 (a, b) with Figure 7 (a, b) and assuming fully relaxed precursor and final atomic configurations.

dehydrogenated configuration of Figure 7a is more stable than the molecularly adsorbed phase shown in Figure 6a by  $\sim 0.6$  eV. Second, Figures 6b and 7b are found to be very close in energy although the dissociated structure is found to be less stable by 0.1 eV. Finally, when comparing Figures 6c and 7c, as well as Figures 6d and 7d, we find that the dissociated configurations are less stable by 0.4 and 0.8 eV, respectively. We expect, thus, that the ammonia molecule will be in its dehydrogenated state (see Figure 7a) on the surface of  $\text{Ti}_4\text{O}_y$  clusters with poorly coordinated Ti sites, a local atomic environment that could be present in our samples annealed at 400 °C and that has been characterized by an anomalous behavior for the charge transfer between the adsorbed species and the cluster structures.

After the determination of several low energy atomic configurations in both molecular (Figure 6) and dissociated (Figure 7) states, we calculated the reaction paths as well as the energy barriers which link the locally stable atomic configurations shown in the previous figures. In general, the results of fixed and fully relaxed systems (shown in the Supplementary Information and in Figure 8, respectively) indicate that the paths which describe the dehydrogenation reaction onto neighboring Ti sites possess lower reaction barriers when compared to those in which hydroxyl or water formation occurs in the surface of our considered structures. We found that well-defined geometrical and chemical details of the titanium dioxide structures will promote or hinder the dissociation of ammonia species by substantially changing the activation barriers, and interestingly, in the cases where the reverse  $\text{Ti}_4\text{O}_y \rightarrow (\text{NH}_2 + \text{H})$  direction for the charge transfer is obtained, we notice (as seen in Figure 8) that it occurs as soon as the stripped H atom is bonded to the underlying Ti atom.

Since notable atomic relaxations in our  $\text{Ti}_4\text{O}_y$  cluster structures are expected to occur upon ammonia adsorption, Figure 8 shows the results of calculations in which we fully relaxed all the atoms of our  $\text{Ti}_4\text{O}_y + \text{NH}_3$  systems. As representative examples, Figure 8 (a, b) shows the reaction energy paths linking Figure 6 (a, b) with Figure 7 (a, b), respectively, but now including fully relaxed precursors and final atomic configurations. In Figure 8a, the

most important feature is the relatively small energy barrier that was found in our unrelaxed calculation ( $\sim 0.35$  eV, see Figure 1 of the Supporting Information) as it is now completely removed by the reconstruction of the cluster atoms. Consequently, once the NH<sub>3</sub> molecule is chemisorbed on the surface of the cluster, it will move spontaneously (with no barrier) to the atomic configuration in which the stripped hydrogen atom is attached in an on-bridge configuration (see the inset of Figure 8a) and for which a reverse Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  $\rightarrow$  (NH<sub>3</sub> + H) direction for the charge transfer ( $\sim 0.58$ e) is also obtained. Finally, from Figure 8b, we found that, after the full relaxation of the system, the reaction energy path is still characterized by a single-step process and that the height of the energy barrier is almost the same as the unrelaxed system at about 0.7 eV. Interestingly, in this case, and in contrast to the relative stability obtained from Figures 6b and 7b, we notice that the final dehydrogenated configuration has become now clearly the most stable adsorbed phase (by  $\sim 0.35$  eV) confirming the here-reported trend in which ammonia molecules prefer to be dissociated in the presence of poorly coordinated Ti sites around the adsorption site. This finding is also in agreement with the reports of N-doped titania,<sup>26</sup> where XPS data confirms that all incorporated nitrogen is substitutional on the oxygen site (i.e., nitrogen is filling oxygen vacancies in poorly coordinated Ti-sites).

### Conclusion

Thin films of TiO<sub>2</sub> were elaborated by dip-coating process in sol-gel solutions, were annealed in air at 400 and 600 °C, and were used as ammonia Schottky sensors monitored by electrochemical impedance spectroscopy. In contrast to the sensing behavior of films annealed at 600 °C, an anomalous increase in resistance and capacitance was observed in TiO<sub>2</sub> films annealed at 400 °C and could be related to the abundance of hydroxyl groups or Ti<sup>3+</sup> sites expected in films annealed at lower temperatures. Our ab initio studies showed that the precise geometrical and chemical details of the local atomic environment around the adsorption site determine the magnitude and direction of the charge transfer as well as the nondissociation or dissociation of NH<sub>3</sub> species on the oxide surface. We demonstrated that the energy barriers that need to be overcome to achieve a single dehydrogenation of the NH<sub>3</sub> species are considerably reduced when the reaction takes place on poorly coordinated Ti sites located around the adsorption site. As a consequence, the differences in equivalent circuits and relaxation times can be attributed to the different structure and chemical composition of the TiO<sub>2</sub> surface induced by the different thermal treatments.

**Acknowledgment.** Financial support from DGAPA-UNAM (IN104309), PUNTA-UNAM, CONACYT-México (49100, 45982, and 50650), and PROMEP-México are gratefully acknowledged as well as the fellowship (M. Sánchez) provided

by CONACYT-México. We thank M. Miranda, R. Morán, and M. L. Román for technical assistance and XRD analyses.

**Supporting Information Available:** Details of the reaction energy paths of unrelaxed systems (i.e., keeping the atomic position of Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> clusters fixed) is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

### References and Notes

- (1) Skubal, L. R.; Meshkov, N. K.; Vogt, M. C. *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *148*, 103.
- (2) Taurino, A. M.; Capone, S.; Boschetti, A.; Toccolli, T.; Verucchi, R.; Pallaoro, A.; Siciliano, P.; Iannota, S. *Sens. Actuators, B* **2004**, *100*, 177.
- (3) Savage, N. O.; Akbar, S. A.; Dutta, P. K. *Sens. Actuators, B* **2001**, *72*, 239.
- (4) Devi, G. S.; Hyodo, T.; Shimizu, Y.; Egashira, M. *Sens. Actuators, B* **2002**, *87*, 122.
- (5) Varghese, O. K.; Gong, D.; Paulose, M.; Ong, K. G.; Grimes, C. A. *Sens. Actuators, B* **2003**, *93*, 338.
- (6) Mor, G. K.; Carvalho, M. A.; Varghese, O. K.; Pishko, M. V.; Grimes, C. A. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 628.
- (7) Ruiz, A.; Arbiol, J.; Cirera, A.; Cornet, A.; Morante, J. R. *Mater. Sci. Eng., C* **2002**, *19*, 105.
- (8) Ruiz, A. M.; Sakai, G.; Cornet, A.; Shimanoe, K.; Morante, J. R.; Yamazoe, N. *Sens. Actuators, B* **2003**, *93*, 509.
- (9) Ruiz, A.; Cornet, A.; Morante, J. R. *Thin Solid Films* **2004**, *100*, 256.
- (10) Islam, M. R.; Kumazawa, N.; Takeuchi, M. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *142*, 262.
- (11) Sánchez, M.; Guirado-López, R. A.; Rincón, M. E. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2007**, *18*, 1131.
- (12) Guirado-López, R. A.; Sánchez, M.; Rincón, M. E. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 57.
- (13) Yamada, T. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 83106.
- (14) Yu, M.-J.; Yang, D.-H.; Lee, S.-W.; Kunitake, T.; Hayashi, K.; Toyok, K. *Sens. Actuators, B* **2007**, *123*, 259.
- (15) Salgado, J. R.; Djurado, E.; Fabry, P. J. *Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 2477.
- (16) Carrara, S.; Bavastrello, V.; Ricci, D.; Stura, E.; Nicolini, C. *Sens. Actuators, B* **2005**, *109*, 221.
- (17) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901.
- (18) Lowdin, P. O. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 365.
- (19) Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*; Addison-Wesley Publishing Company Inc: Reading, MA, 1978; p 262.
- (20) Baroni, S.; Dal Corso, A.; de Gironcoli, S.; *Quantum Espresso*, 2007; <http://www.pwscf.org/>.
- (21) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13249.
- (22) Lai, W.; Hailiw, S. M. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 2979.
- (23) Orazem, M. E.; Shukla, P.; Membrino, M. A. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2027.
- (24) Ruiz-Morales, J. C.; Marrero-López, D.; Irvine, J. T. S.; Nuñez, P. *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 1299.
- (25) Wierzbicka, M.; Pasierb, P.; Rekas, M. *Physica B* **2007**, *387*, 302.
- (26) Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Shankar, K.; Grimes, C. A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 2011.
- (27) Vitiello, R. P.; Macak, J. M.; Ghicov, A.; Tsuchiya, H.; Dick, L. F. P.; Schmuki, P. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 544.
- (28) Han, F.; Kambala, V. S. R.; Srinivasan, M.; Rajarathnam, D.; Naidu, R. *Appl. Catal., A* **2009**, *359*, 25.
- (29) Orazem, M. E.; Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*; John Wiley & Sons Inc.: Hoboken, NJ, 2008; p 228.

JP9024014



# Referencias

- [1] Micro Nano Technology Network. *MNT Gas Sensor Roadmap*. MNT Network, London, UK, 2006.
- [2] P. Warren. *Hazardous Gases and Fumes*. Butterworth-Heinemann, Rochester, UK, 1997.
- [3] I.J. Mathiak, W. Benz, I.V.D. Saar, I.M.V. Doeselaar. Hydrocarbon desulfurization extends fuel cell life. *Hydrocarbon Process. Int. Ed.*, 86:107–110, 2006.
- [4] T. Weh, M. Fleischer, H. Meixner. Optimization of physical filtering for selective high temperature H<sub>2</sub> sensors. *Sens. and Actuators B*, 68:146–150, 2000.
- [5] F. Cosandey, G. Skandan, A. Singhal. Materials and processing issues in nanostructured semiconductor gas sensors. <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0010/Cosandey/>, 2000.
- [6] N. Barsan, U Weimar. Conduction model of metal oxide gas sensors. *J. Electroceram.*, 68:146–150, 2001.
- [7] N. Barsan, U. Weimar. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors, the example of CO sensing with SnO<sub>2</sub> sensors in the presence of humidity. *J. Phys. Condens. Matter.*, 15:R813–R839, 2003.
- [8] N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar. Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sens. Actuators B*, 121:18–35, 2007.
- [9] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan, Z.L. Wang. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts. *Appl. Phys. Lett.*, 81:1869–1871, 2002.
- [10] I. Simon, N. Barsan, M. Bauer, U. Weimar. Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor. *Sens. Actuators B*, 81:1–26, 2001.
- [11] P.T Moseley. Solid state gas sensors. *Meas. Sci. Technol.*, 8:223–237, 1997.
- [12] A.M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K.Shimano, J.R. Morante, N. Yamazoe. Cr-doped TiO<sub>2</sub> gas sensor for exhaust NO<sub>2</sub> monitoring. *Sens. Actuators B*, 93:509–518, 2003.
- [13] A.M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K.Shimano, J.R. Morante, N. Yamazoe. Microstructure control of thermally stable TiO<sub>2</sub> obtained by hydrothermal process for gas sensors. *Sens. Actuators B*, 103:312–317, 2004.
- [14] A.M. Ruiz, X. Illa, R. Díaz, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante. Analyses of the ammonia response of integrated gas sensors working in pulsed mode. *Sens. Actuators B*, 118:318–322, 2006.
- [15] M.C Carotta, M. Ferroni, D. Gnani, V.Guidi, M. Merli, G. Martinelli, M.C. Casale, M. Notaro. Nanostructured pure and Nb-doped TiO<sub>2</sub> as thick film gas sensors for environmental monitoring. *Sens. Actuators B*, 21:310–317, 1999.
- [16] M.C. Carotta, V. Guidi, C. Malagu, B. Vendemiati, A. Zanni, G. Martinelli, M. Scerdoti, S. Licoccia, M.L.D Vona, E.Traversa. Vanadium and tantalum-doped titanium oxide (TiTaV): a novel material for gas sensing. *Sens. Actuators B*, 108:89–96, 2005.



- [17] Y. Shimizu, T. Okamoto, Y. Takao, M. Egashira. Desorption behavior of ammonia from TiO<sub>2</sub>-based specimens - ammonia sensing mechanism of double-layer sensors with TiO<sub>2</sub>-based catalyst layers. *J. Catal. A: Chem.*, 155:183–191, 2000.
- [18] M. Frietsch, F. Zudock, J. Goschnick, M. Bruns. CuO catalytic membrane as selectivity trimmer for metal oxide gas sensors. *Sens. Actuators B*, 65:379–381, 2000.
- [19] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, C.L. Lin. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Appl. Phys. Lett.*, 84:33654–3656, 2004.
- [20] G. Sberveglieri, W. Hellmich, G. Muller. Silicon hotplates for metal oxide gas sensor elements. *Microsyst. Technol.*, 3:183–190, 1997.
- [21] G. Sberveglieri, E. Comini, G. Faglia, M.Z. Atashbar. Titanium dioxide thin films prepared for alcohol micro-sensor applications. *Sens. Actuators B*, 66:139–141, 2000.
- [22] A. Rothschild, F. Edelman, Y. Komem, F. Cosandey. Sensing behavior of TiO<sub>2</sub> thin films exposed to air at low temperatures. *Sens. Actuators B*, 67:282–289, 2000.
- [23] A. Rothschild, Y. Komem. The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors. *J. Appl. Phys.*, 95:6374–6380, 2004.
- [24] H. Meixner, U. Lampe. Metal oxide sensors. *Sens. Actuators B*, 33:198–202, 1996.
- [25] M. Fleischer, S. Kornely, T. Weh, J. Frank, H. Meixner. Selective gas detection with high-temperature operated metal oxides using catalytic filters. *Sens. Actuators B*, 69:205–210, 2000.
- [26] Y.K. Fang, S.B. Hwang, C.Y. Lin, C.C. Lee. Trench Pd/Si metal-oxide-semiconductor Schottky barrier diode for a high sensitivity hydrogen gas sensor. *Appl. Phys. Lett.*, 57:2686–2688, 1990.
- [27] B.B. Rao. Zinc oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour. *Matter. Chem. Phys.*, 64:62–65, 2000.
- [28] S. Capone, A. Forleo, L. Francioso R. Rella, P. Siciliano, J. Spadavecchia, D. S. Presicce, A. M. Taurino. Solid state gas sensors: state of the art and future activities. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 5:1335–1348, 2003.
- [29] R.L. Vander Wal, G.M. Berger, M.J. Kulis, G.W. Hunter, J.C. Xu, L. Evans. Synthesis methods, microscopy characterization and device integration of nanoscale metal oxide semiconductors for gas sensing. *Sensors*, 9:7866–7902, 2009.
- [30] E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, A. Vomiero, G. Sberveglieri. Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors. *Prog. Mater. Sci.*, 54:1–67, 2009.
- [31] S. Zhang, C. Xie, H. Li, Z. Bai, X. Xia, D. Zheng. A reaction model of metal oxide gas sensors and a recognition method by pattern matching. *Sens. Actuators B*, 135:552–559, 2009.
- [32] K. Sahner, M. Kaspar, R. Moos. Assessment of the novel aerosol deposition method for room temperature preparation of metal oxide gas sensor films. *Sens. Actuators B*, 139:394–399, 2009.
- [33] A. Lombardi, M. Grassi, P. Malcovati, S. Capone, L. Francioso, P. Siciliano, A. Baschiroto. A CMOS integrated interface circuit for metal-oxide gas sensors. *Sens. Actuators B*, 142:82–89, 2009.
- [34] N. Han, P. Deng, J. Chen, L. Chai, H. Gao, Y. Chen. Electrophoretic deposition of metal oxide films aimed for gas sensors application: The role of anodic aluminum oxide (AAO)/Al composite structure. *Sens. Actuators B*, in press.

- [35] O. Landau, A. Rothschild, E. Zussman. Processing-microstructure-properties correlation of ultrasensitive gas sensors produced by electrospinning. *Chem. Mater.*, 21:9–11, 2009.
- [36] R. Artzi-Gerlitz, K.D. Benkstein, D.L. Lahr, J.L. Hertz, C.B. Montgomery, J.E. Bonevich, S. Semancik, M.J. Tarlov. Fabrication and gas sensing performance of parallel assemblies of metal oxide nanotubes supported by porous aluminum oxide membranes. *Sens. Actuators B*, 136:257–264, 2009.
- [37] A.S. Zuruzi, A. Kolmakov, N.C. MacDonald, M. Moskovits. Highly sensitive gas sensor based on integrated titania nanosponge arrays. *Appl. Phys. Lett.*, 88:(102904–1)–(102904–3), 2006.
- [38] N.O. Savage, S.A. Akbar, P.K. Dutta. Titanium dioxide based high temperature carbon monoxide selective sensor. *Sens. Actuators B*, 72:239–248, 2001.
- [39] N. Savage, B. Chwieroth, A. Ginwalla, B.R. Patton, S.A. Akbar, P.K. Dutta. Composite n–p semiconducting titanium oxides as gas sensors. *Sens. Actuators B*, 79:17–27, 2001.
- [40] A.M. Taurino, S. Capone, A. Boschetti, T. Toccoli, R. Verucchi, A. Pallaoro, P. Siciliano, S. Iannotta. Titanium dioxide thin films prepared by seeded supersonic beams for gas sensing applications. *Sens. Actuators B*, 100:177–184, 2004.
- [41] L.D. Birkefeld, A.M. Azad, S.A. Akbar. Carbon monoxide and hydrogen detection by anatase modification of titanium dioxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75:2964–2968, 1992.
- [42] V. Guidi, M.C. Carotta, M. Ferroni, G. Martinelli, L. Paglialonga, E. Comini, G. Sberveglieri. Preparation of nanosized titania thick and thin films as gas-sensors. *Sens. Actuators B*, 57:197–200, 1999.
- [43] N. Bonini, M.C. Carotta, A. Chiorino, V. Guidi, C. Malagú, G. Martinelli, L. Paglialonga, M. Sacerdoti. Doping of a nanostructured titania thick film: structural and electrical investigations. *Sens. Actuators B*, 568:274–280, 2000.
- [44] Y. Li, W. Wlodarsky, K. Galatsis, S.H. Moslih, J. Cole, S. Russo, N. Rockelmann. Gas sensing properties of p-type semiconducting Cr-doped TiO<sub>2</sub> thin films. *Sens. Actuators B*, 83:160–163, 2002.
- [45] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.*, 48:53–29, 2003.
- [46] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglieri. TiO<sub>2</sub> thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications. *Sens. Actuators B*, 68:189–196, 2000.
- [47] O. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, C.A. Grimes. Hydrogen sensing using titania nanotubes. *Sens. Actuators B*, 93:338–344, 2003.
- [48] M. Mabrook, P. Hawkins. A rapidly-responding sensor for benzene, methanol and ethanol vapours based on films of titanium dioxide dispersed in a polymer operating at room temperature. *Sens. Actuators B*, 75:197–202, 2001.
- [49] K. Zakrzewska. Gas sensing mechanism of TiO<sub>2</sub>-based thin films. *Vacuum*, 74:335–338, 2004.
- [50] L. Francioso, D.S. Presicce, A.M. Taurino, R. Rella, P. Siciliano, A. Ficarella. Automotive application of sol-gel TiO<sub>2</sub> thin film-based sensor for lambda measurement. *Sens. Actuators B*, 95:66–72, 2003.
- [51] J. Tan, W. Wlodarski, K. Kalantar-Zadeh. Nitrogen dioxide gas sensors based on titanium dioxide thin films deposited on langasite. *Thin Solid films*, 515:8738–8743, 2007.
- [52] B. Karunakaran, P. Uthirakumar, S.J. Chung, S. Velumani, E.K. Suh. TiO<sub>2</sub> thin film gas sensor for monitoring ammonia. *Mater. Charact.*, 58:680–684, 2007.
- [53] Z. Seeley, Y.J. Choi, S. Bose. Citrate–nitrate synthesis of nano-structured titanium dioxide ceramics for gas sensors. *Sens. Actuators B*, 140:98–103, 2009.

- [54] A. Serra, E. Filippo, A. Buccolieri, M.D. Giulio, D. Manno. Self-assembling of micro-patterned titanium oxide films for gas sensors. *Sens. Actuators B*, 140:563–567, 2009.
- [55] A.M. More, J.L. Gunjakar, C.D. Lokhande. Liquefied petroleum gas (LPG) sensor properties of interconnected web-like structured sprayed TiO<sub>2</sub> films. *Sens. Actuators B*, 129:671–677, 2008.
- [56] M. Epifani, A. Helwig, J. Arbiol, R. Díaz, L. Francioso, P. Siciliano, G. Mueller, J.R. Morante. TiO<sub>2</sub> thin films from titanium butoxide: Synthesis, Pt addition, structural stability, microelectronic processing and gas-sensing properties. *Sens. Actuators B*, 130:599–608, 2008.
- [57] A.Z. Sadek, J.G. Partridge, D.G. McCulloch, Y.X. Li, X.F. Yu, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh. Nanoporous TiO<sub>2</sub> thin film based conductometric H<sub>2</sub> sensor. *Thin Solid Films*, 518:1294–1298, 2009.
- [58] N. Iftimie, D. Luca, F. Lacomis, M. Girtan, D. Mardare. Gas sensing materials based on TiO<sub>2</sub> thin films. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 27:538–541, 2009.
- [59] I.D. Kim, A. Rothschild, D.J. Yang, H.L. Tuller. Macroporous TiO<sub>2</sub> thin film gas sensors obtained using colloidal templates. *Sens. Actuators B*, 130:9–13, 2008.
- [60] M.H. Seo, M. Yuasa, T. Kida, J.S. Huh, K. Shimano, N. Yamazoe. Gas sensing characteristics and porosity control of nanostructured films composed of TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Sens. Actuators B*, 137:513–520, 2009.
- [61] L. Francioso, A.M. Taurino, A. Forleo, P. Siciliano. TiO<sub>2</sub> nanowires array fabrication and gas sensing properties. *Sens. Actuators B*, 130:70–76, 2008.
- [62] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K.G. Ong, C.A. Grimes. Fabrication of hydrogen sensors with transparent titanium oxide nanotube-array thin films as sensing elements. *Thin Solid Films*, 496:42–48, 2006.
- [63] P.K. Dutta, A. Ginwalla, B. Hogg, B.R. Patton, B. Chwieroth, Z. Liang, P. Gouma, M. Mills, S. Akbar. Interaction of carbon monoxide with anatase surfaces at high temperatures: optimization of a carbon monoxide sensor. *J. Phys. Chem. B*, 103:4412–4422, 1999.
- [64] P.M. Faia, C.S. Furtado, A.J. Ferreira. Humidity sensing properties of a thick-film titania prepared by a slow spinning process. *Sens. Actuators B*, 101:183–190, 2004.
- [65] G. Gusmano, A. Bianco, G. Montesperelli, E. Traversa. An EIS study of the humidity-sensitive electrical conduction of alkali-doped TiO<sub>2</sub> films. *Electrochim. Acta*, 41:1359–1368, 1996.
- [66] P. Knauth, H.L. Tuller. Electrical and defect thermodynamic properties of nanocrystalline titanium dioxide. *J. Appl. Phys.*, 85:897–902, 1999.
- [67] G.C. Mather, F.M.B. Marques, J.R. Frade. Detection mechanism of TiO<sub>2</sub>-based ceramic H<sub>2</sub> sensors. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19:887–891, 1999.
- [68] K. Nitsch, B.W. Licznerski, H. Teterycz, L.J. Golonka, K. Wisniewski. AC equivalent circuits of thick film humidity sensors. *Vacuum*, 50:131–137, 1998.
- [69] M.A. Ponce, R. Parra, R. Savu, E. Joanni, P.R. Bueno, M. Cilense, J.A. Varela, M.S. Castro. Impedance spectroscopy analysis of TiO<sub>2</sub> thin film gas sensors obtained from water-based anatase colloids. *Sens. Actuators B*, 139:447–452, 2009.
- [70] P. Xiao, B. B. Garcia, Q. Guo, D. Liu, G. Cao. TiO<sub>2</sub> nanotube arrays fabricated by anodization in different electrolytes for biosensing. *Electrochem. Commun.*, 9:2441–2447, 2007.
- [71] W. Laureyn, D. Nelis, P.V. Gerwen, K. Baert, L. Hermans, R. Magnée, J.J. Pireaux, G. Maes. Nanoscaled interdigitated titanium electrodes for impedimetric biosensing. *Sens. Actuators B*, 68:360–370, 2000.

- [72] B. Huber, A. Brodyanski, M. Scheib, A. Orendorz, C. Ziegler, H. Gnaser. Nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> thin films: preparation and crystallite size-dependent properties. *Thin Solid Films*, 472:114–124, 2005.
- [73] A. Weibel, R. Bouchet, P. Knauth. Electrical properties and defect chemistry of anatase (TiO<sub>2</sub>). *Solid State Ionics*, 177:229–236, 2006.
- [74] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 177:56–58, 1991.
- [75] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.C. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 287:622–625, 2000.
- [76] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science*, 287:1801–1804, 2000.
- [77] M. Barberio, P. Barone, A. Bonanno, F. Xu. Oxygen interaction with single-walled carbon nanotubes. *Superlattices Microstruct.*, 46:365–368, 2009.
- [78] N.D. Hoa, N.V. Quy, Y. Cho, D. Kim. Porous single-wall carbon nanotube films formed by *in Situ* arc-discharge deposition for gas sensors application. *Sens. Actuators B*, 135:656–663, 2009.
- [79] T.H. Kim, S.H. Lee, J. Lee, H.S. Song, E.H. Oh, T.H. Park, S. Hong. Single-carbon-atomic-resolution detection of odorant molecules using a human olfactory receptor-based bioelectronic nose. *Adv. Mater.*, 27:91–94, 2009.
- [80] J. Kim, J.H. Yun, J.W. Song, C.S. Ha. The spontaneous metal-sitting structure on carbon nanotube arrays positioned by inkjet printing for wafer-scale production of high sensitive gas sensor units. *Sens. Actuators B*, 135:587–591, 2009.
- [81] J.H. Lee, J. Kim, H.W. Seo., J.W. Song, E.S. Lee, M. Won, C.S. Han. Bias modulated highly sensitive NO<sub>2</sub> gas detection using carbon nanotubes. *Sens. Actuators B*, 129:628–631, 2008.
- [82] J.Y. Lee, E.J. Park, C.J. Lee, S.W. Kim, J.J. Pak, N.K. Min. Flexible electrochemical biosensors based on O<sub>2</sub> plasma functionalized MWCNT. *Thin Solid Films*, 517:3883–3887, 2009.
- [83] V.M. Menezes, S.B. Fagan, I. Zanella, R. Mota. Carbon nanotubes interacting with vitamins: First principles calculations. *Microelectron. J.*, 40:877–879, 2009.
- [84] A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, B. Wei, P.M. Ajayan. Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes. *Nature*, 424:171–174, 2003.
- [85] I. Sayago, E. Terrado, E. Lafuente, M.C. Horrillo, W.K. Maser, A.M. Benito, R. Navarro, E.P. Urriolabeitia, M.T. Martinez, J. Gutierrez. Hydrogen sensors based on carbon nanotubes thin films. *Synth. Met.*, 148:15–19, 2005.
- [86] P. Vichchulada, Q. Zhang, M.D. Lay. Recent progress in chemical detection with single-walled carbon nanotube networks. *Analyst*, 132:719–723, 2007.
- [87] I. Sasaki, N. Minami, A. Karthigeyan, K. Iakoubovskii. Optimization and evaluation of networked single-wall carbon nanotubes as a NO<sub>2</sub> gas sensing material. *Analyst*, 134:325–330, 2009.
- [88] L. Valentini, I. Armentano, J.M. Kenny, C. Cantalini, L. Lozzi, S. Santucci. Sensors for sub-ppm NO<sub>2</sub> gas detection based on carbon nanotube thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 82:963, 2003.
- [89] L. Valentini, F. Mercuri, I. Armentano, C. Cantalini, S. Picozzi, L. Lozzi, S. Santucci, A. Sgamellotti, J.M. Kenny. Role of defects on the gas sensing properties of carbon nanotubes thin films: experiment and theory. *Chem. Phys. Lett.*, 387:356–361, 2004.
- [90] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, M. Meyyappan. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection. *Nano Lett.*, 32:929–933, 20032.

- [91] K.G. Ong, K. Zeng, C.A. Grimes. A wireless, passive carbon nanotube-based gas sensor. *IEEE Sensors J.*, 2:82–88, 2002.
- [92] S. Chopra, A. Pham, J. Gaillard, A. Parker, A.M. Rao. Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia. *Appl. Phys. Lett.*, 80:4632–4634, 2002.
- [93] S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A.M. Rao, A. Pham. Selective gas detection using a carbon nanotube sensor. *Appl. Phys. Lett.*, 83:2280–2282, 2003.
- [94] P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, S. Peng, K.J. Cho. Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection. *Nano Lett.*, 3:347–351, 2003.
- [95] Y.M. Wong, W.P. Kang, J.L. Davidson, A. Wisitsora-at, K.L. Soh. A novel microelectronic gas sensor utilizing carbon nanotubes for hydrogen gas detection. *Sens. Actuators B*, 93:327–332, 2003.
- [96] T. Someya, J. Small, P. Kim, C. Nuckolls, J.T. Jardley. Alcohol vapor sensors based on single-walled carbon nanotube field effect transistors. *Nano Lett.*, 3:877–881, 2003.
- [97] N. Peng, Q. Zhang, Y.C. Lee, O.K. Tan, N. Mazari. Gate modulation in carbon nanotube field effect transistors-based  $\text{NH}_3$  gas sensors. *Sens. Actuators B*, 132:191–195, 2008.
- [98] W.S. Cho, S.I. Moon, Y.D. Lee, Y.H. Lee, J.H. Park, B.K. Ju. Multiwall carbon nanotube gas sensor fabricated using thermomechanical structure. *IEEE Electron Device Lett.*, 26:498–500, 2005.
- [99] C. Cantalini, L. Valentini, L. Lozzi, I. Armentano, J.M. Kenny, S. Santucci.  $\text{NO}_2$  gas sensitivity of carbon nanotubes obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Sens. Actuators B*, 93:333–337, 2003.
- [100] C. Cantalini, L. Valentini, I. Armentano, J.M. Kenny, L. Lozzi, S. Santucci. Carbon nanotubes as new materials for gas sensing applications. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24:1405–1408, 2004.
- [101] M. Penza, F. Antolini, M.V. Antisari. Carbon nanotubes as SAW chemical sensors materials. *Sens. Actuators B*, 100:47–59, 2004.
- [102] M. Penza, G. Cassano, R. Rossi, A. Rizzo, M.A. Signore, M. Alvisi, N. Lisi, E. Serra, R. Giorgi. Effect of growth catalysts on gas sensitivity in carbon nanotube film based chemiresistive sensors. *Appl. Phys. Lett.*, 90:(103101–1)–(103101–3), 2007.
- [103] M. Penza, G. Cassano, R. Rossi, M. Alvisi, A. Rizzo, M.A. Signore, T. Dikonimos, E. Serra, R. Giorgi. Enhancement of sensitivity in gas chemiresistors based on carbon nanotube surface functionalized with noble metal (Au, Pt) nanoclusters. *Appl. Phys. Lett.*, 90:(173123–1)–(173123–3), 2007.
- [104] M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, G. Cassano, E. Serra. Functional characterization of carbon nanotube networked films functionalized with tuned loading of Au nanoclusters for gas sensing applications. *Sens. Actuators B*, 140:176–184, 2009.
- [105] M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, M.A. Signore, G. Cassano, D. Dimaio, P. Pentasuggia, E. Piscopiello, E. Serra, M. Falconieri. Characterization of metal-modified and vertically-aligned carbon nanotube films for functionally enhanced gas sensor applications. *Thin Solid Films*, 517:6211–6216, 2009.
- [106] I. Sayago, H. Santos, M.C. Horrillo, M. Aleixandre, M.J. Fernández, E. Terrado, I. Tacchini, R. Aroz, W.K. Maser, A.M. Benito, M.T. Martínez, J. Gutiérrez, E. Muñoz. Carbon nanotube networks as gas sensors for  $\text{NO}_2$  detection. *Talanta*, 77:758–764, 2008.
- [107] S. Santucci, S. Picozzi, F.D. Gregorio, L. Lozzi, C. Cantalini, L. Valentini, J.M. Kenny, B. Delley.  $\text{NO}_2$  and CO gas adsorption on carbon nanotubes: Experiment and theory. *J. Chem. Phys.*, 119:10904–10910, 2003.

- [108] H. Chang, J.D. Lee, S.M. Lee, Y.H. Lee. Adsorption of  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}_2$  molecules on carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 79:3863–3865, 2001.
- [109] M. Lucci, A. Reale, A.D. Carlo, S. Orlanducci, E. Tamburri, M.L. Terranova, I. Davoli, C.D. Natale, A. D’Amico, R. Paolesse. Optimization of a  $\text{NO}_x$  gas sensor based on single walled carbon nanotubes. *Sens. Actuators B*, 118:226–231, 2006.
- [110] Y.T. Jang, S.I. Moon, J.H. Ahn, Y.H. Lee, B.K. Ju. A simple approach in fabricating chemical sensor using laterally grown multi-walled carbon nanotubes. *Sens. Actuators B*, 99:118–122, 2004.
- [111] A. Goldoni, R. Larciprete, L. Petaccia, S. Lizzit. Single-wall carbon nanotube interaction with gases: sample contaminants and environmental monitoring. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:11329–11333, 2003.
- [112] H.Q. Nguyen, J.S. Huh. Behavior of single-walled carbon nanotube-based gas sensors at various temperatures of treatment and operation. *Sens. Actuators B*, 117:426–430, 2006.
- [113] J.P. Novak, E.S. Snow, E.J. Houser, D. Park, J.L. Stepnowski, R.A. McGill. Nerve agent detection using networks of single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 83:4026–4028, 2003.
- [114] K. Parikh, K. Cattanch, R. Rao, D.S. Suh, A. Wu, S.K. Manohar. Flexible vapour sensors using single walled carbon nanotubes. *Sens. Actuators B*, 113:55–63, 2006.
- [115] F. Picaud, R. Langlet, M. Arab, M. Devel, C. Girardet, S. Natarajan, S. Chopra, A.M. Rao. Gas-induced variation in the dielectric properties of carbon nanotube bundles for selective sensing. *J. Appl. Phys.*, 97:(114316–1)–(173123–5), 2005.
- [116] Y. Park, K.Y. Dong, J. Lee, J. Choi, G.N. Bae, B.K. Ju. Development of an ozone gas sensor using single-walled carbon nanotubes. *Sens. Actuators B*, 140:407–411, 2009.
- [117] D.R. Kauffman, A. Star. Carbon Nanotube gas and vapor sensors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47:6550–6570, 2008.
- [118] T. Ueda, M.M.H. Bhuiyan, H. Norimatsu, S. Katsuki, T. Ikegami, F. Mitsugi. Development of carbon nanotube-based gas sensors for  $\text{NO}_x$  gas detection working at low temperature. *Physica E*, 40:2272–2277, 2008.
- [119] Y. Wang, J.T.W. Yeow. A review of carbon nanotubes-based gas sensors. *J. of Sensors*, 2009:1–24, 2009.
- [120] C.T. Hu, C.K. Liu, M.W. Huang, S.H. Syue, J.M. Wu, Y.S. Chang, J.W. Yeh, H.C. Shih. Plasma-enhanced chemical vapor deposition carbon nanotubes for ethanol gas sensors. *Diamond. Relat. Mater.*, 18:472–477, 2009.
- [121] M.K. Kumar, A. L.M. Reddy, S. Ramaprabhu. Exfoliated single-walled carbon nanotube-based hydrogen sensor. *Sens. Actuators B*, 130:653–660, 2008.
- [122] J. Maklin, T. Mustonen, N. Halonen, G. Tóth, K. Kordás, J. Vähäkangas, H. Moilanen, Á. Kukovecz, Z. Kónya, H. Haspel, Z. Gingl, P. Heszler, R. Vajtai, P.M. Ajayan. Inkjet printed resistive and chemical-FET carbon nanotube gas sensors. *Phys. State. Sol.*, 245:2335–2338, 2008.
- [123] A. Sadrzadeh, A.A. Farajian, B.I. Yakobsona. Electron transport of nanotube-based gas sensors: An ab initio study. *Appl. Phys. Lett.*, 92:(022103–1)–(022103–3), 2008.
- [124] O.K. Varghese, P.D. Kichambre, D. Gong, K.G. Ong, E.C. Dickey, C.A. Grimes. Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes. *Sens. Actuators B*, 81:32–41, 2001.
- [125] J. Suehiro, G. Zhou, M. Hara. Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36:L109–L114, 2003.

- [126] J. Suehiro, G. Zhou, H. Imakiire, W. Ding, M. Hara. Controlled fabrication of carbon nanotube NO<sub>2</sub> gas sensor using dielectrophoretic impedance measurement. *Sens. Actuators B*, 108:398–403, 2005.
- [127] J. Suehiro, G. Zhou, M. Hara. Detection of partial discharge in SF<sub>6</sub> gas using a carbon nanotube-based gas sensor. *Sens. Actuators B*, 105:164–169, 2005.
- [128] J. Suehiro, H. Imakiire, S.I. Hidaka, W. Ding, G. Zhou, K. Imasaka, M. Hara. Schottky-type response of carbon nanotube NO<sub>2</sub> gas sensor fabricated onto aluminum electrodes by dielectrophoresis. *Sens. Actuators B*, 114:943–949, 2006.
- [129] G. An, W. Ma, Z. Sun, Z. Liu, B. Han, S. Miao, Z. Miao, K. Ding. Preparation of titania/carbon nanotube composites using supercritical ethanol and their photocatalytic activity for phenol degradation under visible light irradiation. *Carbon*, 45:1795–1801, 2007.
- [130] T. Ueda, K. Takahashi, F. Mitsugi, T. Ikegami. Preparation of single-walled carbon nanotube/TiO<sub>2</sub> hybrid atmospheric gas sensor operated at ambient temperature. *Diamond Relat. Mater.*, 18:493–496, 2009.
- [131] S. Aryal, C.K. Kim, K.W. Kim, M.S. Khil, H.Y. Kim,. Multi-walled carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub> composite nanofiber by electrospinning. *Mater. Sci. Eng., C*, 28:75–79, 2008.
- [132] S. Banerjee, S.S. Wong. Synthesis and characterization of carbon nanotube-nanocrystal heterostructures. *Nano Lett.*, 2:195–200, 2002.
- [133] C. Bittencourt, A. Felten, E.H. Espinosa, R. Ionescu, E. Llobet, X. Correig, J.J. Pireaux. WO<sub>3</sub> films modified with functionalised multi-wall carbon nanotubes: Morphological, compositional and gas response studies. *Sens. Actuators B*, 115:33–41, 2006.
- [134] S. Carrara, V. Bavastrello, D. Ricci, E. Stura, C. Nicolini. Improved nanocomposite materials for biosensor applications investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *Sens. Actuators B*, 109:221–2262, 2005.
- [135] L. Chen, B.L. Zhang, M.Z. Qu, Z.L. Yu. Preparation and characterization of CNTs-TiO<sub>2</sub> composites. *Powder Technol.*, 154:70–72, 2005.
- [136] H.N. Choi, J.Y. Lee, Y.K. Lyu, W.Y. Lee. Tris(2,2 -bipyridyl)ruthenium(II) electrogenerated chemiluminescence sensor based on carbon nanotube dispersed in sol-gel-derived titania-Nafion composite films. *Anal. Chim. Acta*, 565:48–55, 2006.
- [137] N.V. Duy, N.V. Hieu, P.T. Huy, N.D. Chien, M. Thamilselvan, J. Yi. Mixed SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> included with carbon nanotubes for gas-sensing application. *Physica E*, 41:258–263, 2008.
- [138] E.H. Espinosa, R. Ionescu, B. Chambon, G. Bedis, E. Sotter, C. Bittencourt, A. Felten, J.J. Pireaux, X. Correig, E. Llobet,. Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing. *Sens. Actuators B*, 127:137–142, 2007.
- [139] N.V. Hieu, N.V. Duy, P.T. Huy, N.D. Chien. Inclusion of SWCNTs in Nb/Pt co-doped TiO<sub>2</sub> thin-film sensor for ethanol vapor detection. *Physica E*, 40:2950–2958, 2008.
- [140] R. Ionescu, E.H. Espinosa, R. Leghrib, A. Felten, J.J. Pireaux, R. Erni, G.V. Tendeloo, C. Bittencourt, N. Cañellas, E. Llobet. Novel hybrid materials for gas sensing applications made of metal-decorated MWCNTs dispersed on nano-particle metal oxides. *Sens. Actuators B*, 131:174–182, 2008.
- [141] S.R. Jang, R. Vittal, K.J. Kim. Incorporation of functionalized single-wall carbon nanotubes in dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells. *Langmuir*, 20:9807–9810, 2004.
- [142] L. Ji , Z. Wang, Z.Li, J. Liang. Preparation of aligned titania nanowires with an aligned carbon nanotube composite template. *Mater. Lett.*, 62:1979–1982, 2008.

- [143] A. Jitianu, T. Cacciaguerra, R. Benoit, S. Delpeux, F. Béguin, S. Bonnamy. Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Carbon*, 42:1147–1151, 2004.
- [144] A. Jitianu, T. Cacciaguerra, M.H. Berger, R. Benoit, F. Béguin, S. Bonnamy. New carbon multiwall nanotubes-TiO<sub>2</sub> nanocomposites obtained by the sol-gel method. *J. Non-Cryst. Solids*, 345&346:596–600, 2004.
- [145] M. Kalbac, O. Frank, L. Kavan, M. Zúkalová, J. Procházka, M. Klementová, L. Dunsch. Heterostructures from single-wall carbon nanotubes and TiO<sub>2</sub> nanocrystals. *J. Electrochem. Soc.*, 154:K19–K24, 2007.
- [146] F. Kokai, A. Koshio, M. Shiraiishi, T. Matsuta, S. Shimoda, M. Ishihara, Y. Koga, H. Deno. Modification of carbon nanotubes by laser ablation. *Diamond Relat. Mater.*, 14:724–728, 2005.
- [147] S.H. Lee, S. Pumprueg, B. Moudgi, W. Sigmund. Inactivation of bacterial endospores by photocatalytic nanocomposites. *Colloids Surf., B*, 40:93–98, 2005.
- [148] T. Y. Lee, P.S. Alegaonkar, J.B. Yoo. Fabrication of dye sensitized solar cell using TiO<sub>2</sub> coated carbon nanotubes. *Thin Solid Films*, 515:5131–5135, 2007.
- [149] X. Li, J. Niu, J. Zhang, H. Li, Z. Liu. Labeling the defects of single-walled carbon nanotubes using titanium dioxide nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 107:2453–2458, 2003.
- [150] S. Orlanducci, V. Sessa, M.L. Terranova, G.A. Battiston, S. Battiston, R. Gerbasi. Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on single walled carbon nanotube arrays: Towards the assembly of organized C/TiO<sub>2</sub> nanosystems. *Carbon*, 44:2839–2843, 2006.
- [151] Y. Ou, J. Lin, S. Fang, D. Liao. MWNT-TiO<sub>2</sub>:Ni composite catalyst: A new class of catalyst for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution from water under visible light illumination. *Chem. Phys. Lett.*, 429:199–203, 2006.
- [152] S. Rather, N. Mehraj-ud-din, R. Zacharia, S.W. Hwang, A.R. Kim, K.S. Nahm. Hydrogen storage of nanostructured TiO<sub>2</sub>-impregnated carbon nanotubes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34:961–966, 2009.
- [153] H. Song, X. Qiu, F. Li, W. Zhu, L. Chen. Ethanol electro-oxidation on catalysts with TiO<sub>2</sub> coated carbon nanotubes as support. *Electrochem. Commun.*, 9:1416–1421, 2007.
- [154] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria,. Photocatalytic degradation of phenol on MWNT and titania composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. *Appl. Catal., B*, 56:305–312, 2005.
- [155] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria,. Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO<sub>2</sub> composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 235:194–199, 2005.
- [156] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, C.G. Silva, J.L. Faria. Preparation and characterization of nanostructured MWCNT-TiO<sub>2</sub> composite materials for photocatalytic water treatment applications. *Mater. Res. Bull.*, 43:958–967, 2008.
- [157] M. Wu, W. Shi, N. Liu, Y. Ou, F. Wu, Z. Jiao. Study of the catalytic characteristics of nanooxide decorated carbon nanotubes for waste water processing. *Colloids Surf., A*, 313-314:264–267, 2008.
- [158] X.H. Xia, Z.J. Jia, Y. Yu, Y. Liang, Z. Wang, L.L. Ma. Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic activity in the reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O. *Carbon*, 45:717–721, 2007.
- [159] X.B. Yan, B.K. Tay, Y. Yang. Dispersing and functionalizing multiwalled carbon nanotubes in TiO<sub>2</sub> Sol. *J. Phys. Chem. B*, 110:25844–25849, 2006.
- [160] H. Yu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao. TiO<sub>2</sub>-multiwalled carbon nanotube heterojunction arrays and their charge separation capability. *J. Phys. Chem. C*, 111:12987–12991, 2007.



- [161] E.H. Espinoza, R. Ionescu, B. Chambon, G. Bedis, E. Sotter, C. Bittencourt, A. Felten, J.J. Pireaux, X. Correig, E. Llobet. Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing. *Sens. Actuators B*, 127:137–142, 2007.
- [162] Marciano Sánchez Tizapa. *Desarrollo y caracterización de un composito basado en dióxido de titanio y nanotubos de carbono para su aplicación como sensor de gases tóxicos*, Tesis de Maestría. Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, Temixco, Morelos, México, 2006.
- [163] M. Sánchez, R. Guirado, M. E. Rincón. Multiwalled carbon nanotubes embedded in sol-gel derived TiO<sub>2</sub> matrices and their use as room temperature gas sensors. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 18:1131–1136, 2007.
- [164] R.A. Guirado-López, M. Sánchez, M.E. Rincón. Interaction of acetone molecules with carbon-nanotube-supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles: possible applications as room temperature molecular sensitive coatings. *J. Phys. Chem. C*, 111:57–65, 2007.
- [165] J.S. Wilson. *Sensor Technology Handbook*. Elsevier-Newnes, Oxford, UK, 2005.
- [166] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, W. Gopel. Fundamentals and practical applications to design nanoscaled SnO<sub>2</sub> gas sensors: a status report. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 365:287–304, 1999.
- [167] K. Ihokura, J. Watson. *The stannic oxide gas sensors principles and applications*. Chemical Rubber Company Press, Boca Ratón, Florida, 1994.
- [168] W. Gopel, K.D. Schierbaum. SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects. *Sens. Actuators B*, 26:1–12, 1995.
- [169] D. William. Semiconducting oxide as gas-sensitive resistors. *Sens. Actuators B*, 57:1–16, 1999.
- [170] Ben G. Streetman. *Solid state electronic devices*. Prentice Hall, New Jersey, USA, 1995.
- [171] R.T. Tung. Recent advances in Schottky barrier concepts. *Mater. Sci. Eng., R*, 35:1–138, 2001.
- [172] J. Singh. *Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2001.
- [173] F.A. Padovani, R. Stratton. Field and thermoionic-field emission in Schottky barriers. *Solid State Electron.*, 9:695–707, 1966.
- [174] C.R. Crowell, V.L. Rideout. Normalized thermionic-field (T-F) emission in metal-semiconductor (Schottky) barriers. *Solid State Electron.*, 12:89–105, 1969.
- [175] G. D. J. Smit, S. Rogge, T. M. Klapwijk. Enhanced tunneling across nanometer-scale metal-semiconductor interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 80:(1467980–1)–(1467980–3), 2002.
- [176] G.D.J. Smit, S. Rogge, T.M. Klapwijk, . Scaling of nano-Schottky-diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 81:3852–3854, 2002.
- [177] C. Malagu, V. Guidi, M. Stefancich, M. C. Carotta, G. Martinelli. Model for Schottky barrier and surface states in nanostructured n-type semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 91:(1425434–1)–(1425434–7), 2002.
- [178] C. Malagu, M.C. Carotta, S. Galliera, V. Guidi, T.G.G. Maffei, G. Martinelli, G.T. Owen, S.P. Wilks. Evidence of bandbending flattening in 10 nm polycrystalline SnO<sub>2</sub>. *Sens. Actuators B*, 103:50–54, 2004.
- [179] J.E. Bauerle. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *Phys. Chem. Solids*, 30:2657–2670, 1999.
- [180] J. Maier. On the conductivity of polycrystalline materials. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 90:26–33, 1986.

- [181] International Union of Pure and Applied Chemistry, 2009.
- [182] R.A. Zoppi, B.C. Trasferetti, C.U. Davanzo. Sol-gel titanium dioxide thin films on platinum substrates: preparation and characterization. *J. Electroanal. Chem.*, 544:47–57, 2003.
- [183] J. Bisquert, G. García-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, N.S. Ferriols, P. Bogdanoff, E.C. Pereira. Doubling exponent models for the analysis of porous film electrodes by impedance relaxation of TiO<sub>2</sub> nanoporous in aqueous solution. *Phys. Chem. B*, 104:2287–2298, 2000.
- [184] S.K. Hazra, S. Roy, S. Basu. Growth of titanium dioxide thin films via a metallurgical route and characterizations for chemical gas sensors. *Mater. Sci. Eng., B*, 110:195–201, 2004.
- [185] D.M. Blake, P.C. Maness, Z. Huang, E.J. Wolfrum, J. Huang. Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. *Sep. Purif. Methods*, 28:1–50, 1999.
- [186] X. Chen, S.S. Mao. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. *Chem. Rev.*, 107:2891–2959, 2007.
- [187] S.V.N.T. Kuchibhatla, A.S. Karakoti, D. Bera, S. Seal. One dimensional nanostructured materials. *Prog. Mater. Sci.*, 52:699–903, 2007.
- [188] G.K. Mor, O.K. Varguese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes. A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90:2011–2075, 2006.
- [189] S.D. Mo, W.Y. Ching. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite. *Phys. Rev. B*, 51:13023–13032, 1995.
- [190] F.A. Grant. Properties of rutile (Titanium Dioxide). *Rev. Mod. Phys.*, 31:646–674, 1959.
- [191] United States Environmental Protection Agency. *Nanomaterial case studies: Nanoscale titanium dioxide in water treatment and in topical sunscreen*. National Center for Environmental Assessment Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, 2009.
- [192] G.J. Cadena, J. Riu, F.X. Rius. Gas sensors based on nanostructured materials. *Analyst*, 132:1083–1099, 2007.
- [193] S. Akbar, P. Dutta, C. Lee. High-temperature ceramic gas sensors: A review. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 3:302–311, 2006.
- [194] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol., C*, 1:1–21, 2000.
- [195] A.M. Linsebliger, G. Lu, J.T. Yates Jr. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, 95:735–758, 1995.
- [196] U.I. Gaya, A.H. Abdullah. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol., C*, 9:1–12, 2008.
- [197] J. Rödel, A.B.N. Kounga, M. Weissenberger-Eibl, D. Koch, A. Bierwisch, W. Rossner, M.J. Hoffmann, R. Danzer, G. Schneider. Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010-2025. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29:1549–1560, 2009.
- [198] L.S. Dubrovinsky, N.A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N.M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson. Materials science: The hardest known oxide. *Nature*, 410:653–654, 2001.
- [199] T. Ohba. [http://www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/structure6.html](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html).

- [200] C.M. Sayes, R. Wahi, P.A. Kurian, Y. Liu, J.L. West, K.D. Ausman, D.B. Warheit, V.L. Colvin. Correlating nanoscale titania structure with toxicity: A cytotoxicity and inflammatory response study with human dermal fibroblasts and human lung epithelial cells. *Toxicological Sci.*, 92:174–185, 2006.
- [201] T. Uchino, H. Tokunaga, M. Ando, H. Utsumi. Quantitative determination of OH radical generation and its cytotoxicity induced by TiO<sub>2</sub>-UVA treatment. *Toxicol. in Vitro*, 16:629–635, 2002.
- [202] D. Bimberg. *Semiconductor nanostructures*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2008.
- [203] A.N. Goldstein. *Handbook of nanophase materials*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1997.
- [204] P. Hoyer. Formation of a titanium dioxide nanotube array. *Langmuir*, 12:1411–1413, 1996.
- [205] S.M. Liu, L.M. Gan, L.H. Liu, W.D. Zhang, H.C. Zeng. Synthesis of single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Chem. Mater.*, 14:1391–1397, 2002.
- [206] S.D. Burnside, V. Shklover, C. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, M. Grätzel. Self-organization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in thin films. *Chem. Mater.*, 10:2419–2425, 1998.
- [207] J.E. Sunstrom IV, W.R. Moser, B. Marshik-Guerts. General route to nanocrystalline oxides by hydrodynamic cavitation. *Chem. Mater.*, 8:2061–2067, 1996.
- [208] H.A. Bullen, S.J. Garret. TiO<sub>2</sub> nanoparticle arrays prepared using nanosphere lithography technique. *Nano Lett.*, 2:739–745, 2002.
- [209] K.S. Mayya, D.I. Gittins, F. Caruso. Gold-titania core-shell nanoparticles by polyelectrolyte complexation with a titania precursor. *Chem. Mater.*, 13:3833–3836, 2001.
- [210] Y.C. Zhu, C.X. Ding. Oriented growth of nano-TiO<sub>2</sub> whiskers. *Nanostruct. Mater.*, 11:427–431, 1999.
- [211] M. Iida, T. Sasaki, M. Watanabe. Titanium dioxide hollow microspheres with an extremely thin shell. *Chem. Mater.*, 10:3780–3782, 1998.
- [212] T. Nakashima, N. Kimizuka. Interfacial synthesis of hollow TiO<sub>2</sub> microspheres in ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:6386–6387, 2003.
- [213] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature*, 396:152–155, 1998.
- [214] F. Schüth. Non-siliceous mesostructured and mesoporous materials. *Chem. Mater.*, 13:3184–3195, 2001.
- [215] T. Moritz, J. Reiss, K. Diesner, D. Su, A. Chemseddine. Nanostructured crystalline TiO<sub>2</sub> through growth control and stabilization of intermediate structural building units. *J. Phys. Chem. B*, 101:8052–8053, 1997.
- [216] T.D.N. Phan, H.D. Pham, T.V. Cuong, E.J. Kim, S. Kim, E.W. Shin. A simple hydrothermal preparation of TiO<sub>2</sub> nanomaterials using concentrated hydrochloric acid. *J. Cryst. Growth*, 312:79–85, 2009.
- [217] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki. Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes. *J. Electroanal. Chem.*, 621:254–266, 2008.
- [218] H.M. Coleman, C.P. Marquis, J.A. Scott, S.S. Chin, R. Amal. Bactericidal effects of titanium dioxide-based photocatalysts. *Chem. Eng. J.*, 113:55–63, 2005.
- [219] K. Nagaveni, M.S. Hegde, N. Ravishankar, G.N. Subbanna, G. Madras. Synthesis and Structure of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity. *Langmuir*, 20:2900–2907, 2004.

- [220] V. Krishna, J. Zhao, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, B. Koopman, B. Moudgil. Titanium dioxide-Carbon nanostructure composites for enhanced photocatalysis. AICHE 2006 Annual Meeting, American Institute of Chemical Engineers.
- [221] K. Komaguchi, H. Nakano, A. Araki Y. Harima. Photoinduced electron transfer from anatase to rutile in partially reduced TiO<sub>2</sub> (P-25) nanoparticles: An ESR study. *Chem. Phys. Lett.*, 428:338–342, 2006.
- [222] Y. Masuda, K. Kato. Nanocrystal assembled TiO<sub>2</sub> particles prepared from aqueous solution. *Cryst. Growth Des.*, 8:3213–3218, 2008.
- [223] M.P. Finnegan, H. Zhang, J.F. Banfield. Phase stability and transformation in titania nanoparticles solutions dominated by surface energy. *Phys. Chem. C*, 111:1962–1968, 2007.
- [224] K. Wiench, R. Landsiedel, L. Ma-Hock, V. Hisgen, K. Radke, S. Zok, S. Schulte, B.V. Ravenzwaay. Aquatic fate and toxicity of nanoparticles: Agglomeration, sedimentation and effects on *Daphnia magna*. BASF Aktiengesellschaft, Department of Product Safety, Ludwigshafen, Germany.
- [225] M. Kolar, H. Mestankova, J. Jirkovsky, M. Heyrovsky, J. Subrt. Some aspects of physico-chemical properties of TiO<sub>2</sub> nanocolloids with respect to their age, size, and structure. *Langmuir*, 22:598–604, 2006.
- [226] S. Hamad, C.R.A. Catlow, S.M. Woodley, S. Lago, J.A. Mejías. Structure and stability of small TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 109:15741–15748, 2005.
- [227] V. Swamy, A. Kuznetsov, L.S. Dubrovinsky, R.A. Caruso, D.G. Shchukin, B.C. Muddle. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 71:(184302–1)–(184302–11), 2005.
- [228] A.S. Barnard, L.A. Curtiss. Prediction of TiO<sub>2</sub> nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry. *Nano Lett.*, 5:1261–1266, 2005.
- [229] A.S. Barnard, P. Zapol, L. A. Curtiss. Modeling the morphology and phase stability of TiO<sub>2</sub> nanocrystals in water. *J. Chem. Theory Comput.*, 1:107–116, 2005.
- [230] A.S. Barnard, P. Zapol, L.A. Curtiss. Anatase and rutile surfaces with adsorbates representative of acidic and basic conditions. *Surf. Sci.*, 582:173–188, 2005.
- [231] A.S. Barnard, P. Zapol. Effects of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 70:(235403–2)–(235403–13), 2004.
- [232] A.S. Barnard, P. Zapol. Predicting the energetics, phase stability, and morphology evolution of faceted and spherical anatase nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 108:18435–18440, 2004.
- [233] A.N. Enyashin, G. Seiferd. Structure, stability and electronic properties of TiO<sub>2</sub> nanostructures. *Phys. Stat. Sol.*, 242:1361–1370, 2005.
- [234] L.X. Chen, T. Rajh, W. Jager, J. Nedeljkovic, M.C. Thurnauer. X-ray absorption reveals surface structure of titanium dioxide nanoparticles. *J. Synchrotron Rad.*, 6:445–447, 1999.
- [235] X. Qian, D. Qin, Q. Song, Y. Bai, T. Li, X. Tang, E. Wang, S. Dong. Surface photovoltage spectra and photoelectrochemical properties of semiconductor-sensitized nanostructured TiO<sub>2</sub> electrodes. *Thin Solid Films*, 385:152–161, 2001.
- [236] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A.J. Freeman. Electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 61:7459–7465, 2000.
- [237] Y. Hwu, Y.D. Yao, N.F. Cheng, C.Y. Tung, H.M. Lin. X-ray absorption of nanocrystal TiO<sub>2</sub>. *Nanostruct. Mater.*, 9:355, 1997.

- [238] V. Luca, S. Djajanti, R.F. Howe. Structural and electronic properties of sol-gel titanium oxides studied by X-ray absorption spectroscopy. *Phys. Chem. B*, 102:10650–10657, 1998.
- [239] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann. Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide. *Phys. Chem.*, 92:5196–5201, 1988.
- [240] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa. Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates. *Phys. Chem.*, 91:4305–4310, 1987.
- [241] L. Kavan, T. Stoto, M. Graetzel, D. Fitzmaurice, V. Shklover. Quantum size effects in nanocrystalline semiconducting titania layers prepared by anodic oxidative hydrolysis of titanium trichloride. *Phys. Chem.*, 97:9493–9498, 1993.
- [242] A. Henglein. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem. Rev.*, 89:1861–1873, 1989.
- [243] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, E. Pelizzetti. Subnanosecond relaxation dynamics in TiO<sub>2</sub> colloidal sols (particle sizes  $R_p = 1.0$ –13.4 nm). Relevance to heterogeneous photocatalysis. *Phys. Chem.*, 99:16655–16661, 1995.
- [244] Y. Li, T.J. White, S.H. Lim. Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles. *J. Solid State Chem.*, 177:1372–1381, 2004.
- [245] K.M. Reddy, C.V.G. Reddy, S.V. Manorama. Preparation, characterization, and spectral studies on nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub>. *J. Solid State Chem.*, 158:180–186, 2001.
- [246] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO<sub>2</sub> particles: size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor? *Phys. Chem.*, 99:16646–16654, 1995.
- [247] S. Monticone, R. Tufeu, A.V. Kanaev, E. Scolan, C. Sanchez. Quantum size effect in TiO<sub>2</sub> nanoparticles: does it exist? *Appl. Surf. Sci.*, 162-163:565–570, 2000.
- [248] P.M. Ajayan. Nanotubes from carbon. *Chem. Rev.*, 99:1787–1799, 1999.
- [249] C. Solano, A. Mahmood, E. Dujardin. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, in press.
- [250] A. Luican, G. Li, E.Y. Andrei. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of graphene layers on graphite. *Solid State Commun.*, 149:1151–1156, 2009.
- [251] M. Montiox, V. Kuzetsov. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 44:1621–1623, 2006.
- [252] S. Niyogi, M.A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M.E. Itkis, R.C. Haddon. Chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, 35:1105–1113, 2002.
- [253] M. Terrones. Synthesis, properties and applications of carbon nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33:419–501, 2003.
- [254] C.M. Lieber. One-dimensional nanostructures: Chemistry, Physics & Applications. *Solid State Commun.*, 107:607–616, 1998.
- [255] S. Iijima, T. Ichihashi. Single shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363:603–605, 1993.
- [256] Y.C. Choi, W. Choi. Synthesis of Y-junction single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 43:2737–2741, 2005.
- [257] D.V. Kosynkin, A.L. Higinbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, J.M. Tour. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458:872–876, 2009.

- [258] S. Park, D. Srivastava, K. Cho. Generalized chemical reactivity of curved surfaces: carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 3:1273–1277, 2003.
- [259] W. Wang, J.Y. Huang, D.Z. Wang, Z.F. Ren. Low-temperature hydrothermal synthesis of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 43:1317–1339, 2005.
- [260] V.D. Blank, I.G. Gorlova, J.L. Hutchison, N.A. Kiselev, A.B. Ormont, E.V. Polyakov, J. Sloan, D.N. Zakharov, S. G. Zybtssev. The structure of nanotubes fabricated by carbon evaporation at high gas pressure. *Carbon*, 38:1217–1240, 2000.
- [261] J.C. Charlier, J.P. Michenaud. Energetics of multilayered carbon tubules. *Phys. Rev. Lett.*, 70:1858–1861, 1993.
- [262] P.J. Harris. *Carbon nanotubes and related structures*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1999.
- [263] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, C.T. White. Are fullerene tubules metallic. *Phys. Rev. Lett.*, 68:631–634, 1992.
- [264] R.E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press, 1955.
- [265] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger. Solitons in Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 42:1698–1701, 1979.
- [266] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger. Soliton excitations in polyacetylene. *Phys. Rev. B*, 22:2099–2111, 1980.
- [267] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Appl. Phys. Lett.*, 60:2204–2206, 1992.
- [268] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1579–1581, 1992.
- [269] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, C. Dekker. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, 386:474–477, 1997.
- [270] T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, M. Ouyang, C.M. Lieber. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of single wall carbon nanotubes. *J. Mater. Res.*, 13:2380–2388, 1998.
- [271] L.C. Venema, V. Meunier, P. Lambin, C. Dekker. Atomic structure of carbon nanotubes from scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 61:2991–2996, 2000.
- [272] J.W.G. Wildoer, L.C. Venema, A.W. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391:59–62, 1998.
- [273] L.C. Venema, J.W.G. Wildoer, J.W. Janssen, S.J. Tans, H.L.J.T. Tuinstra, L.P. Kouwenhoven, C. Dekker. Imaging Electron Wave Functions of Quantized Energy Levels in Carbon Nanotubes. *Science*, 283:52–55, 1999.
- [274] H. Dai, J. Kong, C. Zhou, N. Franklin, T. Tombler, A. Cassell, S. Fan, M. Chapline. Controlled Chemical Routes to Nanotube Architectures, Physics and Devices. *J. Phys. Chem. B*, 103:11246–11255, 1999.
- [275] C.T. White, T.N. Todorov. Carbon nanotubes as long ballistic conductors. *Nature*, 393:240–242, 1998.
- [276] W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J.H. Hafner, M. Tinkham, H. Park. Fabry-Perot interference in a nanotube electron waveguide. *Nature*, 411:665–669, 2001.
- [277] T. Ando. Quantum anomalies in carbon nanotubes. *Solid State Commun.*, 127:69–78, 2003.
- [278] P. Avouris. Carbon nanotube electronics. *Chem. Phys.*, 281:429–445, 2002.

- [279] L.P. Biro, S. Lazarescu, P. Lambin, P.A. Thiry, A. Fonseca, J.B. Nagy, A.A. Lucas. Scanning tunneling microscope investigation of carbon nanotubes produced by catalytic decomposition acetylene. *Phys. Rev. B.*, 56:12490–12498, 1997.
- [280] X. Zhou, H.Chen, O.Y. Zhong-can. Can electric field induce energy gaps in metallic carbon nanotubes. *J. Phys. Condens. Matter.*, 13:L635–L640, 2001.
- [281] A. Rochefort, D. Salahub, P. Avouris. Effects of Finite Length on the Electronic Structure of Carbon Nanotubes. *Phys. Chem. B*, 103:641–646, 1999.
- [282] L.Liu, C.S. Jayanti, S.Y. Wu. Manifestation of aromaticity and its effects on the electronic structure of finite single-wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 357:91–96, 2002.
- [283] J. Jiang, J. Dong, D.Y. Xing. Electronic properties in finite-length metallic nanotubes. *Phys. Rev. B.*, 65:(245418–1)–(245418–6), 2002.
- [284] A. Javey, J. Guo, M. Paulsson, Q. Wang, D. Mann, M. Lundstrom, H. Dai. High-Field Quasiballistic Transport in Short Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 92:(106804–1)–(106804–4), 2004.
- [285] S.J. Wind, J. Appenzeller, P. Avouris. Lateral Scaling in Carbon-Nanotube Field-Effect Transistors. *Phys. Rev. Lett.*, 91:(058301–1)–(058301–4), 2003.
- [286] A. Bachtold, M.S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E.H. Anderson, A. Zettl, P.L. McEuen. Scanned Probe Microscopy of Electronic Transport in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84:6082–6085, 2000.
- [287] S. Li, Z. Yu, C. Rutherglen, P.J. Burke. Electrical Properties of 0.4 cm Long Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.*, 4:2003–2007, 2004.
- [288] J.W. Park, J. Kim, J.O. Lee, K.C. Kang, J.J. Kim, K.H. Yoo. Effects of artificial defects on the electrical transport of single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 80:133–135, 2002.
- [289] P. J. de Pablo, S. Howell, S. Crittenden, B. Walsh, E. Graugnard, R. Reifenbergerg. Correlating the location of structural defects with the electrical failure of multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 75:3941–3943, 1999.
- [290] V.V. Belavin, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub. Modifications to the electronic structure of carbon nanotubes with symmetric and random vacancies. *Int. J. Quantum Chem.*, 96:239–246, 2004.
- [291] P.G. Collins, H. Bando, A. Zettl. Nanoscale electronic devices on carbon nanotubes. *Nanotechnol.*, 9:153–157, 1998.
- [292] L. Chico, V.H. Crespi, L.X. Benedict, S.G. Louie, M.L. Cohen. Pure Carbon Nanoscale Devices: Nanotube Heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.*, 76:971–974, 1996.
- [293] M.C. Nardelli, J. Bernholc. Mechanical deformations and coherent transport in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B.*, 60:R16338–R16341, 1999.
- [294] S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. *Nature*, 356:776–778, 1992.
- [295] B.I. Dunlap. Relating carbon tubules. *Phys. Rev. B.*, 49:5643–5651, 1994.
- [296] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Tunneling conductance of connected carbon nanotubes. *Phys. Rev. B.*, 53:2044–2050, 1996.
- [297] J.C. Charlier, T.W. Ebbesen, P. Lambin. Structural and electronic properties of pentagon-heptagon pair defects in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B.*, 53:11108–11113, 1996.

- [298] L. Grigorian, G.U. Sumansekera, A.L. Loper, S. Fang, J.L. Allen, P.C. Eklund. Transport properties of alkali-metal-doped single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B.*, 58:R4195–R4198, 1998.
- [299] M. Bockrath, J. Hone, A. Zettl, P.L. McEuen, A.G. Rinzler, R.E. Smalley. Chemical doping of individual semiconducting carbon-nanotube ropes. *Phys. Rev. B.*, 61:R10606–R10608, 2000.
- [300] R. Martel, H.R. Shea, P. Avouris. Ring Formation in Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Chem. B*, 103:7551–7556, 1999.
- [301] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, P. Avouris. Carbon Nanotube Inter- and Intramolecular Logic Gates. *Nano Lett.*, 1:453–456, 2001.
- [302] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, P. Avouris. Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 80:2773–2775, 2002.
- [303] J. Park, P.L. McEuen. Formation of a p-type quantum dot at the end of an n-type carbon nanotube. *Appl. Phys. Lett.*, 79:1363–1365, 2001.
- [304] K. Suenaga, C. Colliex, N. Demoncey, A. Loiseau, H. Pascard, F. Willaime. Synthesis of Nanoparticles and Nanotubes with Well-Separated Layers of Boron Nitride and Carbon. *Science*, 24:653–655, 1997.
- [305] Y. Zhang, H. Gub, K. Suenaga, S. Iijima. Heterogeneous growth of B—C—N nanotubes by laser ablation. *Chem. Phys. Lett.*, 279:264–269, 1997.
- [306] D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, H. Yusa. Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure. *Appl. Phys. Lett.*, 69:2045–2047, 1996.
- [307] D.P. Yu, X.S. Sun, C.S. Lee, I. Bello, S.T. Lee, H.D. Gu, K.M. Leung, G.W. Zhou, Z.F. Dong, Z. Zhang. Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 72:1966–1968, 1998.
- [308] S. Latil, S. Roche, D. Mayou, J.C. Charlier. Mesoscopic Transport in Chemically Doped Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 92:(256805–1)–(256805–4), 2004.
- [309] R.S. Lee, H.J. Kim, J.E. Fischer, A. Thess, R.E. Smalley. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br. *Nature*, 388:255–257, 1997.
- [310] F. Léonard, J. Tersoff. Novel Length Scales in Nanotube Devices. *Phys. Rev. Lett.*, 83:5174–5177, 1999.
- [311] B. Wei, R. Spolenak, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, E. Arzt. Electrical transport in pure and boron-doped carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 74:3149–3152, 1999.
- [312] K. Liu, P. Avouris, R. Martel, W.K. Hsu. Electrical transport in doped multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B.*, 63:(161404–1)–(161404–4), 2001.
- [313] S.B. Sinnott. Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2:113–123, 2002.
- [314] G. Seifert, T. Köhler, T. Frauenheim. Molecular wires, solenoids, and capacitors by sidewall functionalization of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 77:1313–1315, 2000.
- [315] Z. Chen, X. Du, M.H. Du, C.D. Rancken, H.P. Cheng, A.G. Rinzler. Bulk Separative Enrichment in Metallic or Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.*, 3:1245–1249, 2003.
- [316] M.S. Strano, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.J. O’Connell, E.H. Haroz, J. Hubbard, M. Miller, K. Rialon, C. Kittrell, S. Ramesh, R.H. Hauge, R.E. Smalley. Reversible, Band-Gap-Selective Protonation of Single-Walled Carbon Nanotubes in Solution. *Phys. Chem. B*, 107:6979–6985, 2003.



- [317] G. Overney, W. Zhong, D. Tomanek. Structural rigidity and low frequency vibrational-modes of long carbon tubules. *Z. Phys. D*, 27:93–96, 1993.
- [318] B.T. Kelly. *Physics of graphite*. Applied Science, London, 1981.
- [319] J.P. Lu. Elastic properties of single and multilayered nanotubes. *J. Phys. Chem. Solids*, 58:1649–1652, 1997.
- [320] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381:678–680, 1996.
- [321] P. Poncharal, Z.L. Wang, D. Ugarte, W.A. de Heer. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Nature*, 283:1513–1516, 1999.
- [322] Z.L. Wang, R.P. Gao, P. Poncharal, W.A. de Heer, Z.R. Dai, Z. W. Pan. Mechanical and electronic properties of carbon nanotubes and nanowires. *Mater. Sci. Eng., C*, 16:3–10, 2001.
- [323] Z.L. Wang, P. Poncharal, W.A. de Heer. Measuring physical and mechanical properties of individual carbon nanotubes by in situ TEM. *J. Phys. Chem. Solids*, 61:1025–1030, 2000.
- [324] Z.L. Wang. Characterizing the structure and properties of individual wire-like nanoentities. *Adv. Mater.*, 12:1295–1298, 2000.
- [325] M.R. Falvo, G.J. Clary, R.M. Taylor, V. Chi, F.P. Brooks, S. Washburn. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. *Nature*, 389:582–584, 1997.
- [326] E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 277:1971–1975, 1997.
- [327] J.P. Salvetat, A.J. Kulik, J.M. Bonard, G.A.D. Briggs, T. Stockli, K. Metenier, S. Bonnamy, F. Béguin, N.A. Burnham, L. Forró. Elastic modules of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes. *Adv. Mater.*, 11:161–165, 1999.
- [328] M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, R.S. Ruoff. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287:637–640, 2000.
- [329] J.P. Salvetat, G.A.D. Briggs, J.M. Bonard, R.R. Bacsá, A.J. Kulik, T. Stockli, N.A. Burnham, L. Forró. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes. *Phys. Rev. Lett.*, 82:944–947, 1999.
- [330] M.F. Yu, B.S. Files, S. Arepalli, R.S. Ruoff. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Phys. Rev. Lett.*, 84:5552–5555, 2000.
- [331] C. Miko, M. Milas, J.W. Seo, E. Couteau, N. Barisic, R. Gaal, L. Forro. Effect of electron irradiation on the electrical properties of fibers and aligned single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 83:4622–4624, 2003.
- [332] A. Kis, G. Csanyi, J.P. Salvetat, T.N. Lee, E. Couteau, A.J. Kulik, W. Benoit, J. Brugger, L. Forro. Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging. *Nat. Mater.*, 3:153–157, 2004.
- [333] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes. A self-cleaning room temperature titania-nanotube hydrogen gas sensor. *Sens. Lett.*, 1:42–46, 2003.
- [334] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, C.A. Grimes. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes. *J. Mater. Res.*, 18:2588–2593, 2003.
- [335] M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, K. Ong. Unprecedented ultra-high hydrogen gas sensitivity in undoped titania nanotubes. *Nanotechnol.*, 17:398–402, 2006.
- [336] M. Schneider, A. Baiker. Titania-based aerogels. *Cat. Today*, 35:339–365, 1997.

- [337] H. Miyazaki, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira. Hydrogen-sensing properties of anodically oxidized TiO<sub>2</sub> film sensors: Effects of preparation and pretreatment conditions. *Sens. Actuators B*, 108:467–472, 2005.
- [338] A.M. Ruiz, A. Cornet, J.R. Morante. Performances of La-TiO<sub>2</sub> nanoparticles as gas sensing material. *Sens. Actuators B*, 111-112:7–12, 2005.
- [339] A.M. Ruiz, A. Cornet, K. Shimanoe, J.R. Morante, N. Yamazoe. Transition metals (Co, Cu) as additives on hydrothermally treated TiO<sub>2</sub> for gas sensing. *Sens. Actuators B*, 109:7–12, 2005.
- [340] S.H. Si, Y.S. Fung, D.R. Zhu. Improvement of piezoelectric crystal sensor for the detection of organic vapors using nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films. *Sens. Actuators B*, 108:165–171, 2005.
- [341] K.D. Benkstein, S. Semancik. Mesoporous nanoparticle TiO<sub>2</sub> thin films for conductimetric gas sensing on microhotplate platforms. *Sens. Actuators B*, 113:445–453, 2006.
- [342] C.M. Carney, S. Yoo, S.A. Akbar. TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanostructures and their H<sub>2</sub> sensing behavior. *Sens. Actuators B*, 108:29–33, 2005.
- [343] L.L.W. Chow, M.M.F. Yuen, P.C.H. Chan, A.T. Cheung. Reactive sputtered TiO<sub>2</sub> thin film humidity sensor with negative substrate bias. *Sens. Actuators B*, 76:310–315, 2001.
- [344] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Y.X. Li, W. Wlodarski, M.K. Ghantasala. Sensitivity enhancement towards ethanol and methanol of TiO<sub>2</sub> films doped with Pt and Nb. *Sens. Actuators B*, 64:169–174, 2000.
- [345] E. Comini, V. Guidi, C. Frigeri, I. Ricco, G. Sberveglieri. CO sensing properties of titanium and iron oxide nanosized thin films. *Sens. Actuators B*, 77:16–21, 2001.
- [346] V. Demarne, S. Balkanova, A. Grisel, D. Rosenfeld, F. Levy. Integrated gas sensor for oxygen detection. *Sens. Actuators B*, 14:497–498, 1993.
- [347] G.S. Devi, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira. Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>-based powders and their gas-sensing properties. *Sens. Actuators B*, 87:122–129, 2002.
- [348] M. Ferroni, M.C. Carotta, V. Guidi, G. Martinelli, F. Ronconi, O. Richard, D.V. Dyck, J.V. Landuyt. Structural characterization of Nb-TiO<sub>2</sub> nanosized thick-films for gas sensing application. *Sens. Actuators B*, 68:140–145, 2000.
- [349] M. Ferroni, M.C. Carotta, V. Guidi, G. Martinelli, F. Ronconi, M. Sacerdoti, E. Traversa. Preparation and characterization of nanosized titania sensing film. *Sens. Actuators B*, 77:163–166, 2001.
- [350] L. Gao, Q. Li, Z. Song, J. Wang. Preparation of nano-scale titania thick film and its oxygen sensitivity. *Sens. Actuators B*, 71:179–183, 2000.
- [351] M.R. Islam, N. Kumazawa, M. Takeuchi. Titanium dioxide chemical sensor working with AC voltage. *Sens. Actuators B*, 46:114–119, 1998.
- [352] Y.K. Jun, H.S. Kim, J.H. Lee, S.H. Hong. High H<sub>2</sub> sensing behavior of TiO<sub>2</sub> films formed by thermal oxidation. *Sens. Actuators B*, 107:264–270, 2005.
- [353] M. Li, Y. Chen. An investigation of response time of TiO<sub>2</sub> thin film oxygen sensors. *Sens. Actuators B*, 32:83–85, 1996.
- [354] Y.X. Li, K. Galatsis, W. Wlodarski, M. Passacantando, S. Santucci, P. Siciliano, M. Catalano. Microstructural characterization of MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films for gas sensing. *Sens. Actuators B*, 77:27–34, 2001.
- [355] R.K. Sharma, M.C. Bhatnagar, G.L. Sharma. Mechanism in Nb doped titania oxygen sensor. *Sens. Actuators B*, 46:194–201, 1998.

- [356] R.K. Sharma, M.C. Bhatnagar. Improvement of the oxygen gas sensitivity in doped TiO<sub>2</sub> thick films. *Sens. Actuators B*, 56:215–219, 1999.
- [357] J. Sheng, N. Yoshida, J. Karasawa, T. Fukami. Platinum doped titania film oxygen sensor integrated with temperature compensating thermistor. *Sens. Actuators B*, 41:131–136, 1997.
- [358] Y. Shimizu. High H<sub>2</sub> sensing performance of anodically oxidized TiO<sub>2</sub> film contacted with Pd. *Sens. Actuators B*, 83:195–201, 2002.
- [359] E. Sotter, X. Vilanova, E. Llobet, M. Stankova, X. Correig. Niobium-doped titania nanopowders for gas sensor applications. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 7:1395–1398, 2005.
- [360] O.K. Tan, W. Cao, W. Zhu, J.W. Chai, J.S. Pan. Ethanol sensors based on nano-sized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> solid solutions. *Sens. Actuators B*, 93:396–401, 2003.
- [361] A. Trinchì, Y. X. Li, W. Włodarski, S. Kaciulis, L. Pandolfi, S. Viticoli, E. Comini, G. Sberveglieri. Investigation of sol-gel prepared CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films for oxygen gas sensing. *Sens. Actuators B*, 95:145–150, 2003.
- [362] Y. Yamada, Y. Seno, Y. Masuoka, T. Nakamura, K. Yamashita. NO<sub>2</sub> sensing characteristics of Nb doped TiO<sub>2</sub> thin films and their electronic properties. *Sens. Actuators B*, 66:164–166, 2000.
- [363] L. Zheng, M. Hu, T. Xu. TiO<sub>2-x</sub> thin films as oxygen sensor. *Sens. Actuators B*, 66:28–30, 2000.
- [364] H. Kobayashi, K. Kishimoto, Y. Nakato. Reactions of hydrogen at the interface of palladium-titanium dioxide Schottky diodes as hydrogen sensors, studied by work function and electrical characteristic measurements. *Surf. Sci.*, 306:393–405, 1994.
- [365] S. Hasegawa, Y. Sasaki. Oxygen-sensing factor of TiO<sub>2</sub> doped with metal ions. *Sens. Actuators B*, 14:509–510, 1993.
- [366] U. Kirner, K.D. Schierbaum, W. Gopel, B. Leibold, N. Nicoloso, W. Weppner, D. Fischer, W.F. Chu. Low and high temperature TiO<sub>2</sub> oxygen sensors. *Sens. Actuators B*, 1:103–107, 1990.
- [367] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinés, F. Levy. TiO<sub>2</sub> anatase thin films as gas sensors. *Sens. Actuators B*, 26:71–75, 1995.
- [368] K. Shimizu, K. Kashiwagi, H. Nishiyama, S. Kakimoto, S. Sugaya, H. Yokoi, A. Satsuma. Impedancimetric gas sensor based on Pt and WO<sub>3</sub> co-loaded TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> as total NO<sub>x</sub> sensing materials. *Sens. Actuators B*, 130:707–712, 2008.
- [369] G. Montesperelli, A. Pumo, E. Traversa, G. Gusmano, A. Bearzotti, A. Montenero, G. Gnappi. Sol-gel processed TiO<sub>2</sub> films as innovative humidity sensors. *Sens. Actuators B*, 25:705–709, 1995.
- [370] I.C. Cosentino, E.N.S. Muccillo, R. Muccillo. Development of zirconia-titania porous ceramics for humidity sensors. *Sens. Actuators B*, 96:677–683, 2003.
- [371] P.M. Faia, A.J. Ferreira, C.S. Furtado. Establishing and interpreting an electrical circuit representing a TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> series of humidity thick film sensors. *Sens. Actuators B*, 140:128–133, 2009.
- [372] P.M. Faia, C.S. Furtado, A.J. Ferreira. AC impedance spectroscopy: a new equivalent circuit for titania thick film humidity sensors. *Sens. Actuators B*, 107:353–359, 2005.
- [373] P.G. Su, L.N. Huang. Humidity sensors based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles/polypyrrole composite thin films. *Sens. Actuators B*, 123:501–507, 2007.
- [374] E. Traversa, G. Gnappi, A. Montenero, G. Gusmano. Ceramic thin films by sol-gel processing as novel materials for integrated humidity sensors. *Sens. Actuators B*, 31:59–70, 1996.

- [375] F.A. Kroger. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Holland Publishing Company, Amsterdam, 1974.
- [376] S. Talapatra, A.Z. Zambano, S.E. Weber, A.D. Migone. Do not adsorb on the interstitial channels of close-ended single-walled carbon nanotube bundles. *Phys. Rev. Lett.*, 85:138–141, 2000.
- [377] M.M. Calbi, S.M. Gatica, M.J. Bojan, M.W. Cole. Phases of neon, xenon, and methane adsorbed on nanotube bundles. *J. Chem. Phys.*, 115:9975–9981, 2001.
- [378] M. Muris, N. Dupont-Pavlovsky, M. Bienfait, P. Zeppenfeld. Where are the molecules adsorbed? *Surf. Sci*, 492:67–74, 2001.
- [379] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J.P. Lu. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles. *Nanotechnol.*, 13:195–200, 2002.
- [380] B.Y. Wei, M.C. Hsu, Y.S. Yang, S.H. Chien, H.M. Lin. Gases adsorption on single-walled carbon nanotubes measured by piezoelectric quartz crystal microbalance. *Mater. Chem. Phys.*, 81:126–133, 2003.
- [381] A. Kleinhammes, S.H. Mao, X.J. Yang, X.P. Tang, H. Shimoda, J.P. Lu, O. Zhou, Y. Wu. Gas adsorption in single-walled carbon nanotubes studied by NMR. *Phys. Rev. B*, 68:(075418–1)–(075418–6), 2003.
- [382] S.H. Jhi, S.G. Louie, M.L. Cohen. Electronic properties of oxidized carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 85:1710–1713, 2000.
- [383] S. Dag, O. Gulseren, S. Ciraci. A comparative study of O<sub>2</sub> adsorbed carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 380:1–5, 2003.
- [384] M. Cinke, J. Li, C.W. Bauschlicher Jr., A. Ricca, M. Meyyappan. CO<sub>2</sub> adsorption in single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 276:761–766, 2003.
- [385] C. Matranga, L. Chen, M. Smith, E. Bittner, J.K. Johnson, B. Bockrath. Trapped CO<sub>2</sub> in carbon nanotube bundles. *Phys. Chem. B*, 107:12930–12941, 2003.
- [386] W.L. Yim, O. Byl, J.T. Yates Jr., J.K. Johnson. Vibrational behavior of adsorbed CO<sub>2</sub> on single-walled carbon nanotubes. *J. Chem. Phys.*, 120:5377–5386, 2004.
- [387] S.E. Weber, S. Talapatra, C. Journet, A. Zambano, A.D. Migone. Determination of the binding energy of methane on single-walled carbon nanotube bundles. *Phys. Rev. B*, 61:13150–13154, 2000.
- [388] H. Tanaka, M. El-Merraoui, W.A. Steele, K. Kaneko. Methane adsorption on single-walled carbon nanotube: a density functional theory model. *Chem. Phys. Lett.*, 352:334–341, 2002.
- [389] S. Talapatra, A.D. Migone. Adsorption of methane on bundles of closed-ended single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 65:454161–454166, 2002.
- [390] L. Valentini, I. Armentano, L. Lozzi, S. Santucci, and J.M. Kenny. Interaction of methane with carbon nanotube thin films: role of defects and oxygen adsorption. *Mater. Sci. Eng. C*, 24:527–533, 2004.
- [391] G. Onyestyák, J. Valyon, K. Hernádi, I. Kiricsi, L.V.C. Rees. Equilibrium and dynamics of acetylene sorption in multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 41:1241–1248, 2003.
- [392] N. Chakrapani, Y.M. Zhang, S.K. Nayak, J.A. Moore, D.L. Carroll, Y.Y. Choi, P.M. Ajayan. Chemisorption of acetone on carbon nanotubes. *Phys. Chem. B*, 107:9308–9311, 2003.
- [393] M.R. Babaa, N. Dupont-Pavlovsky, E. McRae, K. Masenelli-Varlot. Physical adsorption of carbon tetrachloride on as-produced and on mechanically opened single walled carbon nanotubes. *Carbon*, 42:1549–1554, 2004.
- [394] C.M. Yang, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Yudasaka, S. Iijima. Adsorption behaviors of HiPco single-walled carbon nanotube aggregates for alcohol vapors. *Phys. Chem. B*, 106:8994–8999, 2002.

- [395] J.A. Nisha, M. Yudasaka, S. Bandow, F. Kokai, K. Takahashi, and S. Iijima. Adsorption and catalytic properties of single-wall carbon nanohorns. *Chem. Phys. Lett.*, 328:381–386, 2000.
- [396] H. Ago, R. Azumi, S. Ohshima, Y. Zhang, H. Kataura, M. Yumura. STM study of molecular adsorption on single-wall carbon nanotube surface. *Chem. Phys. Lett.*, 383:469–474, 2004.
- [397] M. Bienfait, B. Asmussen, M. Johnson, P. Zeppenfeld. Methane mobility in carbon nanotubes. *Surf. Sci.*, 460:243–248, 2000.
- [398] S.M. Cooper, B.A. Cruden, M. Meyyappan. Gas transport characteristics through a carbon nanotubule. *Nano Lett.*, 4:377–381, 2004.
- [399] L. Valentini, C. Cantalini, I. Armentano, J.M. Kenny, L. Lozzi, S. Santucci. Highly sensitive and selective sensors based on nanotubes thin films for molecular detection. *Diamond Relat. Mater.*, 13:1301–1305, 2004.
- [400] C.K.W. Adu, G.U. Sumanesekera, B.K. Pradhan, H.E. Romero, P.C. Eklund. Carbon nanotubes: a thermoelectric nano-nose. *Chem. Phys. Lett.*, 337:31–35, 2001.
- [401] S. Peng, K. Cho. Chemical control of nanotube electronics. *Nanotechnol.*, 11:57–60, 2000.
- [402] K.A. Williams, P.C. Eklund. Monte Carlo simulations of H<sub>2</sub> physisorption in finite-diameter carbon nanotube ropes. *Chem. Phys. Lett.*, 320:352–358, 2000.
- [403] G. Stan, M.W. Cole. Hydrogen adsorption in nanotubes. *J. Low Temp. Phys.*, 110:539–544, 1998.
- [404] J. Han. *Carbon nanotubes: Science and application*. CRC Press LLC, Boca Raton, Fla, USA, 2005.
- [405] G.U. Sumanesekera, C.K.W. Adu, S. Fang, P.C. Eklund. Effect of gas adsorption and collisions on electrical transport in single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 85:1096–1099, 2000.
- [406] X.P. Tang, A. Kleinhammes, H. Shimoda, L. Fleming, K.Y. Bennoune, S. Sinha, C. Bower, O. Zhou, Y. Wu. Electronic structures of single-walled carbon nanotubes determined by NMR. *Science*, 288:492–494, 2000.
- [407] R.D. Barnard. *Thermoelectricity in Metals and Alloys*. John Wiley & Sons, New York, N.Y. USA, 1972.
- [408] H.E. Romero, G.U. Sumanesekera, S. Kishore, P.C. Eklund. Effects of adsorption of alcohol and water on the electrical transport of carbon nanotube bundles. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 16:1939–1949, 2004.
- [409] S. Peng, K. Cho. An initio study of doped carbon nanotube sensors. *Nano Lett.*, 3:513–517, 2003.
- [410] Z. Weng-Sieh, A. Zettl, R. Gronsky. Synthesis of B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> nanotubes. *Phys. Rev. B*, 51:11229–11232, 1995.
- [411] W.Q. Han, J. Cummings, X. Huang, K. Bradley, A. Zettl. Synthesis of aligned B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> nanotubes by a substitution-reaction route. *Chem. Phys. Lett.*, 346:368–372, 2001.
- [412] F. Villalpando-Páez, A.H. Romero, E. Muñoz-Sandoval, L.M. Martínez, H. Terrones, M. Terrones. Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CN<sub>x</sub> nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 386:137–143, 2004.
- [413] J. Sippel-Oakley, H.T. Wang, B.S. Kang, Z. Wu, F. Ren, A.G. Rinzler. Carbon nanotube films for room temperature hydrogen sensing. *Nanotechnol.*, 16:2218–2221, 2005.
- [414] J. Chung, K.H. Lee, D. Troya, G.C. Schatz. Multiwalled carbon nanotubes experiencing electrical breakdown as gas sensors. *Nanotechnol.*, 15:1596–1602, 2004.
- [415] C.S. Huang, B.R. Huang, Y.H. Jang, M.S. Tsai, Y.C. Yeh. Three-terminal CNTs gas sensor for N<sub>2</sub> detection. *Diamond Relat. Mater.*, 14:1872–1875, 2005.

- [416] T. Ueda, S. Katsuki, K. Takahashi, H.A. Narges, T. Ikegami, F. Mitsugi. Fabrication and characterization of carbon nanotube based high sensitive gas sensors operable at room temperature. *Diamond Relat. Mater.*, 17:1586–1589, 2008.
- [417] J.L. Barh, J.M. Tour. Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.*, 12:1952–1958, 2002.
- [418] A. Hirsch. Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41:1853–1859, 2002.
- [419] M.L.Y. Sin, G.C.T. Chow, G.M.K. Wong, W.J. Li, P.H.W. Leong, K.W. Wong. Ultralow-power alcohol vapor sensors using chemically functionalized multiwalled carbon nanotubes. *IEEE Trans. Nanotechnol.*, 6:571–577, 2007.
- [420] S. Dag, Y. Ozturk, S. Ciraci, T. Yildirim. Adsorption and dissociation of hydrogen molecules on bare and functionalized carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 72:(155404–1)–(154204–8), 2005.
- [421] J. Kong, M.G. Chapline, H. Dai. Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors. *Adv. Mater.*, 13:1384–1386, 2001.
- [422] A.T. Gee, B.E. Hayden, C. Mormiche, T.S. Nunnery. The role of steps in the dynamics of hydrogen dissociation on Pt(533). *J. Chem. Phys.*, 112:7660–7668, 2000.
- [423] R.A. Olsen, S.C. Badescu, S.C. Ying, E.J. Baerends. Adsorption and diffusion on a stepped surface: atomic hydrogen on Pt(211). *J. Chem. Phys.*, 120:11852–11863, 2004.
- [424] A. Mandelis, C. Christofides. *Physics, Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices*. John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1993.
- [425] M.K. Kumar, S. Ramaprabhu. Nanostructured Pt functionalized multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor. *Phys. Chem. B*, 110:11291–11298, 2006.
- [426] J. Suehiro, S. Hidaka, S. Yamane, K. Imasaka. Fabrication of interfaces between carbon nanotubes and catalytic palladium using dielectrophoresis and its application to hydrogen gas sensor. *Sens. Actuators B*, 127:505–511, 2007.
- [427] J.T. Davis, E.K. Rideal. *Interfacial phenomena*. Academic Press Inc., New York, USA, 1963.
- [428] C.J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press Inc., San Diego, CA, USA, 1990.
- [429] L.L. Hench, J.K. West. The sol-gel process. *Chem. Rev.*, 90:33–72, 1990.
- [430] B.E. Yoldas. A transparent porous alumina. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 54:286–288, 1975.
- [431] L.L. Hench, M.J.R. Wilson, C. Balaban, J.L. Nogués. Sol-gel processing of large silica optics. *Proceedings of 4th International conference on ultrastructure processing of ceramics glasses and composites, Tucson, AZ, 1989*.
- [432] L.L. Hench, S.H. Wang, J.L. Nogués. *Multifunctional materials*. Gunshor R.L. Ed., Bellingham, WA, USA, 1988.
- [433] L.C. Klein, G.J. Garvey. *Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites*. Wiley Eds., New York, USA, 1984.
- [434] M.D. Sacks, T.Y. Tseng. Preparation of SiO<sub>2</sub> glass from model powder compacts: I, Formation and characterization of powders, suspensions, and green compacts. *J. Am. Ceram. Soc.*, 67:526–532, 1984.

- [435] M.D. Sacks, T.Y. Tseng. Preparation of SiO<sub>2</sub> glass from model powder compacts: II, sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 67:532–537, 1984.
- [436] C.J. Brinker, A.J. Hurd. Fundamentals of sol-gel dip-coating. *J. Phys. III*, 4:1231–1242, 1994.
- [437] L.D. Landau, V.G. Levich. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Phys. Chim. URSS*, 17:42–54, 1942.
- [438] B.D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, MA, USA, 1978.
- [439] Y. Gan. Atomic and subnanometer resolution in ambient conditions by atomic force microscopy. *Surf. Sci. Rep.*, 64:99–121, 2009.
- [440] P.S. Ivanov. *Design, Fabrication and Characterization of Thick-Film Gas Sensors*. PhD thesis, Universitat Rovira i Virgili, 2004.
- [441] J.Mendoza Flores, R. Durán Romero, J. Genescá Llongueras. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en corrosión. Notas. *Instituto Mexicano del Petróleo, Universidad Nacional Autónoma de México*, Versión electrónica.
- [442] M.E. Orazem, B. Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2008.
- [443] J.C. Ruiz-Morales, D. Marrero-Lopez, J.T.S. Irvine, P. Nunez. A new alternative representation of impedance data using the derivative of the tangent of the phase angle Application to the YSZ system and composites. *Mater. Res. Bull.*, 39:1299–1318, 2004.
- [444] J.C.C. Abrantes, J.A. Labrincha, J.R. Frade. Representations of impedance spectra of ceramics Part I. Simulated study cases. *Mater. Res. Bull.*, 35:955–964, 2000.
- [445] J.C.C. Abrantes, J.A. Labrincha, J.R. Frade. Representations of impedance spectra of ceramics Part II. Spectra of polycrystalline SrTiO<sub>3</sub>. *Mater. Res. Bull.*, 35:965–976, 2000.
- [446] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West. Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy. *Adv. Mater.*, 2:132–138, 2004.
- [447] D.C. Sinclair, A.R. West. Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO<sub>3</sub> showing positive temperature coefficient of resistance. *J. Appl. Phys.*, 66(8):(1–3850)–(1–3856), 1989.
- [448] J.R. Macdonald. Exact and approximate nonlinear least-squares inversion of dielectric relaxation spectra. *J. Chem. Phys.*, 102:6241–6249, 1995.
- [449] H. Schiclein, A.C. Muller, M. Voigts, A. Krugel, E. Ivers-Tiffée. Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells. *J. Appl. Electrochem.*, 32:875–882, 2002.
- [450] J.R. Macdonald, J.A. Garber. A flexible procedure for analyzing impedance spectroscopy results: Description and illustrations. *J. Electrochem. Soc.*, 124:1022–1030, 1977.
- [451] J.R. Macdonald, J. Schoonman, A.P. Lehen. Applicability and power of complex nonlinear least squares for the analysis of impedance and admittance data. *J. Electroanal. Chem.*, 131:77–95, 1982.
- [452] J.R. Macdonald, L.D. Potter. A flexible procedure for analyzing impedance spectroscopy results: Description and illustrations. *Solid State Ionics*, 24:61–79, 1984.
- [453] B.A. Boukamp. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid State Ionics*, 20:31–44, 1986.

- [454] B.A. Boukamp. A linear Kronig-Kramers transform test for immittance data validation. *J. Electrochem. Soc.*, 142:1885–1894, 1995.
- [455] M.E. Orazem, P. Shukla, M.A. Membrino. Extension of the measurement model approach for deconvolution of underlying distributions for impedance measurements. *Electrochim. Acta*, 47:2027–2034, 2002.
- [456] J.C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, J. Canales-Vázquez, P. Núñez, J.T.S. Irvine. Application of an alternative representation to identify models to fit impedance spectra. *Solid State Ionics*, 176:2011–2022, 2005.
- [457] Mitchell Scientific, Inc. Westfield, NJ, RTI International, Research Triangle Park, NC, USA. Methods for Estimating Air Emissions from Chemical Manufacturing Facilities, Volume 2, Chapter 16, August 2007.
- [458] J.A. Hatfield. A model for estimating process emissions from gas sweep operations in batch and continuous chemical operations. *Environ. Prog.*, 23:45–51, 2004.
- [459] B. Stuart. *Infrared Spectroscopy, Fundamentals and Applications*. Wiley Eds. West Sussex, England, 2004.
- [460] B. White, S. Banerjee, S. O'Brien, N.J. Turro, I.P. Herman. Zeta-potential measurements of surfactant-wrapped individual single-walled carbon nanotubes. *Phys. Chem. C*, 111:13684–13690, 2007.
- [461] T.T. Tsai, C.M. Kao, A. Hong, S.H. Liang, H.Y. Chien. Remediation of TCE-contaminated aquifer by an in situ three-stage treatment train system. *Colloids Surf., A*, 322:130–137, 2008.
- [462] P. Klapetek, D. Necas, C. Anderson. *Gwyddion user guide*. Czech Metrology Institute, , 2009.
- [463] D. Beena, K.J. Lethy, R. Vinodkumar, V.P. Mahadevan Pillai. Influence of substrate temperature on the properties of laser ablated indium tin oxide films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91:1438–1443, 2007.
- [464] Y. Zhong, D. Ping, X. Song, F. Yin. Determination of grain size by XRD profile analysis and TEM counting in nano-structured Cu. *J. Alloys Compd.*, 476:113–117, 2009.
- [465] H. Ulbricht, G. Moos, T. Hertel. Physisorption of molecular oxygen on single-wall carbon nanotube bundles and graphite. *Phys. Rev. B*, 66:(075404–1)–(075404–7), 2002.
- [466] S.M. Lee, Y.H. Lee, Y.G. Hwang, J.R. Hahn, H. Kang. Defect-induced oxidation of graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 82:217–220, 1999.
- [467] B. Huber, H. Gnaser, C. Ziegler. Electrical properties of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> films with different crystallite size. *Surf. Sci.*, 566-568:419–424, 2004.
- [468] H.P. Deshmukh, P.S. Shinde, P.S. Patil. Structural, optical and electrical characterization of spray-deposited TiO<sub>2</sub> thin films. *Mater. Sci. Eng., B*, 130:220–227, 2006.
- [469] C. Demetry, X. Shi. Grain size-dependent electrical properties of rutile (TiO<sub>2</sub>). *Solid State Ionics*, 118:271–279, 1999.
- [470] Y.H. Li, J. Wei, X. Zhang, C. Xu, D. Wu, L. Lu, B. Wei. Mechanical and electrical properties of carbon nanotube ribbons. *Chem. Phys. Lett.*, 365:95–100, 2002.
- [471] L. Zhu, J. Xu, Y. Xiu, Y. Sun, D.W. Hess, C.P. Wong. Growth and electrical characterization of high-aspect-ratio carbon nanotube arrays. *Carbon*, 44:253–258, 2006.
- [472] R. Muller, E. Lange. Multidimensional sensor for gas analysis. *Sens. Actuators*, 9:39–48, 1986.
- [473] H.E. Endres, W. Gottler, H.D. Jander, S. Drost, G. Sverbeglieri, G. Faglia, C. Perego. A systematic investigation on the use of time-dependent sensor signals in signal processing techniques. *Sens. Actuators B*, 25:785–789, 1995.



- [474] H. Nanto, S. Tsubakino, M. Ikeda, F. Endo. Identification of aromas from wine using quartz-resonators gas sensors in conjunction with neural-network analysis. *Sens. Actuators B*, 25:794–796, 1995.
- [475] W. Hongmei, W. Lishi, X. Wanli, Z. Baogui, L. Chengjun, F. Jianxing. An application of artificial neural networks. Simultaneous determination of the concentration of sulfur dioxide and relative humidity with a single coated piezoelectric crystal. *Anal. Chem.*, 69:699–702, 1997.
- [476] H. Sundgren, I. Lundstrom, F. Winqvist, I. Lukkari, R. Carlsson, S. Wold. Evaluation of a multiple gas mixture with a simple MOSFET gas sensor array and pattern recognition. *Sens. Actuators B*, 2:115–123, 1990.
- [477] H. Nanto, T. Kawai, H. Sokooshi, T. Usuda. Aroma identification using a quartz-resonator sensor in conjunction with pattern recognition. *Sens. Actuators B*, 14:718–720, 1993.
- [478] M. Nakamura, I. Sugimoto, H. Kuwano, R. Lemos. Chemical sensing by analysing dynamics of plasma polymer film-coated sensors. *Sens. Actuators B*, 20:231–237, 1994.
- [479] P. Wide, F. Winqvist, D. Driankov. An air-quality sensor system with fuzzy classification. *Meas. Sci. Technol.*, 8:138, 1997.
- [480] T. Eklov, P. Martensson, I. Lundstrom. Enhanced selectivity of MOSFET gas sensors by systematical analysis of transient parameters. *Anal. Chim. Acta*, 353:291–300, 1997.
- [481] R. Gutierrez-Osuna, H.T. Nagle, S.S. Schiffman. Transient response analysis of an electronic nose using multi-exponential models. *Sens. Actuators B*, 61:170–182, 1999.
- [482] H. Hu, M. Trejo, M.E. Nicho, J.M. Saniger, A. García-Valenzuela. Adsorption kinetics of optochemical NH<sub>3</sub> gas sensing with semiconductor polyaniline films. *Sens. Actuators B*, 82:14–23, 2002.
- [483] J. Elizalde-Torres, H. Hu, A. García-Valenzuela. NO<sub>2</sub>-induced optical absorbance changes in semiconductor polyaniline thin films. *Sens. Actuators B*, 98:218–226, 2004.
- [484] L. Carmel, S. Levy, D. Lancet, D. Harel. A feature extraction method for chemical sensors in electronic noses. *Sens. Actuators B*, 93:67–76, 2003.
- [485] M. Sánchez, M.E. Rincón. Sensor response of sol-gel multiwalled carbon nanotubes-TiO<sub>2</sub> composites deposited by screen-printing and dip-coating techniques. *Sens. Actuators B*, 140:17–23, 2009.
- [486] L.C. Chen, F.R. Tsai, S.H. Fang, Y.C. Ho. Properties of sol-gel SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> electrodes and their photoelectrocatalytic activities under UV and visible light illumination. *Electrochim. Acta*, 54:1304–1311, 2009.
- [487] M. Dhayal, S.D. Sharma, C. Kant, K.K. Saini, S.C. Jain. Role of Ni doping in surface carbon removal and photocatalytic activity of nano-structured TiO<sub>2</sub> film. *Surf. Sci.*, 602:1149–1154, 2008.
- [488] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao. Photocatalytic activity of nanometer diameter TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the sol-gel method. *Mater. Chem. Phys.*, 69:25–29, 2001.
- [489] M. Sánchez, M.E. Rincón, R.A. Guirado-López. Anomalous sensor response of TiO<sub>2</sub> films: electrochemical impedance spectroscopy and ab initio studies. *J. Phys. Chem. C*, 113:21635–21641, 2009.
- [490] B. Yeum. Pseudocapacitance associated with CPE. *Echem Software*, Tech Note 24:1–4, 2002.
- [491] M. Wierzbicka, P. Pasierb, M. Rekas. CO<sub>2</sub> sensor studied by impedance spectroscopy. *Physica B*, 387:302–312, 2007.
- [492] C.H. Kim, S.I. Pyun, J.H. Kim. An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations. *Electrochim. Acta*, 48:3455–3463, 2003.

- 
- [493] R.P. Vitiello, J.M. Macak, A. Ghicov, H. Tsuchiya, L.F.P. Dick, P. Schmuki. N-Doping of anodic TiO<sub>2</sub> using heat treatment in ammonia. *Electrochem. Commun.*, 8:544–548, 2006.
- [494] Y. Hara, N.T. Hashimoto, M. Nagaoka. Ab initio study of ammonia adsorption states on an ice surface I: structures, adsorption energies and linear dependences on coverage ratio. *Chem. Phys. Lett.*, 348:107–114, 2001.



# Índice alfabético

- Aerosol
  - definición, 65
- Amoniaco
  - cálculo de concentraciones, 101
  - límites permisibles, 141
  - propiedades, 140
- Análisis térmico
  - definición, 83
- Anatasa, 28
- Ángulo quiral, 40
- ATR
  - teoría, 86
- Brookita, 28
- Caracterización
  - técnicas, 81
- Caracterización química y microestructu-  
ral, 109
- Compositos de TiO<sub>2</sub> con nanotubos de  
carbono
  - técnicas de elaboración, 75
- Conclusiones, 219
- Debye-Scherrer
  - ecuación, 82
- Deconvolución de espectros de EIS
  - teoría, 98
- Defectos cristalinos, 53
- Difracción de rayos X
  - resultados, 134
  - teoría, 81
- Dióxido de titanio, fases cristalina, 28
- Dip coating
  - técnica, 69
- Doble capa eléctrica, 88
- Emulsión
  - definición, 65
- Espectroscopía de impedancia electroquí-  
mica, 94
  - teoría, 96
- Espectroscopía en el infrarrojo
  - teoría, 83
- Espectroscopía infrarroja
  - resultados, 113
- Frenkel
  - defecto, 53
- FTIR
  - teoría, 86
- Función de transferencia
  - capacitor, 215
  - resistor, 172
- Grafeno
  - estructura atómica, 38
  - estructura electrónica, 38
- Hidrólisis

- definición, 66
- Isopropóxido de titanio
  - molécula, 74
- Materiales
  - elaboración, 71
- Microscopía de fuerza atómica, 90
  - resultados, 122
- Microscopía óptica
  - resultados, 118
- Movimiento Browniano
  - definición, 65
- Nanomaterial
  - definición, 28
- Nanotubos de carbono, 37
  - estado del arte
    - compositos con  $\text{TiO}_2$ , 60
    - nanotubos funcionalizados, 60
    - resistores, 59
    - transistores de efecto de campo, 58
  - estructura, 39
  - multipared, 43
  - propiedades electrónicas y conductivas, 43
  - propiedades mecánicas, 49
  - sensado
    - estado del arte, 54
    - técnicas de preparación, 76
    - técnicas de purificación y funcionalización, 75
  - unipared, 42
- Perspectivas, 220
- Potencial zeta, 87
  - resultados, 115
  - teoría de la medición, 88
- Quiralidad, 39
- Radio hidrodinámico, 89
- Resistividad
  - técnicas de medición, 93
- Rutilo, 28
- Schottky
  - barrera de potencial, 18
  - defecto, 53
  - diodo
    - definición, 17
    - principio de funcionamiento, 17
- Sensado
  - principios, 11
- Sensado de amoníaco
  - resultados, 139
- Sensor
  - ancho de banda, 15
  - definición, 11
  - exactitud, 13
  - función de transferencia, 12
  - histéresis, 13
  - incertidumbre, 13
  - irreversibilidad, 13
  - linealidad, 13
  - parámetros de rendimiento, 12
  - rango dinámico, 13
  - resolución, 15
  - respuesta, 26
  - reversibilidad
    - definición, 27
  - ruido, 13
  - sensitividad, 13, 26
  - tiempo de adsorción, 26
  - tiempo de desorción, 26
- Sensor activo, 11
- Sensor capacitor
  - principio de, 23
- Sensor catalítico, 14
- Sensor electroquímico, 14

- Sensor pasivo, 12
- Sensor Pellistor, 14
- Sensor resistor, 15
- principio de funcionamiento, 15
- Sensores
- parámetros de caracterización, 26
  - tipos, 14
- Sensores capacitores
- resultados, 174
- TiO<sub>2</sub>
- resultados, 174
- TiO<sub>2</sub>-CNT
- resultados, 186
- TiO<sub>2</sub>/CNT
- CNT por goteo, resultados, 200
  - CNT por spray, resultados, 209
- Sensores de gas
- problemas recurrentes, 62
- Sensores resistores
- nanotubos de carbono
    - resultados, 141
- resultados, 141
- TiO<sub>2</sub>
- resultados, 141
- TiO<sub>2</sub>-CNT
- resultados, 147
- TiO<sub>2</sub>/CNT
- CNT por goteo, resultados, 162
  - CNT por spray, resultados, 167
- Sensores típicos, 13
- Sistemas de generación de vapores, 93
- Sol
- definición, 65
- Sol gel
- densificación, 69
  - deshidratación, 68
  - envejecimiento, 68
  - gelación, 68
  - mezclado, 67
  - proceso, 67
  - secado, 68
  - técnica, 65
  - vaciado, 68
- Sólido amorfo
- definición, 81
- Sólido cristalino
- definición, 81
- Stern
- capa externa, 89
  - capa interna, 89
- Stokes-Einstein
- ecuación, 87
- Tamaño de partícula, 87
- resultados, 115
  - teoría de la medición, 87
- Termogravimetría
- resultados, 109
  - teoría, 83
- TFE
- Teoría de la emisión de campo termoiónico, 22
- Tiempo de adsorción, 26
- Tiempo de desorción, 26
- Tiempo de recuperación, 26
- Tiempo de respuesta, 26
- TiO<sub>2</sub>, 75
- fases cristalinas, 28
  - nanométrico, 28
    - propiedades electrónicas, 35
    - propiedades estructurales, 33
    - variables de caracterización, 31
- parámetros de las fases cristalinas, 29
  - propiedades, 27
  - sensado
    - estado del arte, 50

- técnica de elaboración por dip coating,  
75
- técnica de elaboración por serigrafía,  
73
- TiO<sub>2</sub>-CNT
  - técnica de elaboración por dip coating,  
77
  - técnicas de elaboración por serigrafía,  
76
- TiO<sub>2</sub>/CNT
  - CNT depositados por goteo
    - técnicas de elaboración, 79
  - CNT depositados por spray
    - técnicas de elaboración, 79
- Vector quiral, 39