

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

SÍNTESIS SOLVOTÉRMICA Y CARACTERIZACIÓN DE  
ARREGLOS DE NANOESTRUCTURAS 1-D DE TiO<sub>2</sub>  
COMO SENSOR DE GASES

TESIS  
PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES

PRESENTA:  
Ing. OSCAR ANDRÉS JARAMILLO QUINTERO

DIRECTORA DE TESIS:  
Dra. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

A mis padres, Flor y Oscar

A mi hermana, Juanita

A Sophia

A mi familia y amigos

# Agradecimientos

Un agradecimiento muy especial a la Dra. Marina Elizabeth Rincón por el seguimiento e interés mostrado durante toda la dirección de esta tesis.

A mi comité tutor, Dra. Hailin Zhao Hu y Dr. Ignacio González Martínez por la colaboración y ayuda prestada durante estos dos años.

A los miembros del jurado evaluador, Dra. Elizabeth Chavira Martínez, Dr. Guillermo Santana Rodríguez, Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos y Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos por todas las contribuciones y mejoras realizadas a esta tesis.

A los técnicos del Centro de Investigación en Energía de la UNAM, María Luisa Ramón García, Oscar Gómez Daza, Rogelio Morán y Patricia Altuzar Coello, por su asistencia técnica en la caracterización y asesoría en deposición serigráfica de las películas solvotérmicas obtenidas durante esta tesis.

A mis amigos de laboratorio, Mauricio Solís de la Fuente, Germán Alvarado Tenorio y Julio César Calva Yáñez, con los que he compartido parte de la realización de esta tesis, la ayuda prestada y por el tiempo que pasamos juntos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría.

Al Centro de Investigación en Energía, por brindarme las instalaciones e infraestructura.



# Contenido

Resumen .....	3
Abstract.....	4
1. Introducción.....	6
1.1. Justificación.....	6
1.2. Antecedentes.....	8
1.3. Objetivo General.....	9
1.4. Objetivos Específicos.....	9
2. Marco Teórico.....	11
2.1 Principios básicos de sensores .....	11
2.2 Clasificación de sensores .....	12
2.3 Sensores químicos de gases.....	13
2.3.1 Caracterización de sensores químicos de gases .....	14
2.4 Sensores químicos de gases de semiconductores de óxido metálico .....	16
2.4.1 Sensores de tipo resistor .....	16
2.4.2 Mecanismo básico de detección.....	17
2.5 Nanosensores químicos de gases semiconductores de óxido metálico.....	18
2.5.1 Propiedades de los nanomateriales.....	19
2.5.2 Mecanismo básico de detección.....	20
2.6 Óxido de titanio $\text{TiO}_2$ .....	22
2.6.1 Estructuras cristalinas de $\text{TiO}_2$ .....	22
2.6.2 Propiedades eléctricas/electrónicas de $\text{TiO}_2$ .....	23
2.7 Nanoestructuras 1-D de $\text{TiO}_2$ .....	24
2.7.1 Síntesis de nanoestructuras 1-D de $\text{TiO}_2$ .....	25
2.7.2 Nanoestructuras 1-D de $\text{TiO}_2$ como sensores de gases .....	31
3. Metodología Experimental.....	36
3.1 Lista de reactivos.....	36

3.1.1 Líquidos.....	36
3.1.2 Sólidos.....	36
3.1.3 Gases.....	36
3.2 Sustratos.....	36
3.2.1 Protocolo de limpieza .....	37
3.3 Síntesis de nanoestructuras 1-D de TiO <sub>2</sub> .....	37
3.3.1 Modificación de los sustratos con núcleos de TiO <sub>2</sub> (capa nucleadora) .....	37
3.3.2 Síntesis solvotérmica.....	39
3.3.3 Película serigráfica.....	40
3.4 Caracterización .....	41
3.4.1 Difracción de rayos X (XRD) .....	41
3.4.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) .....	43
3.4.3 Espesores de las películas.....	44
3.4.4 Sensor de etanol .....	45
4. Morfología y Estructura Cristalina de Películas Solvotérmicas.....	49
4.1 Efecto del número de inmersiones .....	49
4.2 Efecto del pH.....	54
4.3 Efecto del sustrato .....	58
5. Sensor de etanol.....	61
5.1 Respuesta dinámica .....	61
5.2 Respuesta del sensor .....	64
Conclusiones .....	70
Apéndice 1. Dip-coating .....	72
Apéndice 2. XRD con haz rasante.....	75
Apéndice 3. FESEM.....	77
Apéndice 4. Geometrías de los contactos.....	79

# Resumen

En esta tesis se reporta la síntesis y caracterización de nanoestructuras unidimensionales (1-D) de  $\text{TiO}_2$  obtenidas por el método solvotérmico, y su aplicación como sensores de gases. Como objetivos particulares, se estudió el efecto del sustrato y de la presencia de una capa de nucleación en la morfología y estructura cristalina de películas de  $\text{TiO}_2$  1-D obtenidas por medio de la síntesis solvotérmica. Se utilizaron sustratos de vidrio, vidrio conductor de óxido de indio dopado con estaño (ITO) y vidrio conductor de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Los sustratos se modificaron con una capa nucleadora de  $\text{TiO}_2$  por la técnica de inmersión (dip-coating) previo a la síntesis solvotérmica, para proveer sitios de nucleación en el crecimiento de las películas. La densidad de la capa nucleadora se controló con el número de inmersiones y el pH de la solución. Los resultados de microscopía electrónica de barrido de efecto campo indicaron que para todas las condiciones de nucleación sobre ITO, existe una población dual de nanopartículas y nanoflores de  $\text{TiO}_2$ , mientras que sobre FTO, sólo se aprecian arreglos de nanoalambres de rutilo. También se encontró que las películas crecidas sobre ITO sin modificar están constituidas por nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en la fase anatasa. El efecto de incrementar el número de inmersiones en películas crecidas sobre ITO resultó en un incremento en tamaño y número de nanoflores. En contraste, el número de nanoflores disminuyó con el incremento del pH de la solución de inmersión. Las películas obtenidas se probaron como sensores de etanol a temperatura ambiente en la plataforma de resistor. La comparación de películas dominadas por morfologías y fases cristalinas específicas, indicaron que los sensores elaborados con películas solvotérmicas constituidas de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  tienen propiedades de detección superiores a los arreglos 1-D de nanoflores y nanoalambres, probablemente por el efecto combinado de mayor área y mayor contenido de anatasa.

# Abstract

This thesis reports the synthesis and characterization of one-dimensional (1-D)  $\text{TiO}_2$  nanostructures obtained by the solvothermal method, and their application as gas sensors. Specific goals were based on the study of the substrate effect with and without a nucleation layer on the morphology and crystalline structure of 1-D  $\text{TiO}_2$  films grown by solvothermal synthesis. The substrates used were glass substrates, transparent conductive tin-doped indium oxide (ITO) and fluorine-doped tin oxide (FTO) substrates. These substrates were modified with a  $\text{TiO}_2$  nucleation layer by dip-coating prior to the solvothermal synthesis, to provide nucleation sites for film growth. The density of the nucleation layer was controlled by varying the number of dips and the dipping solution pH. Field emission scanning electron microscopy results indicated that at all nucleation conditions on ITO, showed a dual population of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and nanoflowers, while on FTO, arrays of rutile nanowires were the only one formed. Similarly, films grown on unmodified ITO substrates were constituted entirely by anatase nanoparticles. The effect of increasing the number of dips on films grown on ITO resulted in an increase in the size and number of nanoflowers. In contrast, the number of nanoflowers decreases with the increase in pH. The solvothermal films were used as room temperature ethanol sensors in the resistor platform. The comparison of solvothermal films dominated by a specific morphology and crystalline phase indicated that  $\text{TiO}_2$  nanoparticles showed a superior ethanol sensing properties than nanoflowers and nanowires, probably due to the combined effect of larger surface area and anatase content.



# 1. Introducción

## 1.1. Justificación

La preparación de materiales con propiedades de sensado es una necesidad actual, debido a que el rápido crecimiento industrial y poblacional, ha originado un deterioro considerable del medio ambiente. Los dispositivos de sensado convencionales utilizan técnicas como espectrometría de masa, cromatografía de gases o espectroscopía óptica, que son costosas y con un consumo de tiempo muy alto [1]. Los materiales de óxidos metálicos, tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , entre otros, están siendo muy utilizados en el sensado de gases por su bajo costo, fácil producción y tamaño compacto. En muchos de estos dispositivos, la operación de los sensores de gases está basada en las variaciones de la resistencia (conductividad) de los materiales quimioresistivos bajo efectos del gas analizado. Los materiales nanoestructurados han surgido como materiales promisorios, ya que su reducción en tamaño les provee propiedades físicas y químicas únicas, tales como confinamiento cuántico y movilidad iónica y electrónica alta [2-3]. Los sensores de gases basados en nanomateriales, están mejorando las características estáticas de sensibilidad, selectividad y rapidez de respuesta del sensor.

El óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un material semiconductor de tipo n, químicamente estable, no tóxico y biocompatible. Las nanoestructuras derivadas de  $\text{TiO}_2$  han atraído la atención de investigadores para aplicaciones en los campos de sensado, celdas solares sensibilizadas con tintes, fotocatalisis y pinturas [4-7]. Estas aplicaciones están fuertemente influenciadas por su estructura cristalina. Las estructuras cristalinas más conocidas del  $\text{TiO}_2$  son la anatasa y el rutilo. El rutilo desde el punto de vista termodinámico es más estable que la anatasa, mientras que la anatasa es metaestable a temperatura ambiente y se transforma de manera irreversible en rutilo mediante calentamiento a alta temperatura ( $>500^\circ\text{C}$ ). A causa de su estabilidad química en ambientes hostiles, las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  han sido utilizadas en la detección de acetona, etanol, hidrógeno y monóxido de carbono.

Las nanoestructuras unidimensionales (1-D) de  $\text{TiO}_2$  son particularmente interesantes por su extraordinaria flexibilidad estructural que se puede combinar con otras propiedades. Estas nanoestructuras 1-D de  $\text{TiO}_2$  no solo tienen las fascinantes propiedades que poseen en bulto, tales como piezoelectricidad, detección química y fotodetección, sino que también

tienen propiedades únicas asociadas con su geometría anisotrópica y confinamiento cuántico [8, 9].

En la actualidad, la síntesis de nanoestructuras está directamente enfocada en la fabricación y diseño de nanoestructuras 1-D de  $\text{TiO}_2$ , para incrementar el crecimiento de formas cristalinas definidas que ofrezcan una funcionalidad óptima de planos cristalográficos deseados. Avances en las técnicas químicas de síntesis han permitido la alteración y manipulación de las propiedades magnéticas y eléctricas de estas nanoestructuras 1-D.

Las técnicas de síntesis más empleadas para obtener nanoestructuras 1-D de  $\text{TiO}_2$ , incluyen los métodos de anodización electroquímica, deposición química de vapor (CVD), sol-gel, y la síntesis hidrotérmica y solvotérmica [10-14]. Entre todos estos métodos, la síntesis hidrotérmica/solvotérmica de  $\text{TiO}_2$  es un proceso prometedor debido a su simplicidad, rápida velocidad de reacción y bajo costo. La ventaja de los sistemas no hidrolíticos es la supresión de la hidrólisis descontrolada al principio de la reacción de condensación. Por esto, el método solvotérmico tiene un alto potencial para la preparación de nanoestructuras sobre sustratos de óxidos conductivos (TCO).

Las características de la superficie del sustrato, tienen un enorme impacto en la adherencia, dirección y morfología de las nanoestructuras que crecerán sobre el sustrato. Por esta razón, una capa nucleadora ayuda a tener control en el crecimiento de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  sobre el sustrato.

En el presente estudio se depositaron nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  sobre sustratos modificados de óxido de indio dopado con estaño (ITO) y óxido de estaño dopado con flúor (FTO), mediante la adición de una capa nucleadora por medio de la técnica de dip-coating, seguido por la síntesis solvotérmica. Se evaluó el efecto del sustrato y de la capa nucleadora sobre la morfología y microestructura de las películas de nanoestructuras 1-D de  $\text{TiO}_2$ .

Dado que existen pocos reportes sobre el monitoreo de gases usando películas delgadas de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  obtenidas por la ruta solvotérmica, se evaluó el cambio de las resistividades de las películas solvotérmicas al ser expuestas a ambientes de diferentes concentraciones de etanol.

## 1.2. Antecedentes

Hasta hace unos años, el método de anodización electroquímica era el más usado para el crecimiento de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  [15-17]. Sin embargo, la síntesis solvotérmica está ganando popularidad entre los investigadores, dado a que es eficiente para la obtención de una distribución más estrecha de partícula con mejor cristalinidad [14, 18-26]. Grimes y col. [19] utilizaron el método solvotérmico para el crecimiento de arreglos de nanoalambres de rutilo sobre sustratos de FTO, con tetrabutil titanato y tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) como los precursores de titanio, demostrando potenciales aplicaciones en el campo fotovoltaico. De igual forma, Zhou y col. [20] usaron un método general para la síntesis solvotérmica de nanoalambres de rutilo sobre diferentes sustratos incluyendo FTO, portaobjetos de vidrios, ITO, Si/ $\text{SiO}_2$ , con diferentes precursores de titanio como  $\text{TiCl}_4$ , isopropóxido de titanio (TTIP) y n-butóxido de titanio (TNBT), para uso potencial en aplicaciones con celdas solares. Que y col. [21] reportaron un método solvotérmico directo para el crecimiento de nanoestructuras 1D de  $\text{TiO}_2$  sobre FTO, empleando tetrabutil titanato como precursor de titanio, utilizado como fotoánodo para el ensamble de celdas solares sensibilizadas con tinte.

En relación al uso de capas nucleadoras, Wang y col. [22] obtuvieron arreglos de nanobarras de  $\text{TiO}_2$ , depositando mediante la técnica de spin-coating una capa de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre el sustrato de vidrio, seguido por un recocido y posterior colocación en una autoclave con una solución precursora preparada con tricloruro de titanio ( $\text{TiCl}_3$ ). Demostraron que el crecimiento de las nanobarras sobre sustratos con capas nucleadoras tiene mejor orientación y densidad uniforme comparadas con sustratos no modificados. Mullins y col. [23] sintetizaron nanoalambres de  $\text{TiO}_2$  altamente ordenados sobre FTO mediante el procedimiento solvotérmico, previa colocación de una capa semilla, poniendo el sustrato durante 30 minutos en una solución de tetracloruro de titanio en n-hexano, que aumentó la adherencia y espesor de la película de nanoalambres de  $\text{TiO}_2$ ; estos autores usaron isopropóxido de titanio como precursor. Yu y col. [24] presentaron 5 métodos de modificación del sustrato de FTO para implantar cristales semillas, previos a la síntesis solvotérmica para la obtención de nanoalambres de  $\text{TiO}_2$ . Dos de los métodos utilizan la técnica de spin-coating de diferentes tamaños de partícula, uno por inmersión del sustrato en una solución de  $\text{TiCl}_4$ , otro por goteo de una solución de  $\text{TiCl}_4$  al sustrato y un sustrato sin modificar. Los precursores presentes en la solución para la síntesis solvotérmica fueron  $\text{TiCl}_4$  y TNBT.

Hasta el momento, la aplicación de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  obtenidos por síntesis solvotérmica ha estado enfocada a celdas solares y no a nanosensores. Wang y col. [27] fabricaron nanosensores de humedad relativa usando películas de arreglos de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  dopados con nitrógeno y producidos mediante el procedimiento de anodización electroquímica de una lámina de Ti, que mostró propiedades resistivas y capacitivas para el sensado de humedad en el intervalo de 11.3-93.6%. Yang y col. [28] diseñaron un novedoso sensor para la detección de humedad usando películas delgadas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  que fueron obtenidas por síntesis de anodización electroquímica. Las muestras calcinadas a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  mostraron una alta sensibilidad con cerca de 2 órdenes de cambio en la resistencia.

Aunque la síntesis solvotérmica de nanoestructuras 1D de  $\text{TiO}_2$  ha avanzado de una manera positiva utilizando diferentes sustratos, raramente se reporta en el campo de sensado de gases. De los pocos trabajos hidrotérmicos/solvotérmicos en sensores, Liu y col. [29] sintetizaron 4 tipos de nanocintas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas por la técnica solvotérmica, con la deposición del precipitado sobre un tubo cerámico usado para el sensado de etanol. La respuesta del sensor obtenida estuvo entre un intervalo de 33-46 a una temperatura de trabajo de  $250^\circ\text{C}$  para una concentración de 500 ppm de etanol. Wu y col. [30] estudiaron el sensado de acetona, etanol, CO y  $\text{H}_2$  de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sintetizados por el método hidrotérmico, y cuyo precipitado fue puesto sobre un tubo cerámico. Las películas exhibieron una alta respuesta (cerca de 20) al etanol más que a los otros gases probados a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$ , donde la respuesta estaba definida como el cociente de la resistencia al aire entre la resistencia al gas.

### 1.3. Objetivo General

Síntesis y caracterización de nanoestructuras 1-D de  $\text{TiO}_2$  obtenidas por el método solvotérmico para utilizarlas como sensor de gases.

### 1.4. Objetivos Específicos

- Estudio del efecto de la capa nucleadora en la microestructura y morfología de las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas por el método solvotérmico.
- Evaluación del efecto de la microestructura y morfología de las películas solvotérmicas en las propiedades de detección de gases.

## Referencias

- [1] Lee, D.D.; Lee D.S., *IEEE Sensors J.*, 1 214–224 (2001).
- [2] Korotcenkov, G., *Chemical Sensors, Fundamentals of Sensing Materials, Volume 2: Nanostructured Materials*, Momentum Press, New York (2010).
- [3] Rao, C.N.R.; Müller, A.; Choctham, A.K., *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim (2006).
- [4] Chang, C.; Chen, C.; Chen, C.; Kuo, C. *Thin Solid Films*, 520 [5] 1546–1553 (2011).
- [5] Shao, F.; Sun, J.; Gao, L.; Yang S.; Luo, J., *J. Phys. Chem. C*, 115 1819–1823 (2011).
- [6] Shiraiishi, Y.; Sugano, Y.; Tanaka, S.; Hirai, T., *Angew. Chem. Int.*, 49 [9] 1656–1660 (2010).
- [7] Thongkanluang, T., *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 8 [6] 1451–1458 (2011).
- [8] Chen, X.B.; Mao, S.S., *Chem. Rev.*, 107 2891–2959 (2007).
- [9] Wu, Y.; Yu, J.; Liu, H.M.; Xu, B.Q., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10 [10] 6707–6719 (2010).
- [10] Baram, N.; Ein-Eli, Y., *J. Phys. Chem. C*, 114 9781–9790 (2010).
- [11] Cao, Z.; Sun, L.; Cao X.; He, Y., *Adv. Mat. Res.*, 152–153 391–394 (2011).
- [12] Addamo, M.; Augugliaro, V.; Di Paola, A. Garca-lopez, E.; Loddo, V.; Marc, G.; Palmisano, L., *Thin Solid Films* 516 [12] 3802–3807 (2008).
- [13] Liu, B.; Aydil, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 131 398–53990 (2009).
- [14] Gonzalo-Juan, I.; McBride, J.R.; Dickerson, J.H., *Nanoscale*, 3 3799–3804 (2011).
- [15] Gong, D; Grimes, C.A.; Varghese, O.K.; Hu, W., Singh, R.S.; Chen, Z.; Dickey, E., *J. Mater. Res.*, 16 3331 (2001).
- [16] Chun, K. Y.; Park, B. W.; Sung, Y. M.; Kwak, D. J.; Hyun, Y. T.; Park, M. W., *Thin Solid Films*, 517 4196 (2009).
- [17] Albu, S.P.; Schmuki, P., *Phys. Status Solidi RRL*, 4 151 (2010).
- [18] Chen, X.; Mao, S.S., *Chem. Rev.*, 107 [7] 2891 (2007).
- [19] Feng, X.; Shankar, K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Latempa, T. J.; Grimes, C. A., *Nano Lett.*, 8 3781–3786 (2008).
- [20] Kumar, A.; Madaria, A.R.; Zhou, C., *J. Phys. Chem. C*, 114 7787–7792 (2010).
- [21] Jia, Q.; Quc, W.; Zhang, J., *Phys. Status Solidi A*, 208 [10] (2011).
- [22] Li, Y.; Guo, M.; Zhang, M.; Wang, X., *Mat. Res. Bull.*, 44 1232–1237 (2009).
- [23] Hoang, S.; Guo, S.; Hahn, N.T.; Bard, A.J.; Mullins, C.B., *Nano Lett.*, 12 26–32 (2012).
- [24] Wei, Z.; Yao, Y.; Huang, T.; Yu, A., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 1871–1879 (2011).
- [25] Wei, Z.; Roushi, L.; Huang, T.; Yu, A., *Electrochim. Acta*, 56 7696–7702 (2011).
- [26] Wang, H.; Bai, Y.S.; Zhang, H.; Zhang, Z.H.; Li, J.H.; Guo, L., *J. Phys. Chem. C*, 114 16451–16455 (2010).
- [27] Wang, Q.; Pan, Y.Z.; Huang, S.S.; Ren, S.T.; Li, P.; Li, J.J., *Nanotechnology*, 22 025501 (2011).
- [28] Zhang, Y.; Fu, W.; Yang, H.; Qi, Q.; Zeng, Y.; Zhang, T.; Ge, R.; Zou, G., *Appl. Surf. Sci.*, 254 5545–5547 (2008).
- [29] Hu, P.; Du, G.; Zhou, W.; Cui, J.; Lin, J.; Liu, H.; Liu, D.; Wang, J.; Chen, S., *J. Am. Chem. Soc.* 2 3263–3269 (2010).
- [30] Wang, Y.L.; Tan, S.; Wang, J.; Tan, Z.J.; Wu, Q.X.; Jiao, Z.; Wu, M.H., *Chin. Chem. Lett.*, 22 603–606 (2011).

## 2. Marco Teórico

### 2.1 Principios básicos de sensores

Un *instrumento* es un dispositivo que transforma una variable física de interés (mensurando), en una forma que es adecuada para su registro (medición). La Figura 2.1 presenta un modelo generalizado de un instrumento. El proceso físico que debe medirse se encuentra a la izquierda de la figura, y el mensurando está representado por una variable física observable  $X$ . La variable observable  $X$  no tiene que ser necesariamente el mensurando, pero si debe tener relación con el mensurando de alguna manera conocida. Por ejemplo, la masa de un objeto a menudo se mide por el proceso de pesaje, donde el mensurando es la masa, pero la variable de medición física es la fuerza descendiente que ejerce sobre la masa el campo gravitatorio de la Tierra. La Tabla 2.1 muestra algunas variables físicas medibles.

Dado que existen seis diferentes clases de variables de señales  $M$ , mecánica, térmica, eléctrica, magnética, química y radiación (corpúscular y electromagnética), cualquier instrumento que convierta una señal de una clase en otra de clase diferente es un *transductor*. Distintos ejemplos que pertenecen a cada clase de variable de señal se dan en la Tabla 2.2.

El elemento funcional clave del modelo del instrumento mostrado en la Figura 2.1 es el *sensor*. Un sensor es un elemento que produce una señal eléctrica relacionada con la variable física de entrada.

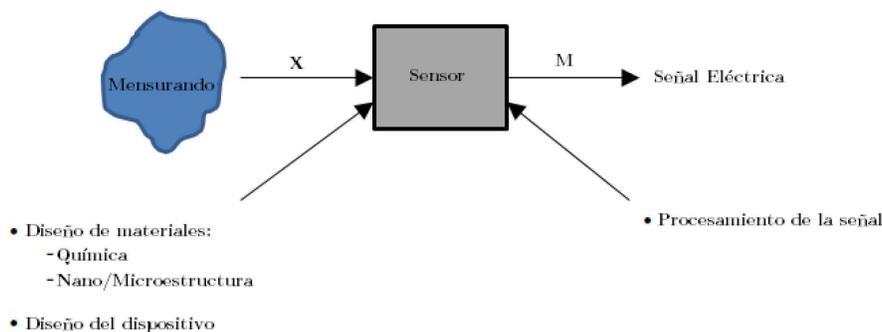


Figura 2.1. Modelo simple de un instrumento.

Tabla 2.1. Variables físicas comunes.

Variables físicas comunes	
• Fuerza	• Resistencia
• Longitud	• Capacitancia
• Temperatura	• Tiempo
• Aceleración	• ...
• Velocidad	

Tabla 2.2. Variables de señales típicas y ejemplos.

Variables de señales	Ejemplos
Mecánicas	Longitud, área, volumen, todos los derivados del tiempo tales como lineal/angular velocidad/aceleración, flujo másico, fuerza, torque, presión
Térmicas	Temperatura, calor específico, entropía, flujo calórico
Eléctricas	Voltaje, corriente, carga, resistencia, inductancia, capacitancia, constante dieléctrica, polarización, campo eléctrico, frecuencia, momento dipolar
Magnéticas	Intensidad de campo, densidad de flujo, momento magnético, permeabilidad
Radiación	Intensidad, fase, longitud de onda, polarización, transmitancia, índice de refracción
Químicas	Composición, concentración, pH, potencial de oxidación-reducción

La diferencia entre sensor y transductor es a menudo muy pequeña. Un sensor realiza la acción de un transductor, mientras que el transductor debe necesariamente sensor alguna cantidad física. La diferencia radica en la eficiencia de la conversión de energía. El propósito de un sensor es el de detectar y medir, y no interesa si su eficiencia es de 10% o de 0.01%. Por el contrario, un transductor está destinado a convertir energía, y su eficiencia es importante, aunque en algunos casos esta no sea muy alta. Por consecuencia, la eficiencia de conversión es importante para un transductor y no para un sensor.

## 2.2 Clasificación de sensores

Existen diferentes criterios para la clasificación de sensores, como lo son,

- principio de efecto/transducción físico o químico;
- mensurando;
- tecnología y material;
- aplicación;
- costo;
- precisión.

La preferencia por cualquiera de estos criterios está basada en el tipo de usuario. Para estudiantes, la clasificación de acuerdo al principio es la más adecuada; para aplicaciones

ingenieriles, la clasificación por el mensurando o aplicación es la deseada; y para desarrollo e investigación, conviene la clasificación por tecnología y materiales. El criterio por costo y precisión, es utilizada en catálogos y fichas técnicas.

La clasificación más utilizada en la actualidad fue realizada por Middlechock y Noorlag [1], y está basada en el principio de transducción. Ellos distinguieron entre el principio de *autogeneración* y de *modulación*. Los sensores basados en el principio de autogeneración, también conocidos como *activos*, operan sin una fuente de energía auxiliar (ej., efectos termoelectricos, piezoelectricos y fotoelectricos). Aquellos que operan bajo el principio de modulación, llamados *pasivos*, requieren de una fuente de energía auxiliar, por ejemplo, los efectos piezoresistivos y magnetoresistivos requieren que una corriente eléctrica pase a través del material, y que esta corriente sea modulada por el esfuerzo mecánico o el campo magnético.

Considerando las señales de salida, los sensores se clasifican en *análogos* y *digitales*. En los sensores análogos los cambios en la salida son directamente proporcionales a la señal de entrada. La mayoría de las señales físicas que muestra la Tabla 2.1, tienden a ser continuas en estado natural y a ser medidas por un sensor análogo, para ser representados por una señal análoga. Los sensores digitales proveen una señal que es una representación digital directa del mensurando. Los sensores digitales son básicamente dispositivos binarios (“encendido” o “apagado”). Esencialmente, una señal digital solo existe en valores discretos de tiempo (o espacio).

Con el fin de estudiar estos múltiples dispositivos, se acostumbra a clasificarlos de acuerdo al mensurando. A esta clasificación pertenecen los sensores de *composición química, temperatura, flujo, nivel, humedad, pH, velocidad, posición, aceleración*, entre otros. Sin embargo, esta clasificación puede ser ardua por el sin número de cantidades que se pueden medir. Por ejemplo, la variedad de gases presentes en el aire por la polución, o el gran número de proteínas presentes en el cuerpo humano.

### 2.3 Sensores químicos de gases

Un *sensor químico* es un dispositivo utilizado para la determinación cualitativa o cuantitativa de un analito a través de una reacción. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define al sensor químico como un dispositivo que transforma

información química, que va desde una concentración de un componente de una muestra específica hasta un análisis de composición total, en una señal analítica útil [2].

Un *sensor químico de gases* opera de la misma forma que cualquier otro sensor químico, esto es, una transferencia de carga ocurre entre las moléculas del gas a detectar y el material “sensible”, dando como resultado una señal eléctrica relacionada con el tipo y número de moléculas del gas.

Un sensor químico de gases debe tener las siguientes características,

- transformar cantidades químicas en señales eléctricas;
- respuesta rápida;
- operar continuamente en un periodo largo de tiempo;
- ser pequeño;
- ser barato;
- ser específico.

Los sensores químicos de gases pueden ser clasificados de muchas formas. Dependiendo del principio de operación se dividen en sensores *electroquímicos*, *térmicos*, *termoeléctricos*, *de conductividad* o *de tipo resistor*, *de función de transferencia*, *diodo Schottky*, *fotoacústicos*, *másicos* y *sensores Langmuir-Blodgett*.

### 2.3.1 Caracterización de sensores químicos de gases

El criterio definido por la química analítica tradicional, fue establecido principalmente para la caracterización de resultados y procesos analíticos, pero no para describir los instrumentos [3]. Se debe distinguir si un proceso (el análisis) debe ser evaluado o un instrumento (el sensor) es el objeto de consideración.

Algunos criterios tradicionales, como la *respuesta del sensor*, pueden aplicarse tanto a los instrumentos como a los procedimientos. Otros, como la *precisión*, se han definido claramente para la validación de los resultados de la medición.

#### 2.3.1.1 Validación de resultados analíticos

Los siguientes parámetros son utilizados para la caracterización de la validación analítica de resultados:

- *Exactitud.* Expresión de la coincidencia entre los resultados de la medición (dada por el valor promedio) y el *valor verdadero*. Es también una medición del error sistemático.
- *Precisión.* Expresión del error aleatorio de una serie de mediciones, o de la dispersión de los valores individuales alrededor del valor medio.

### 2.3.1.2 Parámetros de sensores químicos de gases

Los siguientes parámetros estáticos y dinámicos son utilizados para caracterizar el desempeño de los sensores químicos. La Figura 2.2 muestra un esquema de los parámetros en una curva ideal de respuesta de un sensor químico vs. tiempo.

- *Respuesta del sensor, SR.* Es el cambio relativo de la resistencia, resistividad o cualquier otra variable del sensor en el gas de referencia y en el analito, y se define,

$$SR(\%) = \frac{\Delta\rho}{\rho_g} \cdot 100 \quad (2.1)$$

Donde,

- $\Delta\rho = |\rho_a - \rho_g|$ ;
- $\rho_a$ , es la resistividad del sensor en el gas de referencia;
- $\rho_g$ , es la resistividad del sensor en el gas a detectar.

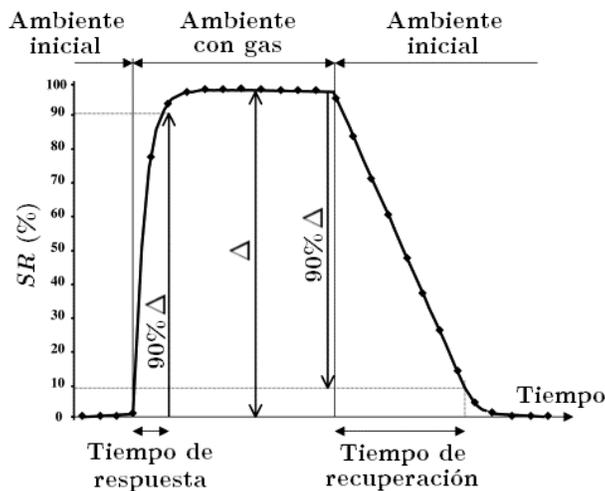


Figura 2.2. Parámetros usados en la caracterización del desempeño de sensores.

- *Sensibilidad,  $S_n$* . Es la habilidad de un sensor para detectar una determinada concentración de un gas, y está usualmente definida como la pendiente de una curva característica del sensor,  $S_n = \Delta y / \Delta x$ .
- *Tiempo de respuesta,  $t_{rs}$* . Tiempo requerido para que el sensor alcance el 90% de la respuesta total, o en el caso, la resistencia expuesta al gas a detectar.
- *Tiempo de recuperación,  $t_{rc}$* . Tiempo requerido para que el sensor regrese al 90% de la señal de línea base original, una vez removido el gas a detectar.

## 2.4 Sensores químicos de gases de semiconductores de óxido metálico

Los óxidos metálicos poseen propiedades electrónicas, químicas y físicas que son muy sensibles a cambios en ambientes químicos [4, 5], convirtiéndolos en uno de los principales tipos de materiales utilizados para fabricar sensores [6-10].

Hoy en día los *sensores químicos de gases elaborados con óxidos metálicos semiconductores* pueden ser caracterizados de tres formas, *de tipo resistor*, *transistor de efecto campo* (FET) y *de impedancia o impedométricos* [5]. La caracterización de interés para esta tesis es la de resistividad, por ser la más adecuada para comparar las películas solvotérmica obtenidas.

### 2.4.1 Sensores de tipo resistor

La *resistencia de cuadro*,  $R_s$ , es una medida de la resistencia de películas delgadas y se relaciona con la resistencia,  $R$ , mediante la Ecuación 2.2 en términos de las características geométricas la longitud de los electrodos utilizados,  $l$  y la separación entre ellos,  $W$ .

$$R = R_s \frac{W}{l} \quad (2.2)$$

La *resistividad*,  $\rho$ , es una cualidad intrínseca de un material que define el valor de  $R$ , en términos de  $R_s$ , y el espesor de la película,  $E$ , con unidades ( $\Omega\text{cm}$ ).

$$\rho = R_s E \quad (2.3)$$

La *conductividad*,  $\sigma$ , de un material es el recíproco de la resistividad. Las unidades de conductividad son ( $\text{Sm}^{-1}$ ) o ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.1)$$

Los *sensores de tipo resistor o de conductividad* están basados en cambios de la resistencia causados por la exposición de la superficie a un gas. En la Figura 2.3 se muestran dos estructuras típicas de un sensor de tipo resistor en forma de película. Estas constan de dos elementos, una capa sensible de conducción y electrodos de contacto sobre un sustrato aislante [Figura 2.3a] o sobre un tubo cerámico [Figura 2.3b].

Para realizar la medición, un voltaje de corriente directa (DC) se aplica al instrumento, y la corriente que fluye a través de los electrodos se monitorea como la respuesta del sensor.

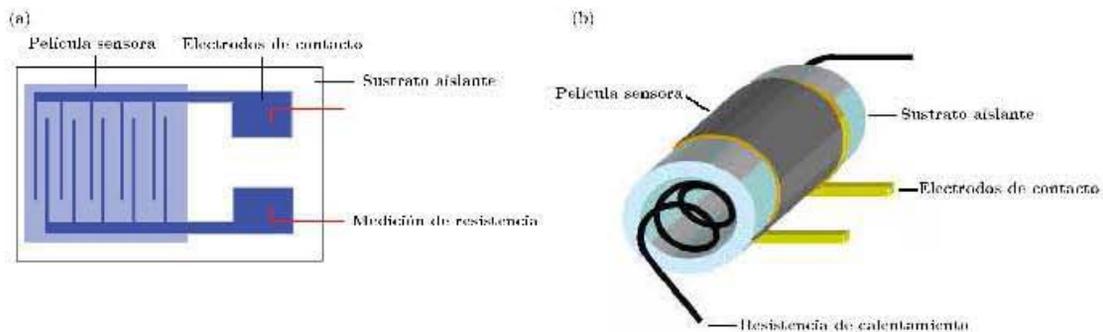


Figura 2.3. Estructuras típicas de sensores de tipo resistor: (a) Película depositada sobre un sustrato aislante. (b) Película de detección depositada sobre un tubo cerámico.

#### 2.4.2 Mecanismo básico de detección

El principio de operación de estos sensores puede ser resumido de la siguiente manera. Existe una densidad finita de donadores de electrones (ej., hidrógenos adsorbidos) y/o aceptores de electrones (ej., oxígenos adsorbidos) que están unidos a la superficie de un semiconductor de óxido metálico de un “*bandgap*” (banda prohibida) ancho, tal como  $\text{SnO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ . Ellos representan los estados superficiales que pueden intercambiar electrones con el interior del semiconductor, formando así una capa de carga espacial que se encuentra cercana a la superficie [Figura 2.4]. La posición relativa de los estados superficiales con respecto al nivel de Fermi del semiconductor,  $E_f$ , depende de su afinidad electrónica. Si la afinidad es baja, este donará electrones (agente reductor) a la región de carga espacial. Si el gas es un aceptor de electrones (agente oxidante), este se posicionará por debajo del nivel de Fermi y extraerá electrones de la región de carga espacial. Mediante el cambio de la concentración de aceptores-donadores en la superficie, se modula la conductividad de la región de carga espacial.

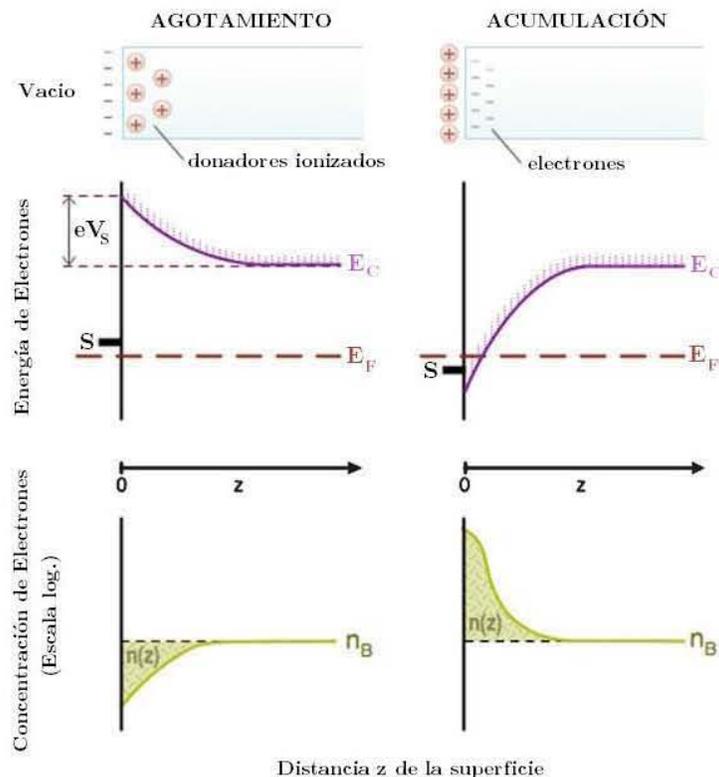


Figura 2.4. Modulación de la región de carga espacial por la adsorción del analito en la superficie de ZnO.

Los analitos a sensar pueden ser clasificados en dos grupos, *gases oxidantes* o aceptores de electrones como el  $\text{NO}_2$ , que producen una disminución en la conductividad de los materiales *semiconductores de tipo n* (ej.,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) donde los electrones son los portadores mayoritarios, y un incremento en la conductividad de los materiales *semiconductores de tipo p* (ej.,  $\text{CuO}$ ) donde los huecos son los portadores mayoritarios; y *gases reductores* o donadores de electrones como  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y vapor de agua, que actúan de manera inversa. En un semiconductor de tipo n, el cambio en la conductividad de superficie está dado por la Ecuación (2.5),

$$\Delta\sigma = e\mu_S\Delta n_S \quad (2.5)$$

donde  $\mu_S$  es la movilidad de los electrones en la superficie, y  $\Delta n_S$  es la densidad de portadores de carga en la región de carga espacial.

## 2.5 Nanosensores químicos de gases semiconductores de óxido metálico

Un nanosensor químico puede ser definido como un dispositivo electrónico, que consiste en

un transductor y un elemento sensitivo que se basa, para su mecanismo de funcionamiento, en por lo menos una de las propiedades físicas y químicas típicas que le confiere su carácter nanométrico.

### 2.5.1 Propiedades de los nanomateriales

En la actualidad no hay un claro entendimiento de los mecanismos de confinamiento cuántico, relación superficie-volumen, morfología de la nanopartícula y estados de agregación/aglomeración para controlar la respuesta del sensor de un nanomaterial. Sin embargo, hay una clara evidencia de aumento en la reactividad química debido a su tamaño nanométrico [12].

- *Confinamiento cuántico.* En un material metálico, el confinamiento cuántico juega un papel importante en el establecimiento y determinación de las propiedades del material cuando una dimensión es comparable con la longitud de onda de De Broglie, la cual para un metal típico como el cobre, es de una fracción de un nanómetro. Sin embargo, a menos de que sean utilizadas bajas temperaturas o campos magnéticos altos, los fenómenos de dispersión previenen la observación de los efectos relacionados con el confinamiento cuántico, aun a escala nanométrica. Para materiales no metálicos el comparativo de las dimensiones es con el radio del excitón, que se encuentra en el intervalo de 1-10 nm. Dado que la energía de enlace del excitón incrementa para disminuir la dimensión de confinamiento, un material no metálico puede exhibir efectos cuánticos aún alrededor de la temperatura ambiente, abriendo la posibilidad de fabricar nanosensores basados en confinamiento cuántico. En este intervalo, los potenciales de ionización o las afinidades químicas, por mencionar dos cantidades clásicas consideradas sin escala, muestran dependencia con el tamaño y son diferentes a escala atómica. En otras palabras, las nanopartículas pueden ser consideradas como “nuevas”, dependiendo del tamaño, y los materiales de estado sólido con su propia funcionalidad química. Así, para cada elemento se origina una nueva clase de material, y se pueden fabricar nuevos sistemas y dispositivos en virtud de su tamaño.

Una consecuencia interesante, en el campo de los sensores, es que estos materiales exhiben una actividad química diferente a la de su contraparte en bulto. Por ejemplo, Franke y col. [12] demostraron que en un nanocrystal semiconductor la transferencia de carga aumenta y está principalmente determinada por los efectos de confinamiento cuántico.

- *Relación superficie-volumen.* Significa que una fracción significativa de átomos o moléculas, son átomos superficiales que pueden participar en reacciones de superficie.
- *Morfología de las nanopartículas.* Para las nanopartículas que exhiben la misma relación superficie-volumen, las diferencias morfológicas pueden resultar en diferentes propiedades químicas. Por ejemplo, las estructuras convexas son termodinámicamente menos estables que las estructuras cóncavas [13].
- *Aglomeración de nanopartículas.* Las nanopartículas y agregados muy a menudo tienden a formar aglomerados. Si se utilizan directamente los aglomerados en un composito en bulto, ellos ofrecen pérdida de área superficial debido al crecimiento de grano, y la no disponibilidad de área superficial en un lugar específico.

### 2.5.2 Mecanismo básico de detección

La respuesta de un sensor químico ante la presencia de un gas depende de la reacción en la superficie entre el óxido metálico y las moléculas del gas en el ambiente. De acuerdo al modelo ilustrado en la Figura 2.5, minimizar el diámetro de partícula o grano,  $D$ , conlleva a que la barrera Schottky converja si el radio,  $R$ , está dentro del intervalo de la región de carga espacial. Esto significa, que con una disminución mayor del radio, es decir, más pequeño que la región de carga espacial,  $\Lambda_{\text{aire}}$ , las zonas de depleción comienzan a traslaparse y, por consecuencia, las propiedades eléctricas son predominantemente determinadas por los estados superficiales. Una disminución en el tamaño de partícula da como resultado un incremento en el número de defectos estructurales y electrónicos, que afecta las propiedades del material. Por lo tanto, existe una dependencia de la respuesta del sensor con el tamaño de partícula. A menores tamaños de granos, la respuesta del sensor aumentará [14, 15].

Para los casos en que el tamaño de partícula  $D \leq \text{longitud de Debye, } \lambda_D$ , la energía de activación es,

$$\Delta E \sim K_B T \frac{R}{2\lambda_D} \quad (2.6)$$

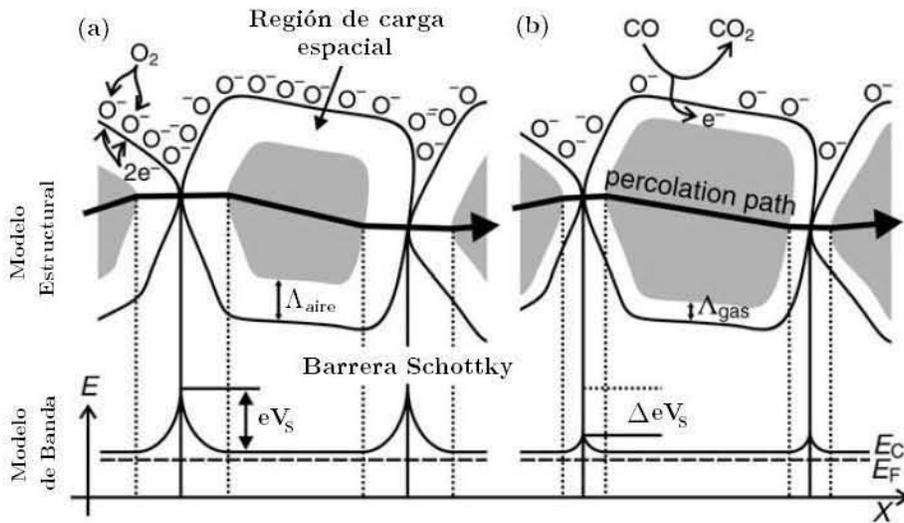


Figura 2.5. Modelo estructural y de banda que muestra el papel de la región de contacto entre granos en la conductividad de un semiconductor de óxido metálico policristalino. (a) Estado inicial. (b) Efecto del CO en  $\Delta_{\text{aire}}$  y  $eV_s$  para granos grandes.

Si el valor de  $\Delta E$  es comparable con la energía térmica, se tiene una distribución homogénea de electrones en la superficie y ocurre la *condición de banda plana*, donde desaparece la diferencia energética entre la superficie y el bulto, es decir, la conductividad es proporcional a la diferencia entre el nivel de Fermi,  $E_F$ , y la banda de conducción,  $E_C$ . [Figura 2.6].

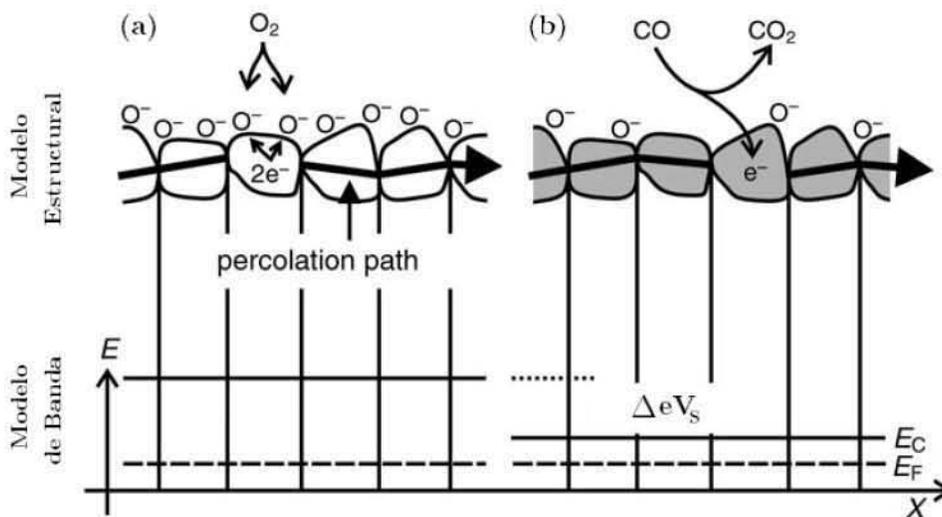


Figura 2.6. Modelo estructural y de banda para granos con “banda plana”  $D \ll 2 \lambda_{De}$ . (a) Estado inicial. (b) Efecto del CO en la posición de la banda de conducción  $E_C$ .

Para tamaños de grano por debajo de 50 nm, se ha visto que ocurre un completo agotamiento de los portadores de carga dentro del grano, dando como resultado una condición de banda plana para casi todas las temperaturas [13].

Las características de dependencia del tamaño de grano han sido estudiadas por algunos investigadores. Para granos pequeños y de cuellos estrechos, cuando el tamaño de grano es menor al doble del espesor de las capas de la región de carga superficial, el grano participa plenamente en la región de carga espacial [14]. Lu y col. [15] indicaron que la respuesta de los sensores de SnO<sub>2</sub> a concentraciones de 500 ppm de CO, incrementa drásticamente si el diámetro de grano se hace menor a 10 nm. Huang y col. [16] encontraron que la respuesta al DDT de un nanocomposito de SnO<sub>2</sub> y nanotubos de carbono es más estable cuando las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> son menores de 10 nm.

## 2.6 Óxido de titanio TiO<sub>2</sub>

El óxido de titanio o TiO<sub>2</sub>, es un material químicamente estable, no tóxico, biocompatible y barato, con una constante dieléctrica alta (>50) e interesantes actividades fotocatalíticas. Es un semiconductor con una banda prohibida amplia,  $E_g = 3$  eV, que depende de su composición química y presenta un amplio intervalo de conductividad eléctrica. En general, el TiO<sub>2</sub> tiene dos estructuras cristalinas estables, anatasa y rutilo.

### 2.6.1 Estructuras cristalinas de TiO<sub>2</sub>

Los cristales de TiO<sub>2</sub> presentan tres polimorfismos comunes, rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y brookita (ortorrómbica). Entre estas estructuras, el rutilo es la fase más estable, mientras que la anatasa es metaestable a temperatura ambiente y se transforma de manera irreversible en rutilo cuando es calentada por encima de la temperatura de umbral de 1000°C (que es en condiciones atmosféricas, pero la temperatura de umbral puede variar entre 400 y 1200°C dependiendo del tamaño de grano, condiciones ambientales e impurezas). Los cristales naturales de rutilo exhiben predominantemente la superficie (1 1 0), que es considerada como la superficie más estable del rutilo estequiométrico, mientras que la anatasa es más estable en superficies (1 0 1). La Figura 2.7 muestra un esquema de las celdas unitarias de las estructuras cristalinas de TiO<sub>2</sub>. La celda unitaria de rutilo contiene dos átomos de Ti en las coordenadas 0,0,0 y  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ , y 4 átomos de oxígeno que forman un octaedro distorsionado alrededor de Ti. La celda unitaria de anatasa contiene cuatro átomos de Ti en las coordenadas 0,0,0,  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ,  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$  y  $-\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{4}$ .

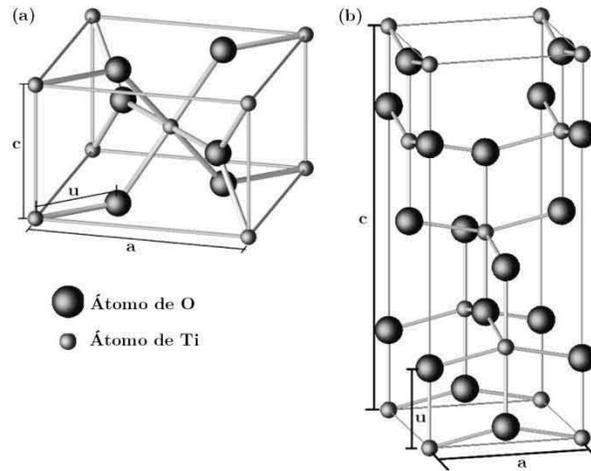


Figura 2.7. Estructura de la celda unitaria de  $\text{TiO}_2$ . (a) Rutilo. (b) Anatasa.

### 2.6.2 Propiedades eléctricas/electrónicas de $\text{TiO}_2$

En el  $\text{TiO}_2$ , los niveles de energía relevantes que forman los bordes de la banda, y por lo tanto definen la banda prohibida, son los estados 3d en el Ti y los niveles 2p en el O. Los niveles de energía  $d_{xy}$ , son los niveles vacíos más bajos en el Ti y representan los bordes de la banda de conducción,  $BC$ ; mientras que todos los estados 2p en el O, en particular los estados de no enlace  $p_{\pi}$ , definen la banda de valencia,  $BV$ . Tanto la anatasa, como el rutilo muestran esta distribución general de estados.

El  $\text{TiO}_2$  tiene una banda prohibida para anatasa de 3.2 eV, para rutilo de 3.0 eV, y para materiales amorfos se reporta una movilidad de brecha de 3.2-3.5 eV [17]. Para las propiedades eléctricas/electrónicas es crucial la presencia de defectos que provean estados adicionales en la banda prohibida cercanos a  $BC$  o a  $BV$ . En el  $\text{TiO}_2$  son particularmente importantes las vacancias de oxígeno y los estados  $\text{Ti}^{3+}$ , que presentan un amplio dominio en las propiedades del material. Típicamente los estados  $\text{Ti}^{3+}$  están situados cerca de la banda de conducción entre 0.2-0.8 eV. Los electrones pueden estar atrapados en los sitios de  $\text{Ti}^{3+}$ , o los huecos pueden estar atrapados en los estados del oxígeno. Tales defectos superficiales pueden liberar fácilmente los portadores de carga atrapados a las bandas de conducción o valencia por excitación térmica.

El contenido de  $\text{Ti}^{3+}$  parece dominar completamente la conductividad de los cristales de  $\text{TiO}_2$ . Investigaciones en la resistividad típica de películas no dopadas de anatasa y rutilo, revela que la conductividad está entre el intervalo de  $10^4$ - $10^7 \Omega\text{cm}$ . Cuando la temperatura

disminuye, la resistividad del rutilo es de  $10^2 \Omega\text{cm}$ , mientras para la anatasa, la resistividad está en el intervalo de  $10^{-1} \Omega\text{cm}$  [18].

Como se habló en el apartado 2.5.2, en las nanopartículas la energía de banda prohibida incrementa y se hace más discreta con la disminución de tamaño. Sin embargo, existe una discrepancia en el valor del tamaño crítico en el cual, los efectos del confinamiento cuántico son observados en los nanomateriales de  $\text{TiO}_2$  con brechas de bandas indirectas. Los diámetros críticos estimados dependen de las masas efectivas de los portadores de carga. Kormann y col. [19] estimaron que el radio de excitación para las partículas de  $\text{TiO}_2$  están entre 7.5-19 Å. Monticone y col. [20] estudiaron los efectos de tamaño cuántico en nanopartículas de anatasa y encontraron solo se presentaron en nanopartículas de tamaño  $2R \leq 1.5\text{nm}$ .

## 2.7 Nanoestructuras 1-D de $\text{TiO}_2$

Las nanoestructuras pueden ser clasificadas en tres categorías dependiendo de la dimensión de reducción, ej., *dos dimensiones 2-D* (confinamiento de tamaño en una dimensión, ej., películas delgadas), *una dimensión 1-D* (confinadas en dos dimensiones, ej., nanotubos, nanoalambres) y *cero dimensión 0-D* (confinadas en tres dimensiones, ej., puntos cuánticos). Recientemente varias morfologías nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$  han sido sintetizadas, tales como *nanobarras*, *nanoalambres*, *nanotubos*, *nanofibras* y *nanocintas*. Algunas de las nanoestructuras 1-D de  $\text{TiO}_2$  con potencial aplicación como sensores, están resumidas esquemáticamente en la Figura 2.8.

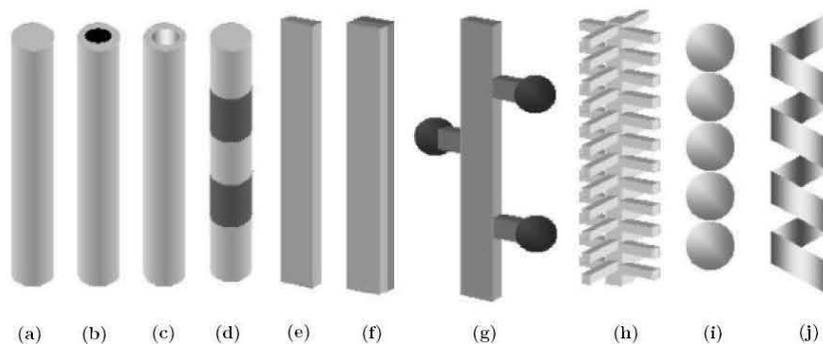


Figura 2.8. Esquemas de nanoestructuras 1-D. (a) Nanoalambres y nanobarras. (b) Nanoestructuras núcleo-coraza. (c) Nanotubos. (d) Heteroestructuras. (e) y (f) Nanocintas. (g) Nanodendritas. (h) Nanoestructuras jerárquicas. (i) Arreglo de nanoesferas. (j) Nanoresortes.

### 2.7.1 Síntesis de nanoestructuras 1-D de TiO<sub>2</sub>

Se han desarrollado varias rutas eficientes para sintetizar nanocristales bien definidos con forma y tamaño controlados. Las rutas de síntesis pueden ser divididas en general en dos enfoques “*Top-down*” y “*Bottom-up*”. Generalmente, el enfoque “*Top-down*” utiliza métodos en fase de vapor capaces de generar nanoestructuras con una gran pureza y control, tales como la deposición química de vapor (CVD), vapor-líquido-sólido (VLS) y evaporación térmica, que necesitan de altas temperaturas, procedimientos complejos, equipo sofisticado y condiciones experimentales rígidas. En contraste a las condiciones que envuelven a los métodos en fase de vapor, el enfoque “*Bottom-up*” usa métodos en fase de solución, tales como la síntesis coloidal en fase de solución en medio acuoso o no acuoso, que proporciona una fabricación más reproducible y a mayor escala de nanoestructuras 1-D de TiO<sub>2</sub>. Adicionalmente, el enfoque en fase de solución es una herramienta poderosa no solo para el control de tamaño, forma y composición, sino también porque la nanopartícula puede ser dispersa en varios medios.

#### 2.7.1.1 Método *sol-gel acuoso*

El proceso *sol-gel acuoso* puede ser brevemente definido como la conversión de una solución precursora en un sólido inorgánico por medio de reacciones de polimerización inorgánica inducidas por agua. En general, el precursor o compuesto de inicio, es o una sal metálica inorgánica, como nitrato, sulfato, cloruro o un compuesto metálico orgánico, como un alcóxido. Los metales alcóxidos son los precursores más usados, porque reaccionan fácilmente con agua y existen para muchos metales. Algunos alcóxidos son ampliamente utilizados a nivel industrial y están disponibles comercialmente a bajo costo, como Si, Ti, Al, Zr; mientras que otros tienen un alto costo, como Mn, Fe, Co, Ni, Cu.

En comparación con la preparación de silicatos de alcóxidos de silicio, la técnica *sol-gel* de óxidos metálicos de transición ha sido muy poco estudiada, principalmente debido a la alta reactividad de los alcóxidos de los metales de transición.

El proceso *sol-gel* consta de los siguientes pasos [Figura 2.9], i) preparación de una solución homogénea, ya sea mediante la disolución de un precursor metálico orgánico en un solvente orgánico que es miscible en agua, o por la disolución de sales inorgánicas en agua; ii) conversión de la solución homogénea en un sol mediante el tratamiento con un reactivo adecuado, generalmente agua con o sin algún ácido/base; iii) envejecimiento; iv) formación

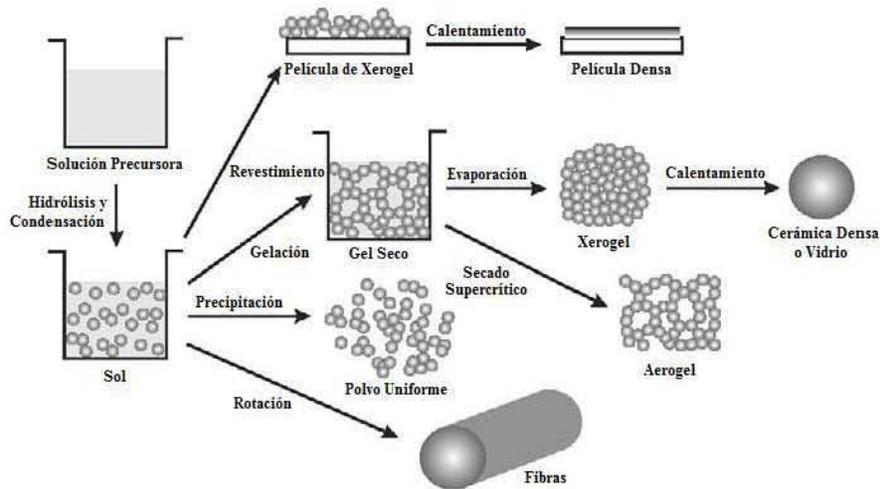


Figura 2.9. Pasos del proceso sol-gel para el control de la morfología del producto.

y v) tratamiento térmico/sinterizado. El primer paso en la reacción sol-gel es la formación de un polímero inorgánico mediante las reacciones de hidrólisis y condensación, (ej., la transformación del precursor molecular en un sólido altamente reticulado). La *hidrólisis* lleva a la formación de un *sol*, una dispersión de partículas coloidales en un líquido, y los resultados adicionales de la *condensación* en un *gel*, una red inorgánica interconectada, rígida y porosa encerrada en una fase líquida continua. Esta transformación es conocida con la transición *sol-gel*.

El proceso sol-gel se puede clasificar en dos rutas diferentes dependiendo de la naturaleza del precursor, la ruta no alcóxida que usa sales inorgánicas y que requiere una remoción adicional del anión inorgánico, mientras que la ruta alcóxida (la más empleada) usa un alcóxido como precursor. Esta ruta, involucra la formación de un sol, gel o precipitado de  $\text{TiO}_2$  por hidrólisis o condensación de alcóxidos de titanio, con formación de polímeros. Los precursores de titanio más usados son tetrabutyl titanato, isopropóxido de titanio y n-butóxido de titanio.

Durante la hidrólisis, los grupos alcóxidos (OR) se sustituyen a través del ataque nucleofílico del átomo de oxígeno de la molécula de agua bajo la liberación del alcohol y la formación de un hidróxido de titanio. Las reacciones de condensación entre dos especies de titanio hidroxiladas, conllevan a uniones  $\text{Ti-O-Ti}$  bajo la liberación de agua, *oxolation*, mientras la reacción entre un hidróxido y un alcóxido conducen a enlaces  $\text{Ti-O-Ti}$  bajo la liberación de un alcohol, *alkoxolation*.

Hycon y col. [21] sintetizaron nanobarras de anatasa de  $\text{TiO}_2$  por el método sol-gel, mediante el control de la hidrólisis de isopropóxido de titanio (IV) en ácido oléico a  $270^\circ\text{C}$  sin el uso de catalizadores. Que y col. [22] utilizaron nanoarreglos de  $\text{ZnO}$  como plantillas para sintetizar nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con el método sol-gel, depositando el sol de  $\text{TiO}_2$  por dip-coating. Yates y col. [23] obtuvieron nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con espesores de pared controlados por el proceso de sol-gel con tetrabutóxido de titanio como precursor y partículas de calcita en forma barras como plantillas. Kang y col. [24] utilizaron plantillas de óxido de aluminio anodizado, AAO, inmersas en solución  $\text{NaOH}$  e infiltradas con una solución precursora sol-gel, para producir nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . La Figura 2.10 muestra imágenes SEM de los arreglos de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

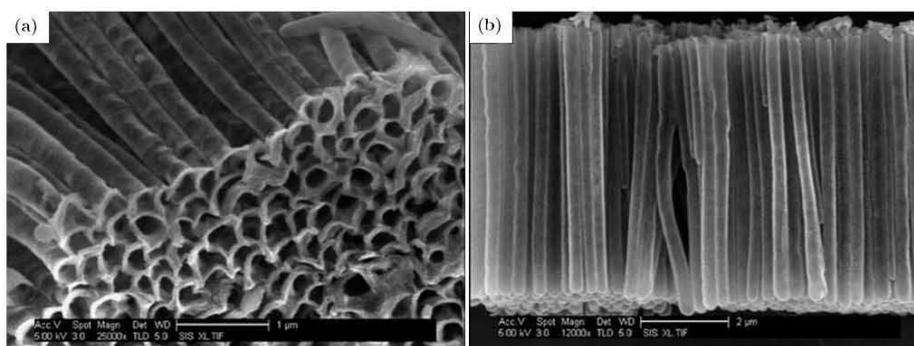


Figura 2.10. Imágenes SEM del arreglo de nanotubos después de la remoción de la plantilla de AAO. (a) vista superior. (b) vista lateral [24].

### 2.7.1.2 Método Sol

El método *sol* se refiere a procesos sol-gel no hidrolíticos, donde la transformación del precursor se lleva a cabo en un solvente orgánico. En comparación con la química de sol-gel acuoso, la lista de potenciales precursores es muy grande e incluye a, además de sales metálicas inorgánicas y alcóxidos metálicos, acetatos metálicos y acetilacetonatos metálicos. En los sistemas sol donde intrínsecamente no hay agua presente, la pregunta radica en determinar de dónde proviene el oxígeno para la formación del óxido metálico. El oxígeno para la formación de nanopartículas es proveído por el solvente (éteres, alcoholes, cetonas o aldehídos) o por el constituyente orgánico del precursor (alcóxidos o acetilacetonatos).

Para la síntesis sol de nanopartículas de óxidos metálicos, independiente de si se usan surfactantes o no, la mayoría de los pasos de condensación conocidos, ej., la formación del

enlace metal-oxígeno-metal como unidad estructural básica, pueden ser resumidos en solo dos formas distintas,

- Eliminación de halogenuros de alquilo,



- Eliminación de éter,



En la eliminación de halogenuros de alquilo, la condensación entre halogenuros metálicos y alcóxidos metálicos, ya sea inicialmente adheridos, o formados después de una reacción entre halogenuros metálicos con alcoholes, se muestra en la Ecuación 2.7. La eliminación de éter (Ecuación 2.8) es el resultado de la reacción entre dos alcóxidos metálicos.

El método sol lo utilizó Yao y col. [25] para sintetizar de forma satisfactoria nanobarras mediante la inmersión de las plantillas de AAO en un sol de  $\text{TiO}_2$  cocido, seguido por los procesos de secado y calentamiento. El precursor sol de  $\text{TiO}_2$  fue preparado por la mezcla de isopropóxido de titanio, acetilacetona y etanol. Gao y col. [27] produjeron nanobarras de anatasa  $\text{TiO}_2$  por el método sol con una preparación de polvo metálico de titanio o una solución de complejos peroxo de titanio. Arreglos ordenados de nanoalambres de  $\text{TiO}_2$  fueron obtenidos por Huang y col. [26] por medio de la deposición de sol de  $\text{TiO}_2$  en los poros de AAO y posterior recocido. Los nanoalambres de  $\text{TiO}_2$  fueron aislados con la disolución de la plantilla de AAO en una solución de  $\text{NaOH}$ . Un método similar lo utilizó López-Ayala y col. [27] para la obtención de nanotubos y nanoalambres de  $\text{TiO}_2$ .

### ***2.7.1.3 Método solvotérmico***

El prefijo *solvo-* significa cualquier clase de solvente, sea orgánico o inorgánico. El término *solvotérmico* indica que las reacciones son llevadas a cabo en medios líquidos o supercríticos, a temperaturas superiores a las del punto de ebullición del medio. Para ejecutar las reacciones a temperaturas mayores que las del punto de ebullición del medio, es necesario el uso de recipientes a presión (autoclaves).

Cabe resaltar que la estructura líquida del solvente permanece igual por arriba o por debajo del punto de ebullición, debido a que la compresibilidad del líquido es muy pequeña. Además, cercana al punto crítico, la estructura del solvente es drásticamente alterada por cambios en la densidad del solvente. La presión autógena (en el intervalo de los GPa) creada por la presión de vapor de los solventes tiene un efecto menor en la velocidad de la reacción. De esta manera, no existe la necesidad de diferenciar entre las reacciones a temperaturas por encima o por debajo del punto de ebullición. Por consecuencia, la reacción solvotérmica debe ser definida en términos más generales, como la reacción en un medio líquido (o supercrítico) a altas temperaturas.

Las reacciones en sistemas cerrados, usando autoclaves o ámpulas selladas, y en sistemas abiertos, utilizando un matraz equipado con un condensador de reflujo, algunas veces dan resultados completamente diferentes, especialmente cuando se forma un subproducto con un punto de ebullición bajo, tal como el agua.

La mayoría de los investigadores de síntesis solvotérmica utilizan medios inorgánicos, entre los que se encuentran el agua, amoníaco, dióxido de azufre y ácido sulfúrico. Para utilizar medios orgánicos, es necesario saber que todos los compuestos orgánicos tienen una tendencia inherente a descomponerse a altas temperaturas en carbono, hidrógeno (o agua, si el compuesto orgánico tiene átomos de oxígeno), nitrógeno, entre otros. Los compuestos orgánicos, aunque pueden ser estables a temperatura ambiente, actúan como agentes reductores a altas temperaturas. Para evitar la reducción durante el transcurso de la reacción, debe llevarse a cabo en presencia de aire en la fase gaseosa en la autoclave.

Óxidos metálicos pueden ser sintetizados por varias técnicas solvotérmicas como lo son, deshidratación solvotérmica de hidróxidos metálicos, descomposición solvotérmica de alcóxidos metálicos, síntesis solvotérmica de mezclas de óxidos, cristalización solvotérmica de óxidos amorfos, intercambio iónico o intercalación solvotérmica y oxidación solvotérmica de metales. Las técnicas solvotérmicas para la síntesis de nanopartículas cristalinas de óxidos metálicos se resumen en la Figura 2.11.

El método solvotérmico ha sido empleado para sintetizar nanopartículas y nanoestructuras 1-D con o sin plantillas y con o sin la adición de surfactantes. Kasuga y col. [28] fueron los primeros en reportar nanoestructuras 1D de  $\text{TiO}_2$  por el método solvotérmico, mediante el uso de polvo de  $\text{TiO}_2$  en bulto tratado con una solución de NaOH en una autoclave a 100-150°C por varias horas, seguido por un tratamiento en HCl.

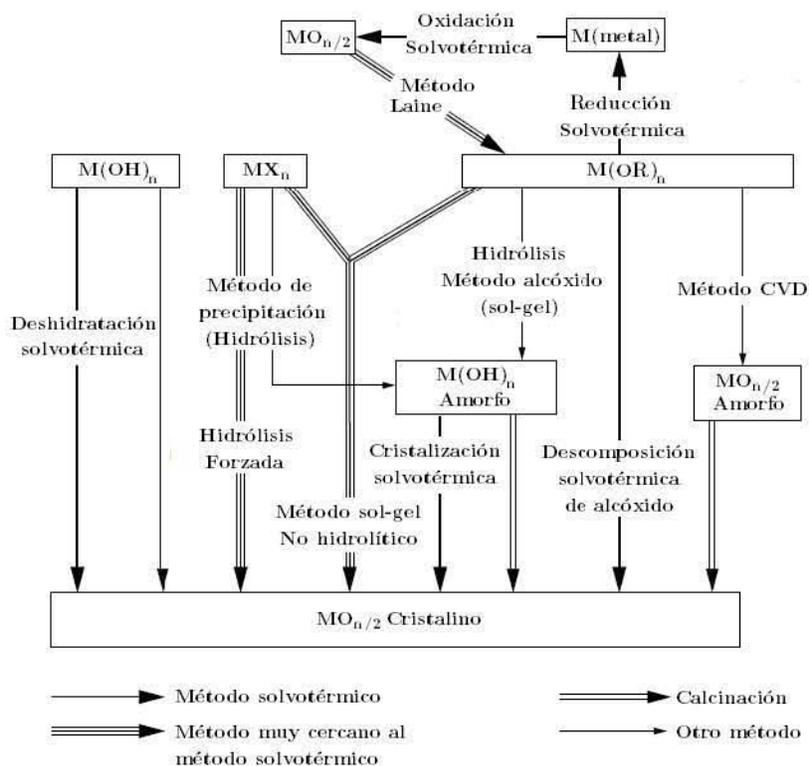


Figura 2.11. Rutas solvotérmicas para sintetizar nanopartículas y nanoestructuras 1-D.

*Nanobarras.* Lee y col. [29] sintetizaron nanobarras de rutilo  $\text{TiO}_2$  por el método solvotérmico. Primero, anatasa  $\text{TiO}_2$  se sometió a reflujo en una solución de NaOH hasta que todo el  $\text{TiO}_2$  se transformó en titanato de sodio. Una parte del titanato de sodio se sometió a reflujo con HCl a  $150^\circ\text{C}$ , y la otra parte se sometió a reflujo con HCl en presencia de NaCl en las mismas condiciones. Después de 3 días, ambos productos fueron nanobarras de rutilo  $\text{TiO}_2$  con un crecimiento a lo largo de la dirección [001].

*Nanoalambres.* Dickerson y col. [30] desarrollaron un método versátil, basado en la técnica de síntesis solvotérmica para la fabricación de nanocristales de diferentes formas, tales como nanoalambres, nanobarras y nanoesferas. Usaron butóxido de titanio (IV) como fuente de titanio, que mezclaron con ácido oleico, oleilamina y ciclohexano por 24 horas. Luego la solución fue transferida a una autoclave colocada en un horno a una temperatura de  $150^\circ\text{C}$  por 24 horas. Los nanoalambres obtenidos tienen una longitud de  $19.2 \pm 3.0$  nm y un diámetro uniforme de  $2.2 \pm 0.2$  nm. Arreglos de nanoalambres verticalmente alineados y altamente orientados de  $\text{TiO}_2$ , fueron sintetizados por Yu y col. [31] directamente sobre sustrato transparente conductor, por medio del procedimiento solvotérmico sin usar plantillas. Antes de la síntesis solvotérmica, una capa compacta de

$\text{TiO}_2$  fue depositada sobre el sustrato de FTO por la inmersión en una solución acuosa de  $\text{TiCl}_4$  a  $70^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Una mezcla de tolueno, tetrabutil titanato, tetracloruro de titanio y ácido clorhídrico, se colocó en una autoclave junto con un sustrato de FTO y puestos en un horno, variando la temperatura entre  $140\text{-}220^\circ\text{C}$  y el tiempo entre 0.5-6 horas. La Figura 2.12 muestra imágenes FE-SEM de arreglos de nanoalambres de  $\text{TiO}_2$  a  $180^\circ\text{C}$ .

*Nanocintas.* Las nanocintas de  $\text{TiO}_2$  se han sintetizado a baja temperatura mediante síntesis solvotérmica. En una típica síntesis, el precursor de óxido de titanio fue disperso en una solución de NaOH concentrada. La suspensión se vierte en un matraz de teflón y se calienta a una temperatura de  $120^\circ\text{C}$  en un baño de aceite de silicio, bajo agitación fuerte durante 7 días, obteniendo nanocintas de  $\text{TiO}_2$  [32].

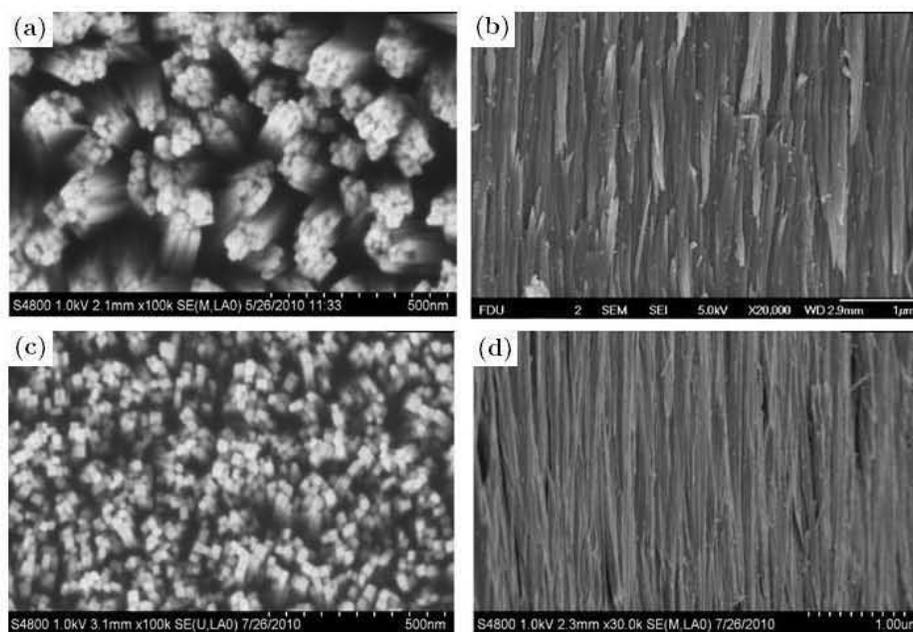


Figura 2.12. Imágenes FE-SEM de arreglos de nanoalambres fabricados a  $180^\circ\text{C}$  a diferente duración. (a) y (b) 4 h. (c) y (d) 6h [31].

### 2.7.2 Nanoestructuras 1-D de $\text{TiO}_2$ como sensores de gases

Los sensores químicos basados en nanoestructuras 1-D del tipo de nanoalambres y nanobarras, adsorben moléculas químicas en su superficie. Una vez que las moléculas han sido unidas a la superficie del nanoalambre, ocurren transferencias de cargas que inducen un cambio en la conductividad eléctrica de estos nanomateriales. Por la gran relación

superficie-volumen y la dominante contribución de los estados superficiales en los nanomateriales 1-D, el cambio en la conductividad es mayor, conllevando a una mayor respuesta del sensor.

Cuando las nanoestructuras 1-D de  $\text{TiO}_2$  adsorben en su superficie moléculas de gases oxidantes, como  $\text{O}_2$  o  $\text{NO}_2$ , originan un agotamiento de electrones en los canales de conducción, resultando en una disminución de la conductividad. Mientras que las moléculas de gases reductores, como  $\text{CO}$  o  $\text{H}_2$ , reaccionan con las moléculas de oxígeno existentes en la superficie e inyectan los electrones en los canales de conducción, causando un incremento de la conductividad.

Li y col. [33] reportaron la respuesta de sensores constituidos por nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos por el proceso de anodizado en las fases de anatasa y rutilo. Los arreglos se utilizaron para la detección de formaldehído a temperatura ambiente. El nanosensor demostró una buena respuesta a temperatura ambiente, del orden de 35, para concentraciones de formaldehído en el intervalo de 10-50 ppm, y una muy buena selectividad sobre otras especies de gases reductores, tales como etanol en concentraciones superiores a 50 ppm y amoníaco en concentraciones superiores a 1000 ppm.

Los nanoalambres de rutilo obtenidos por Rout y col. [34] por el método hidrotérmico, se usaron en la detección de  $\text{H}_2$  a temperatura ambiente en presencia de aire seco. Encontraron que un solo nanoalambre de  $\text{TiO}_2$  de 60 nm de diámetro mostró una respuesta de sensor de 8 a una concentración de 1000 ppm de hidrógeno.

Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  producidos mediante la técnica de litografía UV por Francioso y col. [35], se utilizaron como sensores de etanol. La respuesta del sensor fue de aproximadamente 50 a  $550^\circ\text{C}$  para concentraciones de 2-3% etanol. Además, se encontró que la respuesta del sensor fabricado con nanotubos de  $\text{TiO}_2$  es 10 veces mayor que la respuesta del sensor hecho de la película delgada de  $\text{TiO}_2$ , bajo las mismas condiciones de medición.

Landau y col. [36] midieron la respuesta del sensor de nanofibras de  $\text{TiO}_2$  al sensado de  $\text{NO}_2$  gaseoso. La respuesta del sensor fue medida en términos de  $I/I_0$  que es equivalente a  $R_0/R$ . Demostraron que la respuesta del sensor disminuye con el incremento en temperatura en el intervalo de  $300\text{-}400^\circ\text{C}$ . Para una condición particular de concentración de 250 ppb de  $\text{NO}_2$ , se encontró una respuesta del sensor de 74.3 a  $300^\circ\text{C}$  y de 3.3 a  $400^\circ\text{C}$ .

Por otro lado, el tiempo de respuesta incrementa con el incremento de la temperatura, y disminuye con el incremento en la concentración de  $\text{NO}_2$  gaseoso.

La Figura 2.13 muestra imágenes representativas de SEM y TEM de los cuatro tipos de nanocintas (nanocintas sin tratar de  $\text{TiO}_2$ , nanocintas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre superficie de cerámica, nanocintas sin tratar de  $\text{TiO}_2$  con nanopartículas de plata y nanocintas de  $\text{TiO}_2$  con nanopartículas de plata depositadas sobre superficie de cerámica) sintetizados por Liu y col. [37] para el sensado de etanol. El mejor desempeño ante la detección del vapor de etanol fue mostrado por las nanocintas de  $\text{TiO}_2$  con nanopartículas de plata depositadas sobre superficie de cerámica, con una respuesta del sensor de 16-15% para una concentración de 500 ppm de etanol y una temperatura de  $200^\circ\text{C}$ . También encontraron que la temperatura óptima de trabajo estaba en el intervalo de  $200\text{-}250^\circ\text{C}$ . Los tiempos de respuesta y de recuperación fueron de 1-2 segundos para la detección de vapor de etanol.

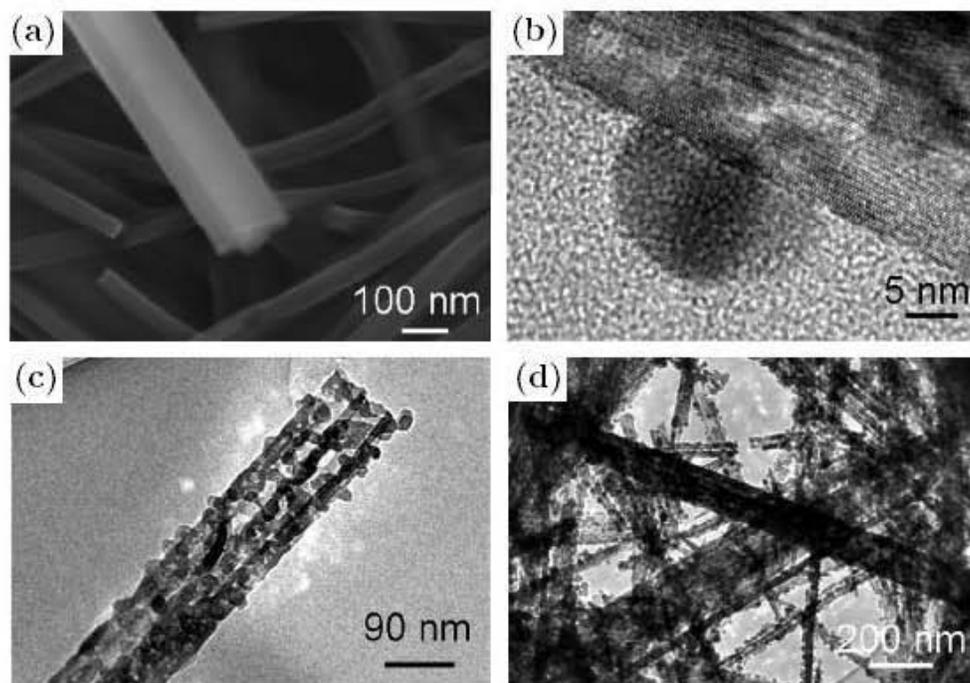


Figura 2.13. Imágenes representativas. (a) SEM de nanocintas de  $\text{TiO}_2$ . (b) HRTEM de nanocintas de  $\text{TiO}_2$ . (c) HRTEM de nanocintas de  $\text{TiO}_2$  depositadas. (d) HRTEM de compuesto de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  [37].

## Referencias

- [1] Middelhoek, S.; Noorlag, D.J.W.. *Sens. Actuators* 2, 29-41 (1982).
- [2] Hulanicki, A.; Geab, S.; Ingman, F., *Pure & Appl. Chem.*, 63 [9] 1247-1250 (1991).
- [3] Mai, L.; Xu, L.; Gao, Q.; Han, C.; Hu, B.; Pi, Y. *Nano. Lett.*, 10 2604-2608 (2010).

- [4] Huang, X.J.; Choi, Y.K., *Sens. Actuators B*, 122 659–671 (2007).
- [5] Sun, Y.F.; Liu, S.B.; Meng, F.L.; Liu, J.Y.; Jin, Z.; Kong, L.T.; Liu, J.H., *Sensors*, 12 2610–2631 (2012).
- [6] Zhou, X.; Li, J.; Ma, M.; Xuc, Q., *Phys. E*, 43 1056–1060 (2011).
- [7] Biao, W.; Dong, Z.Y.; Ming, H.L.; Sheng, C.J.; Li, G.F.; Yun, L.; Jun, W.L., *Chin. Sci. Bull.*, 55 228–232 (2010).
- [8] Hieu, N.V.; Quang, V.V.; Hoa, N.D.; Kim, D., *Curr. Appl. Phys.*, 11 657 661 (2011).
- [9] Chai, G.Y.; Lupan, O.; Rusu, E.V.; Stratan, G.I.; Ursaki, V.V.; Şontea, V.; Khallaf, H.; Chow, L., *Sens. Actuators A Phys.*, 176 64–71 (2012).
- [10] Hwang, I.S.; Lee, E.B.; Kim, S.J.; Choi, J.K.; Cha, J.H.; Lee, H.J.; Ju, B.K.; Lee, J.H., *Sens. Actuators B Chem.*, 154 295 300 (2011).
- [11] Korotcenkov, G., *Sens. Actuators B*, 107 209–232 (2005).
- [12] Franke, M.E.; Koplín, T.J.; Simon, U., *Small*, 2 36–50 (2006).
- [13] Rumyantseva, M.N.; Gaskov, A.M., *Russ. Chem. Bull.*, 57 1106–1125 (2008).
- [14] Korotcenkov, G., *Mater. Sci. Eng. R*, 61 1–39 (2008).
- [15] Lu, F.; Liu, Y.; Dong, M.; Wang, X.P., *Sens. Actuat.*, 66 225–227 (2000).
- [16] Meng, F.L.; Jia, Y.; Liu, J.Y.; Li, M.Q.; Sun, Y.F.; Liu, J.H.; Huang, X.J., *Anal. Meth.*, 2 1710–1714 (2010).
- [17] Eufinger, K.; Poelman, D.; Poelman, H.; De Gryse, R.; Marin, G.B., *Appl. Surf. Sci.*, 254, 148–152 (2007).
- [18] Chen, X.; Mao, S.S., *Chem. Rev.*, 107 2891–2959 (2007).
- [19] Kormann, C.; Bahnmann, D.W.; Hoffmann, M.R., *J. Phys. Chem.*, 92 5196–5203 (1988).
- [20] Monticonc, S.; Tufcu, R.; Kanacv, A. V.; Scolan, E.; Sanchez, C., *Appl. Surf. Sci.*, 565 162–163 (2000).
- [21] Joo, J.; Kwon, S.G.; Yu, T.; Cho, M.; Lee, J.; Yoon, J.; Hyeon T., *J. Phys. Chem. B*, 109 15297 15302 (2005).
- [22] Qiu, J.J.; Yu, W.D.; Gao, X.D.; Li, X.M., *Nanotechnology*, 17 4695–4698 (2006).
- [23] Liu, D.; Yates, M.Z., *Langmuir*, 23 [20]10333–10341 (2007).
- [24] Kang, T.S.; Smith, A.P.; Taylor, B.E.; Durstock, M.F., *Nano. Lett.*, 9 601 606 (2009).
- [25] Luo, Z.; Yang, W.; Peng, A.; Zeng, Y.; Yao, J., *Nanotechnology*, 20 345601 (2009).
- [26] Liu, S.; Huang, K., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 85 125–131 (2004).
- [27] López-Ayala, S.; Rincón, M.E.; Pfeiffer, H., *J. Mater. Sci.*, 44 4162 4168 (2009).
- [28] Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sckin, T.; Niihara, K., *Langmuir*, 14 3160–3163 (1998).
- [29] Ke, T.Y.; Peng, C.W.; Lee, C.Y.; Chiu, H.T.; Sheu, H.S., *Cryst. Eng. Comm*, 11 1691 1695 (2009).
- [30] Gonzalo-Juan, I.; McBride, J.R.; Dickerson, J.H., *Nanoscale*, 3 3799–3804 (2011).
- [31] Wei, Z.; Roushi, L.; Huang, T.; Yu, A., *Electrochim. Acta*, 56 7696–7702 (2011).
- [32] Beuvier, T.; Plouet, M.R.; Le Granvalet, M.M.; Brousse, T.; Crosnier, O.; Brohan, L., *Inorg. Chem.*, 49 8457 8464 (2010).
- [33] Lin, S.; Li D.; Wu, J.; Li, X.; Akbar, S.A., *Sens. Actuators B*, 156 505– 509 (2011).
- [34] Rout, C.S.; Kulkarni, G.U.; Rao, C.N.R., *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 40 2777–2782. (2007).

- [35] Francioso, L.; Taurino, A.M.; Forleo, A.; Siciliano, P., *Sens. Actuators B Chem.*, 130 70–76 (2008).
- [36] Landau, O.; Rothschild, A.; Zussman, E., *Chem. Mater.*, 21 9–11 (2009).
- [37] Hu, P.; Du, G.; Zhou, W.; Cui, J.; Lin, J.; Liu, H.; Liu, D.; Wang, J.; Chen, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2 3263-3269 (2010).

## 3. Metodología Experimental

### 3.1 Lista de reactivos

A continuación se enlistan los reactivos comerciales que se utilizaron para la limpieza de sustratos, síntesis de nanoestructuras y pruebas de detección durante el desarrollo de esta tesis, junto con el respectivo proveedor y grado de pureza.

#### 3.1.1 Líquidos

- *2-Propanol*.  $C_3H_7(OH)$ , SigmaAldrich 99%.
- *Etanol*.  $C_2H_5(OH)$ , Fermont 99.9%.
- *Acetona*.  $C_3H_5(OH)$ , Fermont 99.6%.
- *Isopropóxido de titanio (IV)*.  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ , Aldrich 97%.
- *Ácido clorhídrico*.  $HCl$ , J.T.Baker 37wt%.
- *Propilenglicol*.  $C_3H_8O_2$ .
- *Tritón X100*.  $C_{12}H_{26}O(C_2H_4O)_{10}$ .
- *Suspensión coloidal de plata*. Ag, SPI Supplies.
- *Agua desionizada*.  $H_2O$ .
- *Ácido Sulfúrico*.  $H_2SO_4$ , J.T.Baker 50%(w/w).

#### 3.1.2 Sólidos

- *Hidróxido de sodio*.  $NaOH$ , Riedel-de Haën 99%.

#### 3.1.3 Gases

- *Nitrógeno*.  $N_2$ , Praxair 99.9999%.

### 3.2 Sustratos

Se emplearon tres tipos de sustratos de vidrio transparente para la síntesis y uso como sensor de las nanoestructuras 1-D: sustrato de vidrio (láminas de vidrio, Corning, espesor

0.8-1.1 mm), sustrato de óxido de indio dopado con estaño (Indio Tin Oxide, ITO, Delta Technology Limited, espesor 1.1 mm,  $R_s = 13-15 \Omega$ ) y sustrato óxido de estaño dopado con flúor (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO, Aldrich, espesor 2 mm,  $R_s = 7 \Omega$ ).

### 3.2.1 Protocolo de limpieza

Todos los sustratos de vidrio antes de ser usados, se lavaron inicialmente con agua natural y detergente neutro concentrado; luego se limpiaron y desengrasaron ultrasónicamente de manera secuencial en 10 ml de acetona, 10 ml de etanol, 10 ml de 2-propanol y 10 ml de agua desionizada por 15 minutos respectivamente, y finalmente se secaron en aire.

### 3.3 Síntesis de nanoestructuras 1-D de $\text{TiO}_2$

En esta tesis, los sustratos se modificaron mediante la adición de una capa nucleadora por el procedimiento de dip-coating antes de la síntesis solvotérmica, para estudiar el efecto de esta capa en la morfología y estructura cristalina de las películas solvotérmicas. Las variables elegidas para este estudio fueron: el número de inmersiones del sustrato en la solución sol-gel y el pH de la solución sol-gel. También se estudió el efecto del sustrato en la morfología de las nanoestructuras.

Para suprimir la hidrólisis descontrolada al inicio de la reacción de condensación y poder realizar el proceso de síntesis a una temperatura baja, se optó por el método solvotérmico en un medio orgánico (2-propanol), en lugar de agua. Para no interferir en las variables de estudio de esta tesis, se mantuvo constante la solución precursora, el tiempo y la temperatura de la síntesis solvotérmica en todos los experimentos realizados.

#### 3.3.1 Modificación de los sustratos con núcleos de $\text{TiO}_2$ (capa nucleadora)

Para la preparación de la *solución sol-gel nucleadora* con diferentes pH (0, 2 y 6), primero se mezclaron 84-92 ml de 2-propanol con 0.025-8 ml de ácido clorhídrico por 30 minutos. Se adicionaron 8 ml de isopropóxido de titanio (IV) gota a gota a la mezcla, y se dejó en agitación fuerte por 1 hora hasta obtener una solución transparente. Finalmente, la solución sol-gel se puso en refrigeración por 24 horas con el fin de formar una solución homogénea y estable, que sirva como una solución de revestimiento. La Tabla 3.1 resume las cantidades de los reactivos usados para lograr los diferentes pH de la solución sol-gel nucleadora.

Tabla 3.1. Cantidad de reactivo para diferentes pH de la solución sol-gel nucleadora.

Reactivo	pH=0	pH=2	pH=6
	P0	P2	P6
2-propanol (ml)	84	92	92
Ácido clorhídrico (ml)	8	0.08	0.025
Isopropóxido de titanio (IV) (ml)	8	8	8

Se designó con P0 a las muestras con  $\text{pH} = 0$ , con P2 a las muestras con  $\text{pH} = 2$  y con P6 a las muestras con  $\text{pH} = 6$ , especificando para cada muestra el respectivo número de inmersiones.

Los sustratos se modificaron con la *capa nucleadora* mediante la inmersión en la solución sol-gel nucleadora por la técnica de *dip-coating*. Los sustratos fueron inmersos y extraídos a una velocidad constante de 30 mm/min, y mantenidos dentro y fuera de la solución sol-gel durante 10 segundos, por medio de un equipo desarrollado por el *Laboratorio de Óxidos Metálicos y Nanocarbono*, del *Centro de Investigación en Energía* de la *UNAM*. El equipo de dip-coating consta básicamente de un motor paso a paso controlado por un PC con un programa desarrollado en lenguaje C++, que tiene acoplado a su rotor un tornillo sin fin, y cuya función es la de introducir y extraer el sustrato en la solución sol-gel nucleadora. El sustrato es sostenido mediante un sujetador que se encuentra al final del tornillo sin fin. La Figura 3.1 muestra el equipo utilizado durante esta parte de la tesis. Una breve explicación y etapas del proceso dip-coating se encuentra en el Apéndice 1.

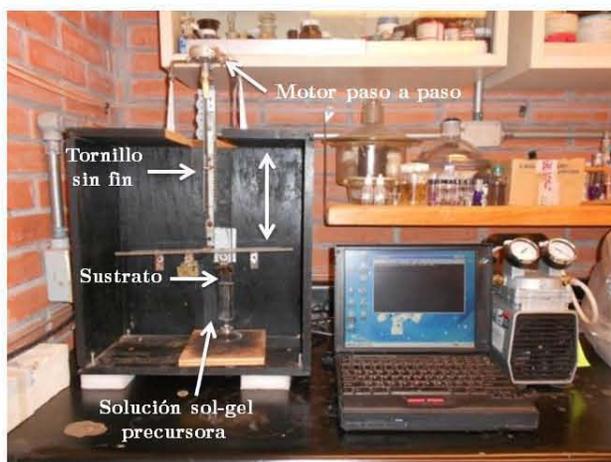


Figura 3.1. Equipo de dip-coating utilizado para la deposición de la capa nucleadora sobre los sustratos.

Para evaluar el efecto que tiene el *número de inmersiones* de los sustratos en la morfología y estructura cristalina de las películas solvotérmicas, se decidió realizar 1, 3 y 5

inmersiones de los sustratos de vidrio e ITO en las tres soluciones sol-gel nucleadoras. Estas muestras se denominaron como D1, D3 y D5, correspondiendo a los sustratos con 1, 3 y 5 inmersiones respectivamente, especificando en cada muestra el pH de la solución sol-gel precursora.

### 3.3.2 Síntesis solvotérmica

La *solución precursora* para la síntesis solvotérmica se preparó mezclando 84 ml de 2-propanol, 8 ml de isopropóxido de titanio y 8 ml de ácido clorhídrico, siguiendo el mismo procedimiento detallado en la sección 3.3.1.

Los sustratos de vidrio, ITO y FTO previa modificación con la capa nucleadora, se pusieron con la superficie conductora hacia arriba dentro de un contenedor de teflón, que se llenó con 20 ml de la solución precursora. Posteriormente se posicionó en una autoclave, la cual se colocó en un horno eléctrico (F6000, Thermolyne) a 150°C por 6 horas. Cuando la reacción se completó, la autoclave se retiró del horno y dejó enfriar a temperatura ambiente, lo que tomó aproximadamente 1 hora. Las películas se sacaron del contenedor de teflón, se enjuagaron copiosamente con agua desionizada y se trataron térmicamente en aire a 550°C por 3 horas. En algunos experimentos de control, a los sustratos de vidrio e ITO no se les depositó la capa nucleadora previa a la *síntesis solvotérmica*, para estudiar el efecto de la capa nucleadora. La Figura 3.2 muestra un esquema del procedimiento de la síntesis solvotérmica. Luego de la reacción solvotérmica, el precipitado se separó por filtración.



Figura 3.2. Esquema del procedimiento solvotérmico.

### ***3.3.2.1 Limpieza del contenedor de teflón***

Después del procedimiento solvotérmico, se encontraron residuos de la síntesis en las paredes y fondo del contenedor de teflón que fueron removidos mediante la adición de 25 ml de ácido sulfúrico al 50% (m/m) durante toda la noche. Luego, el contenedor con el ácido sulfúrico se puso a ultrasonido por 3 h hasta la remoción final de los residuos depositados.

### **3.3.3 Película serigráfica**

Debido a la poca adherencia y fácil desprendimiento de las películas solvotérmicas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por el método solvotérmico sobre los sustratos de FTO, se procedió a desprender la película solvotérmica del sustrato de FTO y a elaborar una pasta serigráfica para depositarla posteriormente sobre sustratos de vidrio. Para ello, a 100 mg de  $\text{TiO}_2$  se le adicionaron 2 gotas de propilenglicol y 1 gota de tritón X (usados como surfactantes), y se mezclaron en un mortero (Figura 3.3) hasta obtener una pasta consistente. Esta pasta se cargó sobre una pantalla o tamiz de políester de 120 hilos y se extendió presionando fuertemente en sentido vertical de arriba hacia abajo con la ayuda de una espátula de poliuretano, formando un ángulo de incidencia entre el tamiz y la espátula de  $30^\circ$  a  $45^\circ$ . Este proceso se repite dependiendo del número de capas o espesor necesitado.



Figura 3.3. Polvos de  $\text{TiO}_2$  extraídos del sustrato de FTO.

#### ***3.3.3.1 Deposición de las películas serigráficas***

Se utilizaron tres áreas de matrices serigráficas de dimensiones 1.5 x 2.5 cm, 3.0 x 2.5 cm y 4.5 x 2.5 cm, y entre 1 y 2 capas de depósitos. Una vez depositadas las películas serigráficas, se dejaron secar por 10 minutos a temperatura ambiente, para obtener buenos

resultados y prevenir agrietamiento y formación de burbujas. Para eliminar el tritón-X y el propilenglicol se hornearon a 400°C en aire durante 1 hora.

La comparación de los espectros de FTIR de las películas solvotérmicas y serigráficas se muestra en la Fig. 3.4, donde se puede apreciar que efectivamente el tratamiento térmico no elimina completamente los surfactantes usados en la elaboración de la pasta serigráfica.

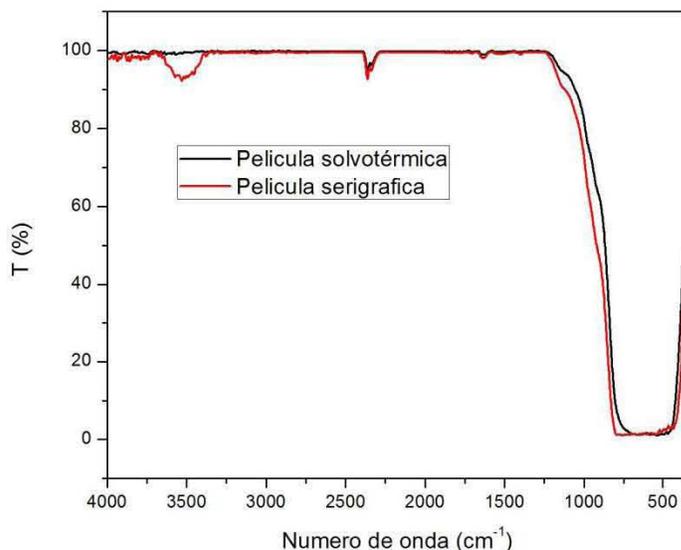


Figura 3.4. Espectros de FTIR de la película solvotérmica y serigráfica.

### 3.4 Caracterización

Las películas solvotérmicas sintetizadas a lo largo de la tesis, se caracterizaron mediante diferentes técnicas con el objetivo de determinar sus propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas en la aplicación de sensado. Esta caracterización permitió evaluar la influencia de las condiciones de formación de la capa de nucleación en la estructura y propiedades en la detección de etanol de las películas solvotérmicas. A continuación se describen brevemente las técnicas empleadas, así como las condiciones de análisis bajo las cuales se llevaron a cabo las mediciones.

#### 3.4.1 Difracción de rayos X (XRD)

La estructura y composición de la fase cristalina de las películas solvotérmicas se determinó por *difracción de rayos X*, mediante la técnica de haz rasante (GID), para disminuir la

interferencia de los sustratos, utilizando un ángulo de inclinación del haz rasante,  $\alpha = 0.5$  (Apéndice 2). Los patrones de GIXRD se registraron en un difractómetro Rigaku, modelo D/MAX 2200, con una radiación  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , entre un intervalo de  $2\theta$  de 20 a  $70^\circ$  a temperatura ambiente, con velocidad de barrido de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  y un tamaño de paso de  $0.02^\circ$ . El voltaje del tubo de XRD fue de 40 kV y la corriente de 40 mA. La Figura 3.5 muestra una fotografía del equipo Rigaku utilizado.

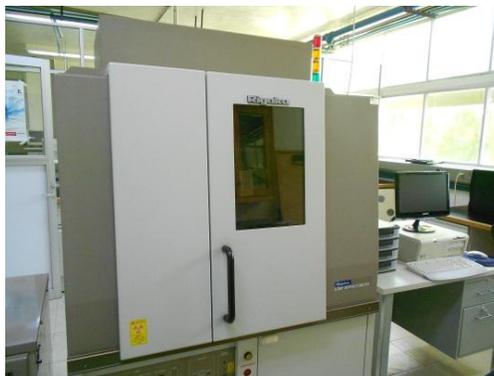


Figura 3.5. Fotografía equipo Rigaku D/MAX 2200.

#### 3.4.1.1 Tamaño promedio de los cristales

El tamaño promedio de los cristales de  $\text{TiO}_2$ ,  $d_{hkl}$ , se determinó mediante la ecuación de Scherrer,

$$d_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

Donde,

- $d_{hkl}$ , es el tamaño promedio en dirección normal a los planos (1 0 1) para anatasa y (1 1 0) para rutilo;
- $k$ , es la constante de Scherrer o factor de forma del cristal,  $k = 0.9$ ;
- $\lambda$ , es la longitud de onda de la radiación de  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ;
- $\beta$ , es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra reportado como FWHM por el programa Jade 6.1 en cada difractograma;
- $\theta$ , es el ángulo de reflexión de Bragg,  $2\theta = 25.22^\circ$  para anatasa y  $2\theta = 27.30^\circ$  para rutilo.

### 3.4.1.2 Fases cristalinas

Debido a la presencia de más de una fase cristalina de  $\text{TiO}_2$  en las muestras de  $\text{pH} = 0$ , como se verá en la sección 4.1.1, se determinó las fracciones en peso de las fases de anatasa y rutilo mediante las Ecuaciones 3.2 y 3.3 utilizada por Cheng y col. [1],

$$W_R = \frac{1}{1+0,8\frac{I_A}{I_R}} \quad (3.2)$$

$$W_A = 1 - W_R \quad (3.3)$$

Donde,

- $W_A$ ,  $W_R$ , son las fracciones en peso de anatasa y rutilo respectivamente;
- $I_A$ , es la intensidad del pico de difracción de anatasa en el plano (101);
- $I_R$ , es la intensidad del pico de difracción de rutilo en el plano (110).

### 3.4.1.3 Orientación preferencial

La orientación preferencial fue cuantificada mediante la evaluación del coeficiente de textura del  $\text{TiO}_2$ ,  $P(hkl)_i$ , que fue calculada usando el método de Harris [2],

$$P(hkl)_i = \frac{\frac{I(hkl)_i}{I_o(hkl)_i}}{\left(\frac{1}{n}\right) \sum_i^n \frac{I(hkl)_i}{I_o(hkl)_i}} \quad (3.4)$$

Donde,

- $I(hkl)_i$ , es la intensidad del pico  $i$ -ésimo medido en el plano (hkl);
- $I_o(hkl)_i$ , es la intensidad del pico  $i$ -ésimo estándar (JCPDS) en el plano (hkl);
- $n$ , es el número de picos de difracción, sin tener en cuenta los picos de difracción del sustrato.

## 3.4.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

La morfología, tamaño de partícula y distribución de tamaño de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  fueron caracterizadas con *microscopía electrónica de barrido de emisión de campo*

(FESEM), mediante la técnica de detección de electrones secundarios (Apéndice 3). Las muestras fueron examinadas en el microscopio FESEM Hitachi, modelo S5500 (ver Figura 3.6), operado en el intervalo de voltajes de aceleración de electrones entre 1-5 keV, para alcanzar magnificaciones entre 30000-150000X.



Figura 3.6. Fotografía equipo Hitachi S5500.

Para las observaciones en el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, las muestras se seccionaron en formas rectangulares con un cortador de vidrio Fletcher con ruedas de acero, en dimensiones de 8-10 mm de largo y 4-5 mm de ancho. Las películas solvotérmicas depositadas sobre los sustratos de vidrio, ITO y FTO se montaron sobre un portamuestras de aluminio rectangular de dimensiones 11 mm de largo x 5.5 mm de ancho x 3.5 mm de alto, mientras los polvos del precipitado de la síntesis solvotérmica se montaron sobre un portamuestras de aluminio de dimensiones 11mm de largo x 5.5 mm de ancho x 2 mm de alto. Las muestras se adhirieron al portamuestra por medio de una cinta de carbono con adhesivo por ambas caras, para favorecer una conducción eléctrica y evitar el exceso de carga a la muestra producido por el bombardeo de los electrones.

Se utilizó el software ImageJ, sobre las imágenes obtenidas por FESEM para estimar el valor de la dimensión de las nanoalambres crecidos sobre los diferentes sustratos.

### 3.4.3 Espesores de las películas

Los *espesores de las películas* solvotérmicas de  $\text{TiO}_2$  se midieron con un perfilómetro de superficie de alta resolución Ambios, modelo XP-200, con una velocidad de barrido de 0.01 mm/s y una fuerza en la aguja de la punta 0.03 mg.

Para medir el espesor de las muestras de  $\text{TiO}_2$  fue necesario remover la película hasta llegar al sustrato para crear un escalón. Se removió la película de  $\text{TiO}_2$  con un palillo impregnado de una solución de 0.5 M NaOH.

### 3.4.4 Sensor de etanol

La detección de etanol se hizo bajo condiciones estáticas en un matraz cilíndrico de vidrio con tapa de tres bocas formando una cámara de prueba de 240 ml, donde se introdujo la muestra con sus respectivas conexiones eléctricas, como se muestra en el esquema de la Figura 3.7. La temperatura dentro de la cámara permaneció constante a la temperatura ambiente del laboratorio de  $25^\circ\text{C}$ . El etanol se colocó dentro de un condensador de dedo frío, por el cual, se hizo circular nitrógeno,  $\text{N}_2$  a flujos de 90, 110, 130 y 150 ml/min, controlados mediante un controlador de flujo másico, y que arrastró hasta la cámara una concentración determinada del gas a sensor. La corriente,  $I$ , que circula a través de los electrodos de la película (sección 3.4.4.1) por la aplicación de un voltaje de corriente directa,  $V_{dc}$ , se mide por el multímetro/fuente Keithley, modelo 6487, con capacidad de registro de datos en un computador por la interfaz desarrollada por Keithley, ExceLINX que funciona bajo Excel. La resistencia de película,  $R_S$ , se calcula mediante ley de Ohm dada por la Ecuación 3.5,

$$R_S = \frac{V_{dc}}{I} \quad (3.5)$$

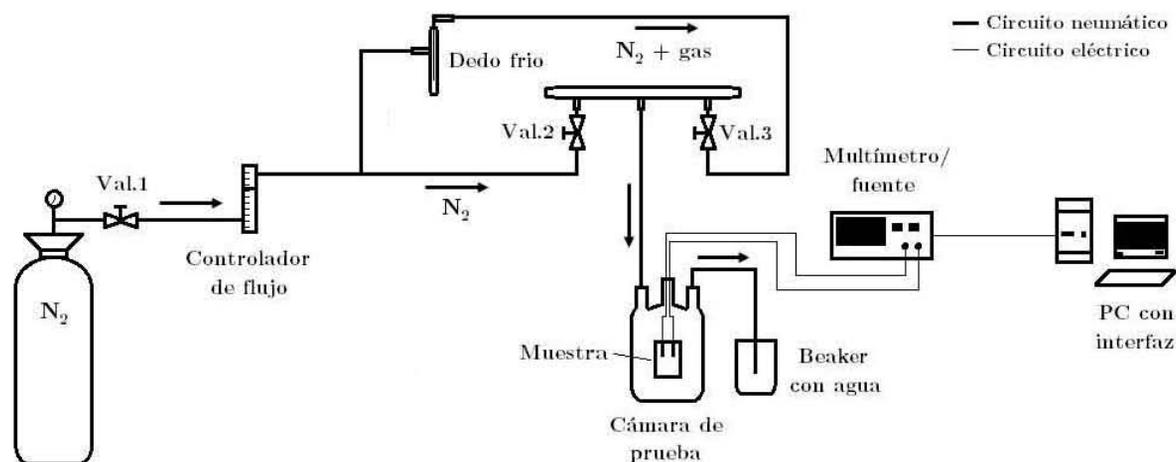


Figura 3.7. Esquema del montaje utilizado para la detección de gases.

El cálculo de la resistividad a partir del espesor,  $E$ , y la resistencia de película,  $R_s$ , se hizo mediante la ecuación 2.3. Se decidió usar la resistividad en lugar de la resistencia de película, dado que se quieren comparar sensores elaborados con películas solvotérmicas obtenidas por diferentes rutas de síntesis, lo que origina diferentes espesores. Antes de recolectar los datos se bombeó  $N_2$  hacia la cámara de prueba por 15 minutos para establecer una línea base. Después, se inyectó el gas a sensar mezclado con nitrógeno en relación apropiada para lograr la concentración adecuada, como se verá en la sección 3.4.4.2. El ingreso y salida de la mezcla y el  $N_2$  a la cámara de prueba, se logró mediante la apertura y cierre de las válvulas 2 y 3 que se muestran en la Figura 3.7. Para comprobar si el circuito neumático estaba correcto, se conectó una manguera desde una boca de la tapa de la cámara hasta un beaker lleno de agua, que burbujeaba cuando el circuito estaba en correcto funcionamiento. Se tomaron mediciones cada 5 segundos por un tiempo de 10-20 minutos hasta alcanzar el límite de cambio de resistividad. Durante este periodo, se calculó el tiempo de respuesta de las curvas de  $\rho$  vs. tiempo. Una vez cumplido el tiempo, se inyectó de nuevo solo  $N_2$  a la cámara de prueba por otro tiempo de 10-20 minutos, con toma de mediciones cada 5 segundos y se calculó el tiempo de recuperación de las curvas de  $\rho$  vs. t. El uso de  $N_2$  para obtener la línea base tiene la desventaja de que los cambios en resistividad son menores en comparación con el aire, ya que el oxígeno es un secuestrador de electrones y eleva la resistencia superficial de la película. Por otro lado, el  $N_2$  tiene la ventaja de que los cambios de resistencia observados son debidos a la molécula de interés, dada la pureza del  $N_2$  y su poca tendencia a adsorberse en la superficie del  $TiO_2$ .

#### ***3.4.4.1 Preparación de las muestras***

Las conexiones de los contactos eléctricos y de los electrodos de las películas de  $TiO_2$  utilizadas en la detección de etanol se muestran en la Figura 3.8. En la Figura 3.8a se puede ver las geometrías de los contactos eléctricos de plata, depositados sobre las películas solvotérmicas y serigráficas. La segunda y tercera geometría solo se utilizará en los sensores con películas serigráficas como se verá en la sección 5.2. El Apéndice 4, muestra el efecto en la respuesta del sensor relacionado con la geometría y tamaño de los contactos eléctricos de tipo interdigitados. En la Figura 3.8b se muestran dos clips de acero inoxidable sujetos en los contactos eléctricos que sirvieron como electrodos durante las pruebas de detección de etanol.

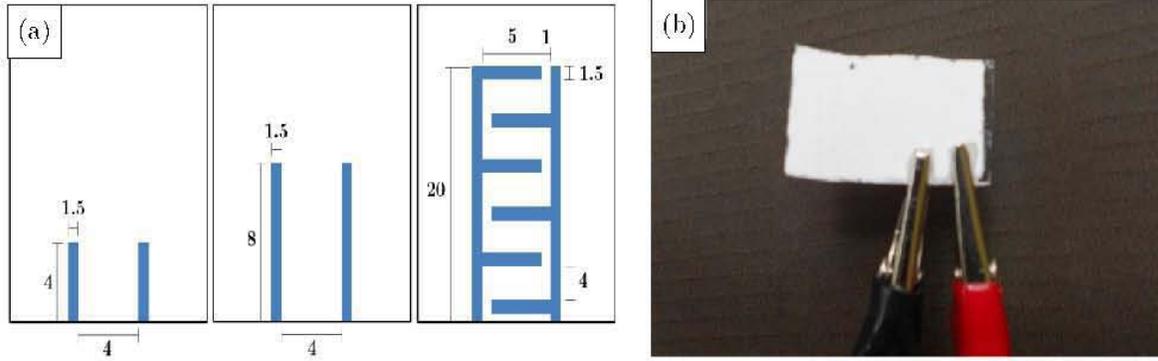


Figura 3.8. Conexiones eléctricas. (a) Esquema de los contactos eléctricos. Todas las medidas están en mm.

(b) Fotografía de la geometría de los electrodos.

#### 3.4.4.2 Cuantificación de la concentración de gas

Las diferentes concentraciones de etanol se controlaron por el flujo de nitrógeno que ingresó en el condensador de dedo frío. Para calcular la concentración de gas presente en el flujo a la salida del condensador de dedo frío, se utilizó el método de barrido de un vapor de gas dentro de un contenedor parcialmente lleno desarrollado por Hatfield [3]. En este cálculo se asume que los vapores de descarga del contenedor durante la operación están en equilibrio o saturados con el contenido líquido. Para calcular el flujo volumétrico parcial del gas,  $F_i$ , arrastrado por el  $N_2$  se utilizó las siguientes fórmulas,

$$K_i = K_o \left( \frac{M_o}{M_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.6)$$

$$F_i^{sat} = F_{nc} \frac{p_i^{sat}}{P_{sis} - p_i^{sat}} \quad (3.7)$$

$$S_i = \frac{-(K_i A + F_{nc}) + \sqrt{(K_i A + F_{nc})^2 + 4F_i^{sat} K_i A}}{2F_i^{sat}} \quad (3.8)$$

$$F_i = S_i F_i^{sat} \quad (3.9)$$

Donde,

- $K_i$ , es el coeficiente de transferencia de masa del gas;
- $K_o$ , es el coeficiente de transferencia de masa del agua (utilizado como compuesto de referencia);
- $M_i$ , es el peso molecular del gas;

- $M_o$ , es el peso molecular del agua;
- $F_{nc}$ , es el flujo volumétrico del gas no condensable (nitrógeno);
- $F_i^{sat}$ , es el flujo volumétrico del gas a presión de vapor saturado;
- $p_i^{sat}$ , es la presión de vapor saturado del gas;
- $P_{sis}$ , es la presión del sistema;
- $S_i$ , es la presión de vapor saturado del gas;
- $A$ , es el área superficial del líquido,  $A = 19.5096 \text{ mm}^2$ .

Una vez se encontró el flujo de volumétrico del gas a la salida del condensador dedo frio con la Ecuación 3.9, se calculó la concentración porcentual en volumen del gas (Ecuación 3.10),

$$\text{concentración \%} = \left( \frac{F_i}{F_{nc} + F_i} \right) \cdot 100 \quad (3.10)$$

### Referencias

- [1] Liu, G.; Wang, X.; Chen, Z.; Cheng, H.M.; Lu, G.Q., *J. Colloid Interface Sci.*, 329 331-338 (2009).
- [2] Harris, G.B., *Philos. Mag.*, 43 113-123 (1952).
- [3] Hatfield, J. A., *Environ. Prog.*, 23 [1] 45-51 (2004).

## 4. Morfología y Estructura Cristalina de Películas Solvotérmicas

En este capítulo se presentan los resultados de FESEM y patrones de GIXRD de las películas solvotérmicas obtenidas sobre sustratos de vidrio, ITO e ITO y FTO modificados con capa nucleadora. Dado que no existen crecimientos en sustratos de vidrio, el estudio morfológico y cristalino en función de las condiciones de obtención de la capa nucleadora se realizó únicamente sobre los sustratos de ITO y FTO. A continuación se muestran los resultados obtenidos modificando el número de inmersiones a pH específicos, donde se puede ver que el número de inmersiones tiene un impacto en la morfología y estructura cristalina de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$ .

### 4.1 Efecto del número de inmersiones

Como se especificó en la sección 3.3.2.1, el procedimiento de nucleación involucra la inmersión de los sustratos en la solución sol-gel por 1, 3 y 5 inmersiones. En la Fig. 4.1 se presentan las imágenes de las películas obtenidas en vidrio, donde el crecimiento de la película solvotérmica es pobre aún con capa nucleadora.

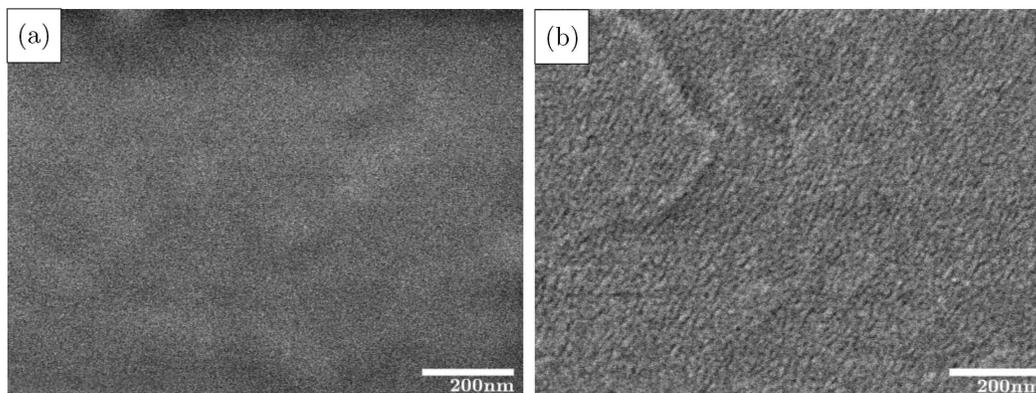


Figura 4.1. Imágenes FESEM de sustratos de vidrio después de la síntesis solvotérmica: (a) sin capa nucleadora; (b) con capa nucleadora obtenida con 5 inmersiones a  $\text{pH}=2$ .

En contraste, la Figura 4.2 muestra imágenes de FESEM de películas solvotérmicas crecidas sobre ITO modificado por diferentes inmersiones (D1, D3 y D5) en baños de  $\text{pH} = 0$ . Se puede observar que para todas las condiciones de nucleación, hay dos tipos de morfologías de nanoestructuras, las nanopartículas y los nanoalambres. En la Fig. 4.2 (a) se observa que en D1 los nanoalambres están orientados al azar con una forma no muy bien definida, mientras que para D3 [Fig. 4.2 (b)] aparecen nanoalambres con forma de nanoflores y nanoalambres al azar, y en D5 [Fig. 4.2 (c)] los nanoalambres se encuentran completamente ordenados en forma de nanoflores. Aparentemente, el efecto de incrementar el número de inmersiones para obtener la capa nucleadora resulta en nanoalambres mejor definidos y con una mayor orientación en forma de nanoflores. La película solvotérmica obtenida en sustratos de ITO sin capa nucleadora se muestra en la Fig. 4.2 (d) y se puede apreciar la ausencia de los nanoalambres y nanoflores, siendo dominante la presencia de nanopartículas cuasiesféricas. Por lo tanto se puede concluir que el crecimiento de nanoflores requiere de sitios de nucleación, condición para el crecimiento de nanoalambres. Las tendencias encontradas no cambian cuando las capas nucleadoras se obtienen a  $\text{pH} 2$  y  $\text{pH} 6$ . Esto se puede apreciar en las imágenes de las Fig. 4.3 y Fig. 4.4,

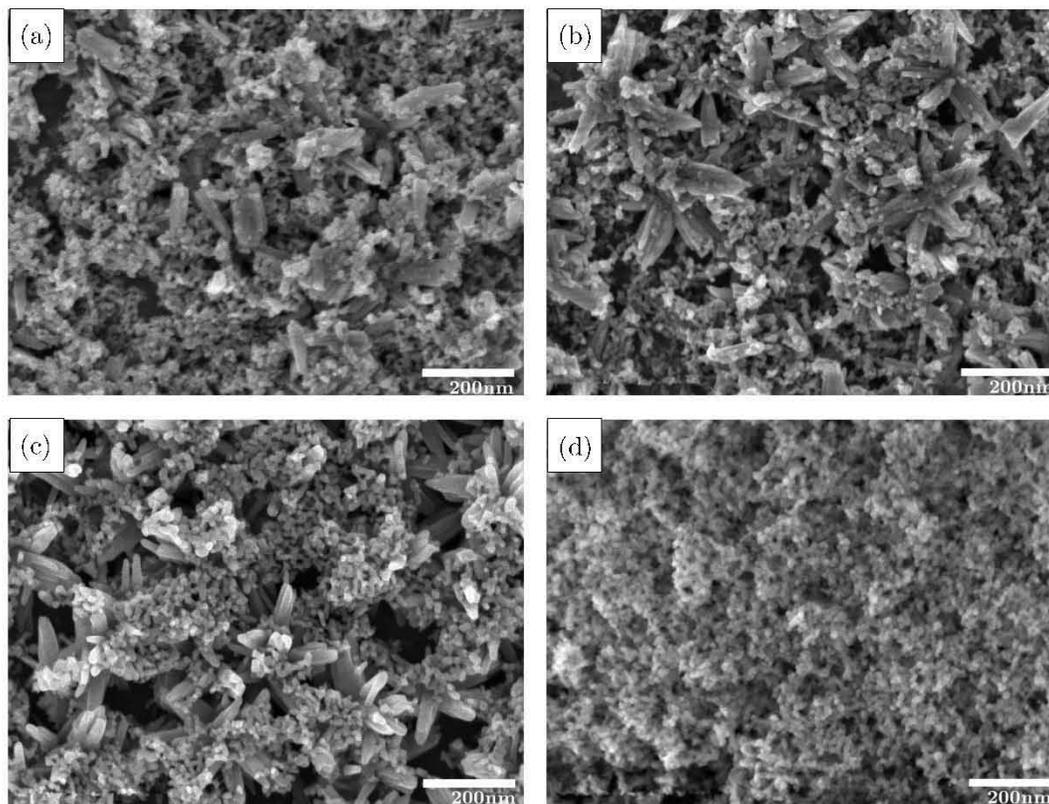


Figura 4.2. Imágenes FESEM sobre ITO con  $\text{pH}=0$  variando el número de inmersiones. (a) D1; (b) D3; (c) D5; (d) S.

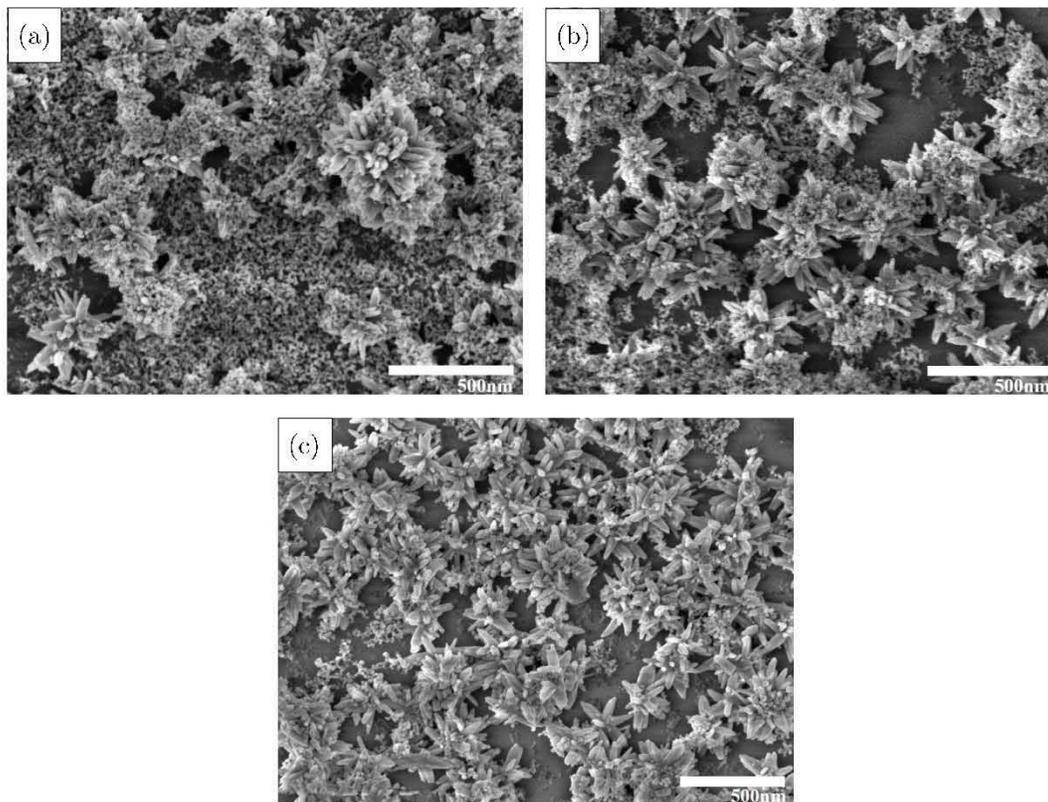


Figura 4.3. Imágenes FESEM sobre ITO con  $\text{pH}=2$  variando el número de inmersiones. (a) D1; (b) D3; (c) D5.

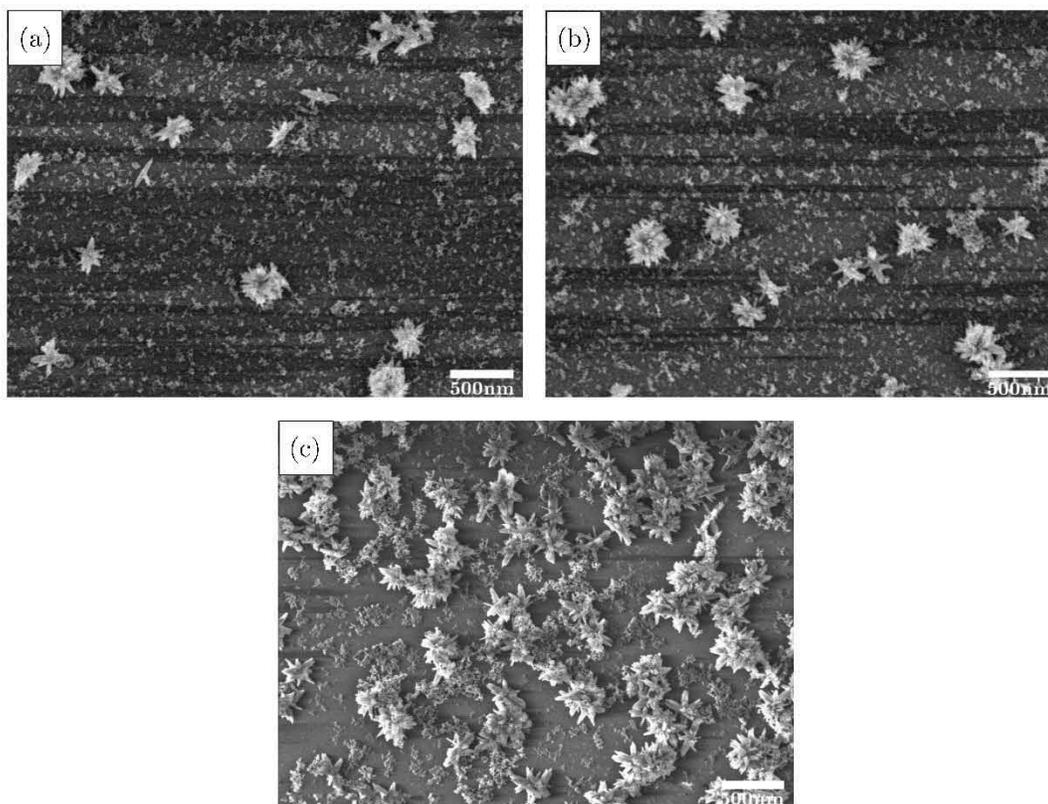


Figura 4.4. Imágenes FESEM sobre ITO con  $\text{pH}=6$  variando el número de inmersiones. (a) D1; (b) D3; (c) D5

donde el efecto de incrementar el número de inmersiones causa un incremento en el tamaño y número de nanoflores, y una disminución en el número de nanopartículas. Aparentemente el crecimiento de las nanoflores es a expensas de las nanopartículas.

La cristalinidad de las películas solvotérmicas S, D1, D3, D5 se muestra en la Figura 4.5. El patrón de difracción muestra un pico ancho en el intervalo de  $2\theta = 20-35^\circ$  en todas las muestras, que es debido a la fase amorfa del sustrato de vidrio. No se observan picos correspondientes al ITO, dado que la capa conductora de ITO reaccionó bajo las condiciones de la síntesis solvotérmica. Se observa que la película solvotérmica sin capa nucleadora S, presenta un pico de muy baja intensidad, indicativo de un depósito pobre de anatasa. Las películas obtenidas sobre capas nucleadoras controladas por el número de inmersiones presentan picos de difracción que pueden ser indexados como la fase tetragonal de rutilo ( $P4_2/mnm$ ; JCPDS no. 21-1276,  $a = b = 0.4593$  nm y  $c = 0.2960$  nm) y como la fase tetragonal de anatasa ( $I4_1/amd$ ; JCPDS no. 21-1272,  $a = b = 0.3785$  nm y  $c = 0.9514$  nm). A medida que aumenta el número de inmersiones se observa una menor contribución de anatasa y una mayor contribución de rutilo. El pico de difracción a  $2\theta = 27.4^\circ$  corresponde al plano (1 1 0) de rutilo y está significativamente más intenso en D5 en comparación con el patrón de difracción en polvo de rutilo, por lo que indica que las nanoflores crecen perpendicular al sustrato en la dirección [1 1 0]. A pH 2, las tendencias encontradas son las mismas y son congruentes con numerosos trabajos [1-4] que han reportado la obtención de nanoalambres de  $TiO_2$  rutilo por el método solvotérmico en soluciones precursoras ácidas. La ausencia de otros planos de difracción sugiere que las películas depositadas se encuentran altamente orientadas con respecto a la superficie del sustrato. A pH 6, se aprecia que la muestra D1 es completamente amorfa, y que en D3 y D5 aparece el pico correspondiente al plano (1 1 0) de rutilo con una intensidad muy baja, que puede ser consecuencia de la poca cobertura de la película sobre el sustrato, como se vio en las imágenes FESEM [Fig. 4.4 (b) y (c)].

La tabla 4.1 muestra la composición cristalográfica de cada una de las muestras crecidas sobre ITO modificado. A pH 0 se observa una transformación de la fase anatasa a rutilo con el incremento del número de inmersiones. Tomando en cuenta los resultados de FESEM, parecería que los nanoalambres al azar están constituidos por la fase anatasa, mientras que las nanoflores están constituidas por rutilo. A pH 2 solo se observa la fase de rutilo independiente del número de inmersiones, mientras que a pH 6 un incremento en el número de inmersiones, causa la transformación de la fase amorfa a rutilo.

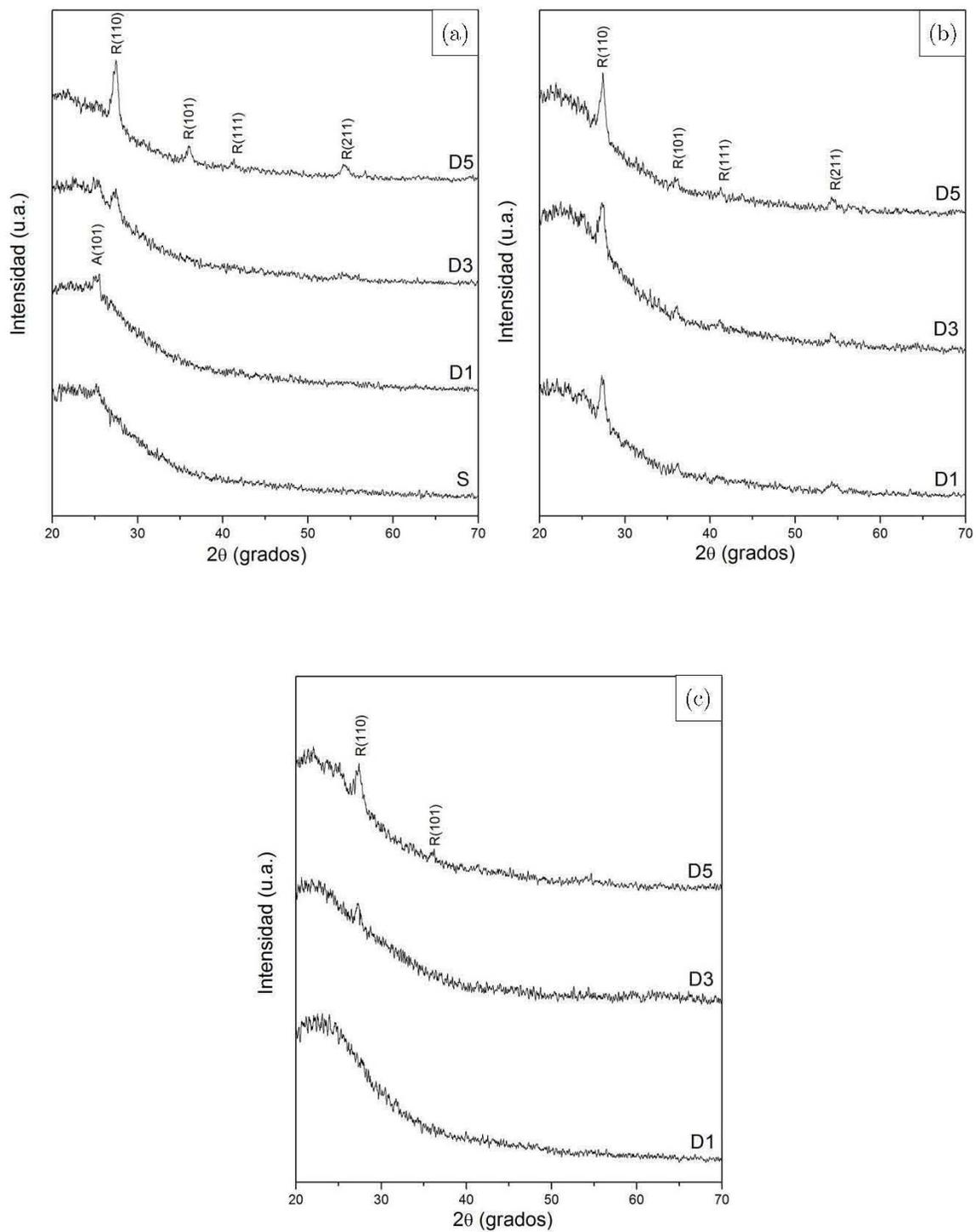


Figura 4.5. Patrones de GIXRD de  $\text{TiO}_2$  solvotérmico sobre sustratos de ITO con capa nucleadora controlada por el número de inmersiones en una solución sol-gel de: (a) pH 0; (b) pH 2; (c) pH 6.

Tabla 4.1. Composición cristalina de las muestras D1, D3 y D5 a pH = 0, 2 y 6.

Muestra	Anatasa (%)	Rutilo (%)
	pH0/pH2/pH6	pH0/pH2/pH6
D1	100/0/0	0/100/0
D3	38/0/0	62/100/100
D5	0/0/0	100/100/100

El tamaño de cristal, calculado por la ecuación de Scherrer, se presenta en la Fig. 4.6. Para el cálculo de los cristales de anatasa se usó el pico (1 0 1), mientras que para rutilo se usó el pico (1 1 0) perteneciente a la misma familia de planos. Se puede apreciar que el tamaño de cristal de rutilo no presenta variación significativa con el número de inmersiones en películas crecidas sobre capas nucleadoras obtenidas a pH 0, siendo el tamaño promedio de cristal  $d_{110} \sim 13.4$  nm, mientras que a pH 2 hay un incremento en el tamaño de cristal con el número de inmersiones. A pH 6 el tamaño promedio de cristal obtenido a 5 inmersiones fue  $d_{110} = 10.7$  nm.

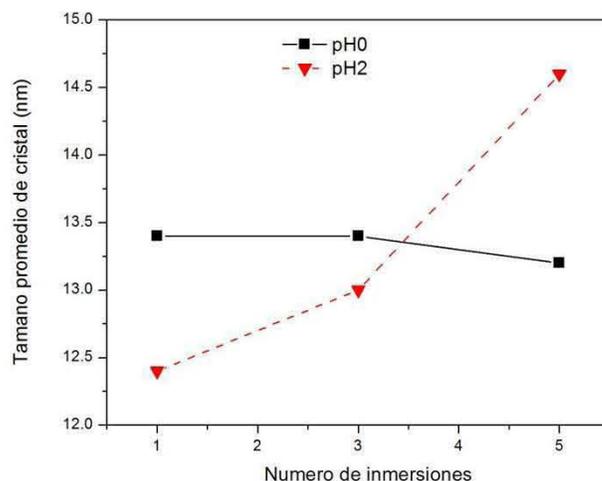


Figura 4.6. Tamaño promedio de cristal de las muestras D1, D3 y D5: (a) pH 0; (b) pH 2.

## 4.2 Efecto del pH

Las imágenes FESEM de las muestras P0, P2 y P6 crecidas sobre ITO modificado con capas nucleadoras obtenidas a diferentes pH y 1 inmersión, se muestran en las Figuras 4.7. En esta figura se observa que a P0 y P2, existe un alto grado de cobertura de la película sobre el sustrato, mientras que a P6 la cobertura es muy pobre. Se aprecia una densidad uniforme de nanopartículas con pocos nanoalambres orientados al azar para P0 [Fig. 4.7 (a)], y con nanoalambres en forma de nanoflores para P2 [Fig. 4.7 (b)]. Para la muestra

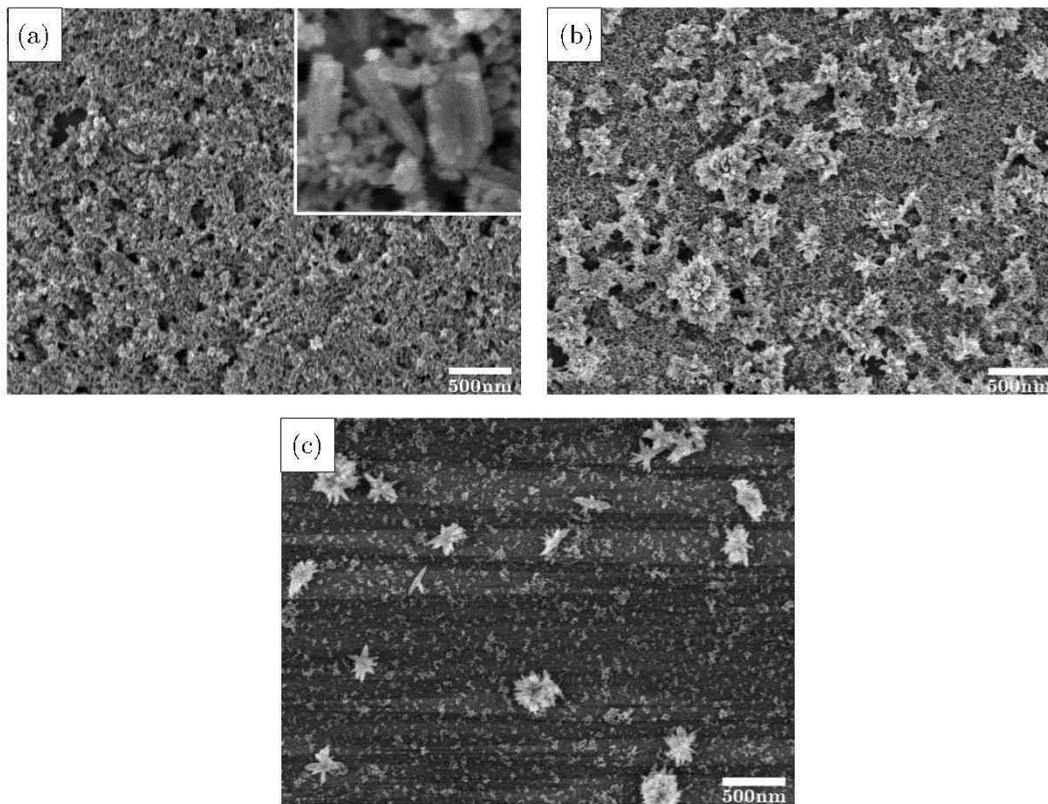


Figura 4.7. Imágenes FESEM sobre ITO con 1 inmersión variando el pH. (a) P0; (b) P2; (c) P6.

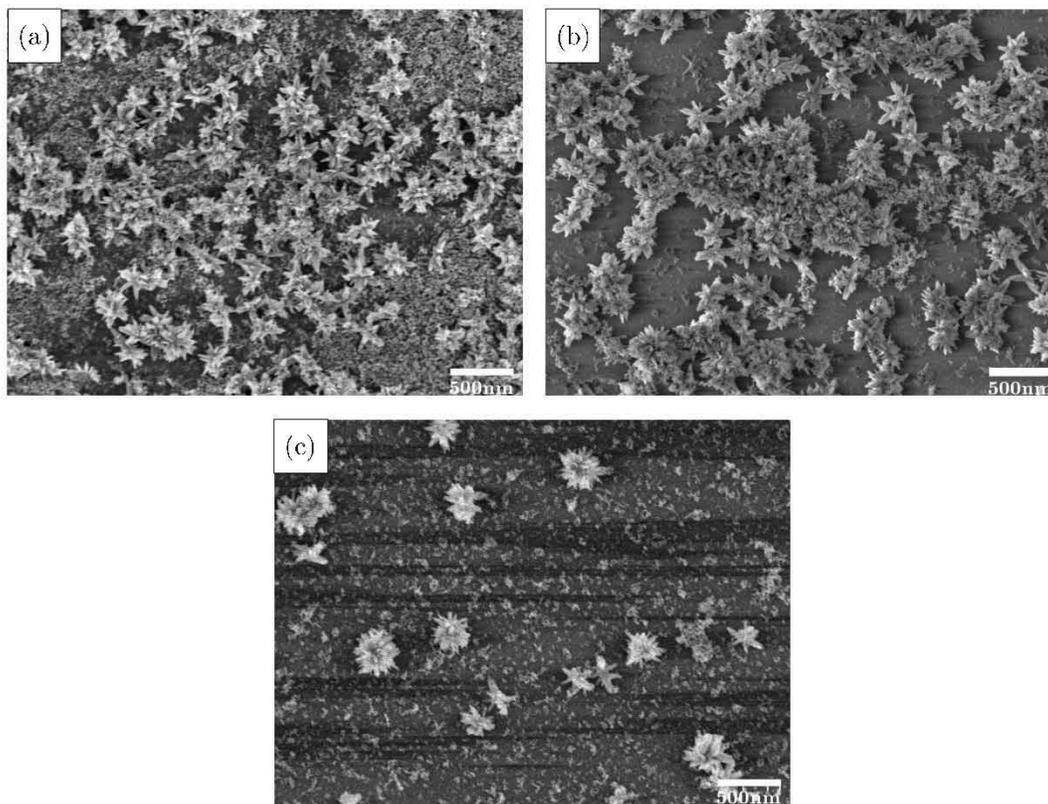


Figura 4.8. Imágenes FESEM sobre ITO con 3 inmersiones variando el pH. (a) P0; (b) P2; (c) P6.

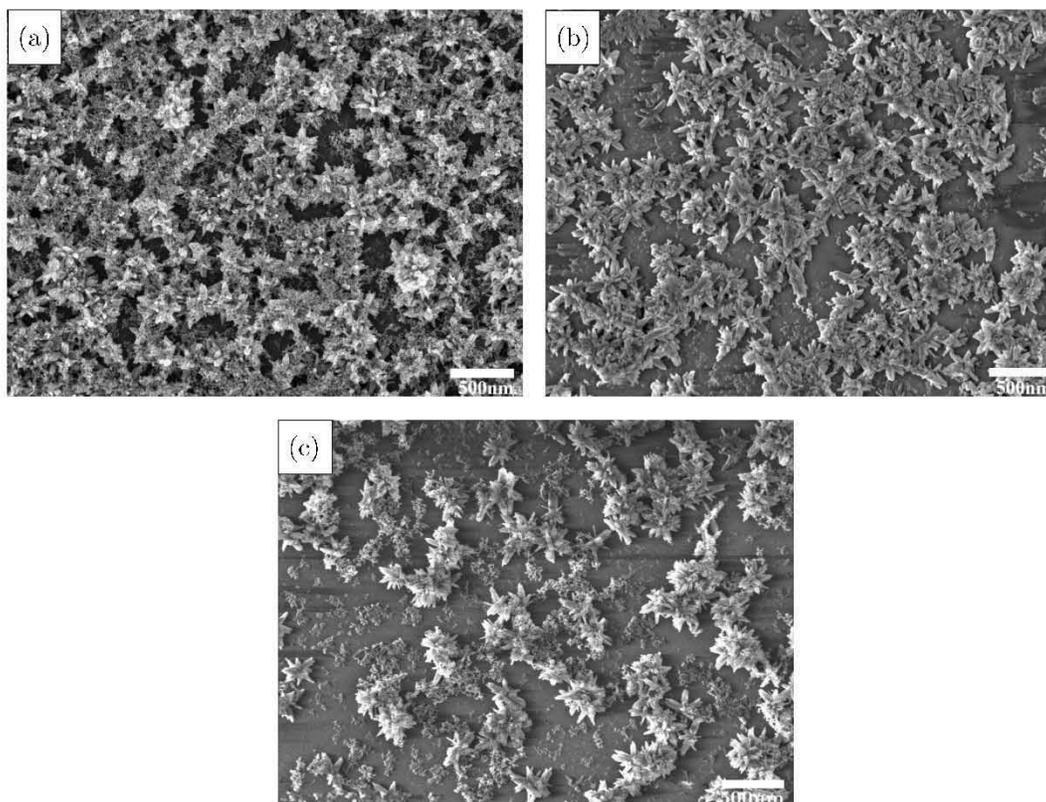


Figura 4.9. Imágenes FESEM sobre ITO con 5 inmersiones variando el pH. (a) P0; (b) P2; (c) P6.

P6 [Fig. 4.7 (c)], la densidad de población de las nanopartículas y los nanoalambres al azar y en forma de nanoflores es demasiado baja. En las imágenes FESEM [Fig. 4.8 y 4.9] se observa que el efecto de incrementar el pH para 3 y 5 inmersiones, causa una disminución en la densidad y en el grado de uniformidad de cobertura de las nanopartículas y las nanoflores sobre el sustrato. A  $\text{pH} = 2$  y 5 inmersiones [Fig. 4.8 (b)], se obtiene un número razonable de nanoflores (aprox. 15 en un área de  $1 \mu\text{m}^2$ ) con poca presencia de nanopartículas, aunque la distribución no es uniforme en todo el sustrato.

La Figura 4.10 muestra el efecto de disminuir la acidez de la solución sol-gel nucleadora en la cristalinidad de las películas solvotérmicas. En las Figuras 4.10 (a) y (b) se observa que al aumentar el pH de 0 a 2 en las muestras con 1 y 3 inmersiones la fase anatasa desaparece. En el caso de 5 inmersiones [Fig. 4.10 (c)], la intensidad del pico de rutilo correspondiente al plano (1 1 0) disminuye cuando el pH incrementa, que puede ser consecuencia de un menor grado de cobertura de las películas sobre el sustrato, tal como se observó en las imágenes FESEM. La posible causa de que al aumentar el pH de la solución sol-gel nucleadora haya películas más delgadas [Tabla 4.2], puede deberse a que la

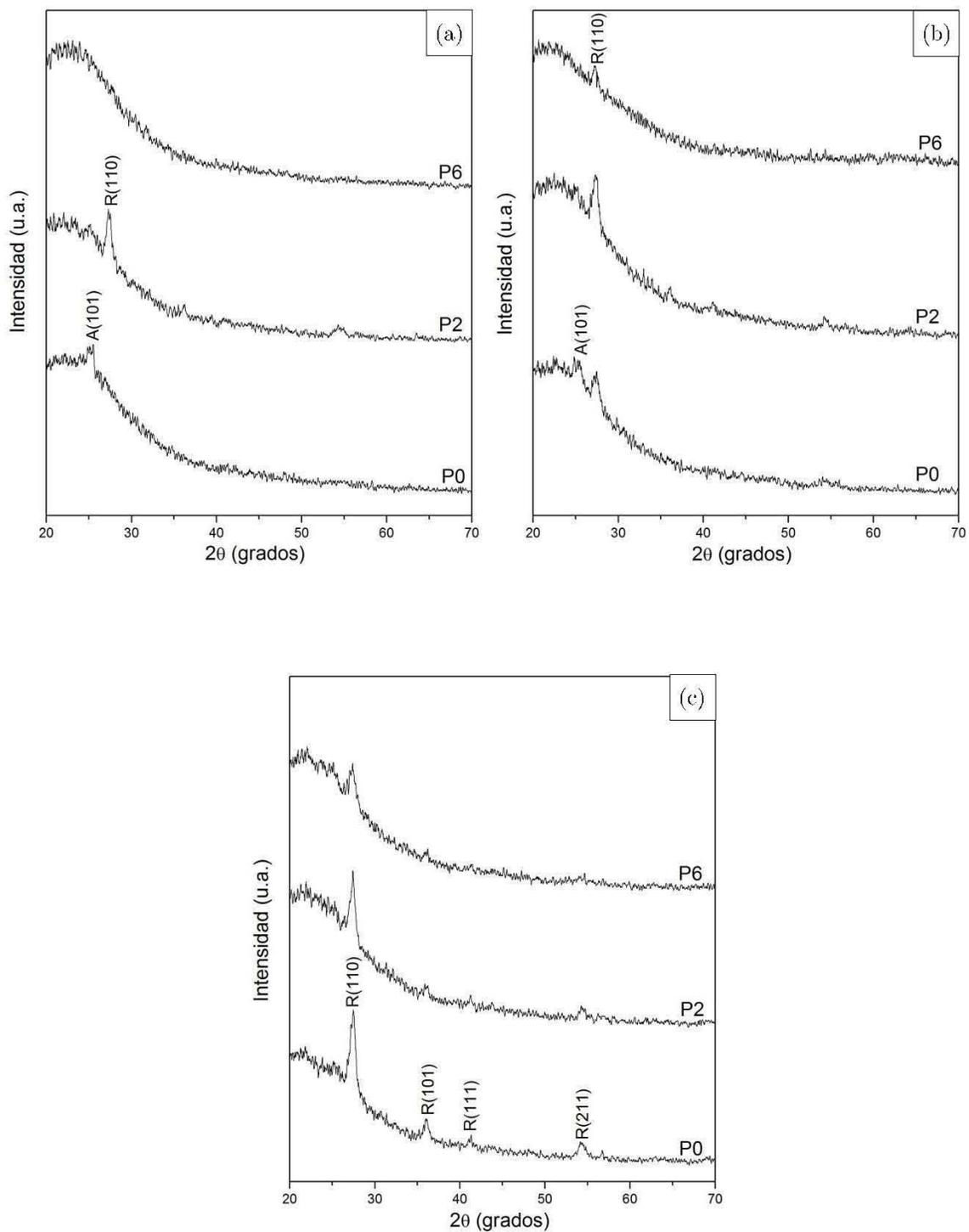


Figura 4.10. Patrones de GIXRD de  $\text{TiO}_2$  solvotérmico sobre sustratos de ITO con capa nucleadora controlada por el pH en una solución sol-gel a un número de inmersiones de: (a) 1; (b) 3; (c) 5.

Tabla 4.2. Espesores de las muestras D1, D3 y D5 a pH = 0, 2 y 6.

Muestra	Esposores (nm)
	pH0/pH2/pH6
D1	92/77/63
D3	111/98/68
D5	135/132/71

mayor parte del precursor de titanía se precipita en lugar de formar sitios de nucleación sobre el sustrato. Por lo tanto, el pH de la solución sol-gel nucleadora juega un papel muy importante en el crecimiento de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$ .

### 4.3 Efecto del sustrato

En la Figura 4.11 se aprecian imágenes FESEM de las películas solvotérmicas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas sobre FTO modificado con una capa nucleadora de pH 2 y 5 inmersiones. Las imágenes de la Figura 4.11 (a) y (b) muestran que la superficie del sustrato de FTO está cubierta de manera uniforme y densa por nanoalambres de  $\text{TiO}_2$ . Los nanoalambres poseen una sección transversal tetragonal de 10 – 30 nm y un promedio de ~ 18 nm, comparable con los nanoalambres reportados por Grimes y col. en medios no acuosos [4].

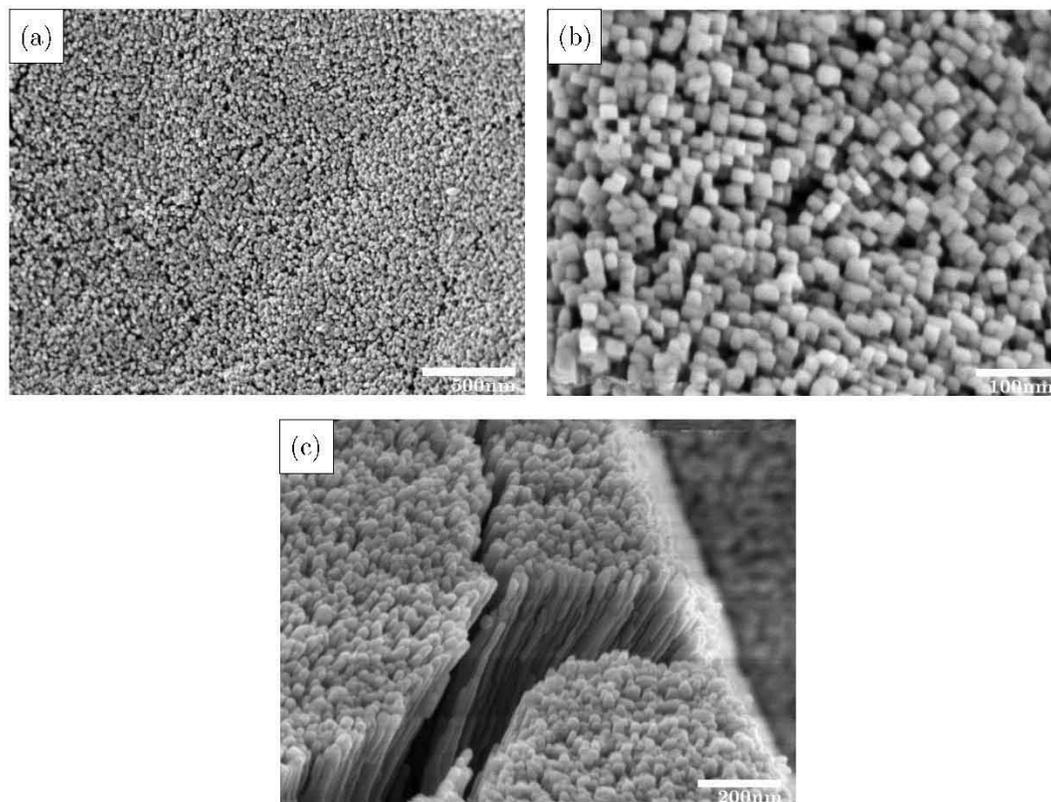


Figura 4.11. Imágenes FESEM de películas solvotérmicas sobre FTO modificado con una capa nucleadora obtenida con 5 inmersiones y pH 2. (a) y (b) Vista superior; (c) vista lateral.

Por lo tanto, la mayor estabilidad química y la estructura cristalina del FTO, originan una mayor cobertura y orientación de los nanoalambres, comparadas con las películas solvotérmicas sobre sustratos de ITO.

La Figura 4.12 muestra la comparación de los patrones GIXRD de las películas solvotérmicas sintetizadas sobre ITO y FTO modificados con una capa nucleadora obtenida en las mismas condiciones (5 inmersiones y pH 2). Se puede apreciar que independiente del sustrato usado, las películas obtenidas concuerdan bien con la fase tetragonal de rutilo ( $P4_2/mnm$ ; JCPDS no. 21-1276,  $a = b = 0.4593$  nm y  $c = 0.2960$  nm). La diferencia más visible es la intensidad relativa de los picos correspondientes a todos los planos cristalográficos, que no puede ser resultado de la diferencia de espesor de las películas ( $E_{ITO} \sim 132$  nm y  $E_{FTO} \sim 17$  nm) o del grado de cobertura del sustrato, sino más bien del crecimiento preferencial y grado de orientación de los nanoalambres. Está reportado que el sustrato de FTO tiene la misma estructura tetragonal que el rutilo, y que la desigualdad reticular entre el FTO tetragonal ( $a = b = 0.4687$  nm) y  $TiO_2$  rutilo ( $a = b = 0.4593$  nm) es del 2% [5,6]. Esta pequeña desigualdad puede promover la nucleación y el crecimiento de nanoalambres de  $TiO_2$  sobre el sustrato de FTO. Por otro lado, la orientación preferencial es a lo largo de la dirección  $[1\ 0\ 1]$ , ya que los nanoalambres sintetizados sobre FTO muestran una mayor razón de intensidad de difracción en el plano

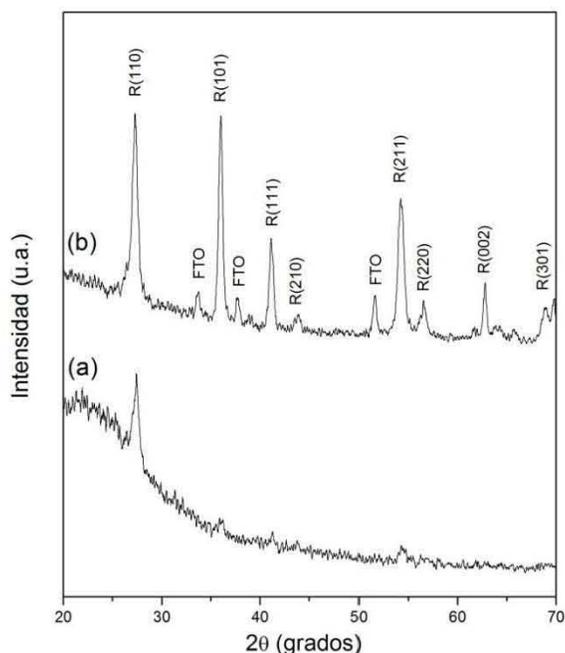


Figura 4.12. Patrones de GIXRD de  $TiO_2$  solvotérmico con capa nucleadora con 5 inmersiones y pH 2 depositada sobre sustratos de: (a) ITO; (b) FTO.

(1 0 1) comparado con el patrón de difracción de polvos de la fase de rutilo. Se observan además picos correspondientes al FTO, demostrando que la capa de FTO es estable bajo las condiciones de la síntesis solvotérmica, contrario a lo que se observa con el ITO.

La tabla 4.3 muestra que el tamaño promedio de cristal de las películas sintetizadas sobre los sustratos modificados con capa nucleadora bajo las mismas condiciones, incrementó en ~ 20% cuando se cambió de sustrato de ITO a FTO.

Tabla 4.3. Tamaño promedio de cristal sobre sustratos de ITO y FTO modificados con capa nucleadora (5 inmersiones y pH 2).

Sustrato	Tamaño de cristal $d$ (nm)
ITO	14.6
FTO	18.5

La principal desventaja de las películas solvotérmicas crecidas sobre FTO, es el desprendimiento del sustrato [2, 7]. El desprendimiento de la película solvotérmica puede deberse al corto tiempo de reacción (6 horas) o a la pobre interacción de la interfase FTO-TiO<sub>2</sub>, dado que luego del levantamiento de la película, la conductividad del sustrato no se ve comprometida.

## Referencias

- [1] Wei, Z.; Roushi, L.; Huang, T.; Yu, A., *Electrochim. Acta*, 56 7696-7702 (2011).
- [2] Kumar, A.; Madaria, A.R.; Zhou, C., *J. Phys. Chem. C*, 114 7787-7792 (2010).
- [3] Wei, Z.; Yao, Y.; Huang, T.; Yu, A., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 1871-1879 (2011).
- [4] Feng, X.; Shankar, K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Latempa, T. J.; Grimes, C. A., *Nano Lett.*, 8 3781-3786 (2008).
- [5] Liu, B.; Aydil, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 131 5398-5399 (2009).
- [6] Abd-Lefdil, M.; Diaz R.; Bihri, H.; Aouaj, M.A.; Rueda, F., *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 38 217-219 (2007).
- [7] Hoang, S.; Guo, S.; Hahn, N.T.; Bard, A.J.; Mullins, C.B., *Nano Lett.*, 12 26-32 (2012).

## 5. Sensor de Etanol

El objetivo de este capítulo es el de presentar los resultados del desempeño en el sensado de etanol de las películas solvotérmicas sintetizadas sobre los sustratos de ITO (D5 a pH2 que será designada como  $S_{ITO}$ ) y de FTO modificado con capa nucleadora con 5 inmersiones y pH 2 ( $S_{FTO}$ ), depositada luego sobre vidrio por la técnica de serigrafía descrita en la sección 3.3.3. Experimentalmente, la caracterización de los sensores de tipo resistor se realizó monitoreando la resistividad de las películas, medida en un ambiente a diferentes concentraciones de etanol. Los parámetros estudiados fueron: respuesta dinámica, tiempo de respuesta, tiempo de recuperación, respuesta y sensibilidad del sensor. Se evaluó también la respuesta de una película solvotérmica obtenida sobre ITO sin modificar (esto es, sin capa nucleadora), lo que dio como resultado una película nanoparticulada y con fase cristalina de anatasa (este sensor se denominó S).

### 5.1 Respuesta dinámica

La Figura 5.1 muestra las curvas de la respuesta dinámica a una temperatura de 25°C de los sensores S,  $S_{ITO}$  y  $S_{FTO}$  ante la presencia de un ambiente de etanol. Para tomar en cuenta y eliminar el efecto de los diferentes espesores de las películas (ver Tabla 5.1), se calculó la resistividad  $\rho$  por medio de la ecuación 2.3. En la Figura 5.1, se puede apreciar que en el intervalo de concentraciones de etanol de 0.38 a 0.61 %vol., todos los sensores exhibieron una disminución de la resistividad, que se hizo mas significativa a concentraciones más altas. Estos cambios en la resistividad de los sensores sugieren que las películas de  $TiO_2$  se comportan como un semiconductor tipo  $n$  al entrar en contacto con una atmósfera de gas reductor como lo es el etanol, tendencia reportada en la literatura para nanoestructuras sintetizadas por el método hidrotérmico/solvotérmico [1-3]. Además se observa que la menor resistividad en presencia de nitrógeno la presentó el sensor  $S_{ITO}$ ,  $\rho_{ITO} \sim 393 \text{ M}\Omega\text{cm}$  y la mayor el sensor  $S_{FTO}$ ,  $\rho_{FTO} \sim 5.13 \text{ G}\Omega\text{cm}$ . De estas mediciones, se ve que los valores de resistividad de la línea base sigue el orden  $S_{FTO} > S_{ITO} > S$ .

Tabla 5.1. Espesor de las películas solvotérmicas.

Muestra	Espesor E (nm)
S	112
$S_{ITO}$	132
$S_{FTO}$	1347

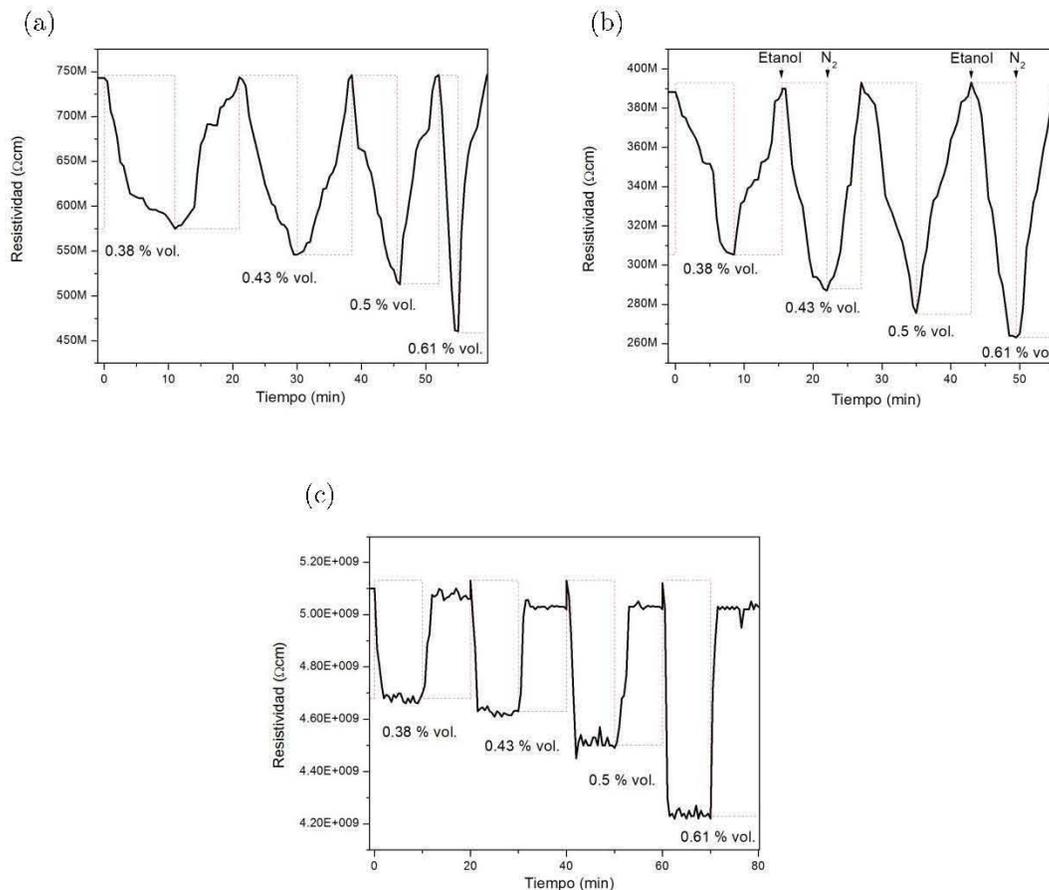


Figura 5.1. Respuesta dinámica a la exposición de diferentes concentraciones de etanol de: (a) S; (b) S<sub>FT0</sub>; (c) S<sub>FT0</sub>.

La Tabla 5.2 resume los valores de los tiempos de respuesta  $t_{rs}$  y de recuperación  $t_{rc}$ , calculados de la Figura 5.1 cuando se ha alcanzado el 90% del proceso. Se puede apreciar que los menores tiempos corresponden a S<sub>FT0</sub> en todas las concentraciones de etanol, mientras que las películas crecidas directamente sobre ITO tienen tiempo de respuesta sensiblemente mayores. Es notable también que en el sensor S, constituido por nanopartículas de anatasa, los tiempos de respuesta y recuperación disminuyen a mayores concentraciones de etanol. Esta tendencia no es tan clara en los otros dos sensores.

Tabla 5.2. Tiempos de respuesta y recuperación de los sensores a diferentes valores de concentraciones del gas.

Muestra	$t_{rs}/t_{rc}$ (min/min)			
	0.38%vol.	0.43%vol.	0.5%vol.	0.61%vol.
S	9.11/9.46	7.23/7.78	5.67/5.42	2.28/3.64
S <sub>HTO</sub>	6.03/5.37	5.01/4.69	6.79/6.14	4.98/5.66
S <sub>FT0</sub>	1.82/1.77	1.30/1.09	1.66/2.98	0.74/1.06

Para evaluar la recuperación y reproducibilidad de todos los sensores de gas, se repitieron las mediciones 3 veces bajo las mismas condiciones experimentales de temperatura y concentraciones de etanol [Fig. 5.2, 5.3 y 5.4]. De las Figuras 5.2 y 5.3, cabe destacar que la resistividad de los sensores S (constituidos por nanopartículas de anatasa) y  $S_{\text{TiO}}$  (constituidos por nanoflores de rutilo) permaneció prácticamente invariable entre antes de la exposición al gas y después de que la cámara fue purgada con nitrógeno, sugiriendo que los sensores S y  $S_{\text{TiO}}$  presentan una estabilidad y recuperación completa. Por otro lado, los sensores  $S_{\text{TiO}}$  (constituidos por nanoalambres micrométricos depositados por serigrafía) [Fig. 5.4], presentan el fenómeno típico de quimisorción, que se aprecia como un cambio en la línea base (la señal no regresa a los valores iniciales de resistividad en la ventana dinámica del experimento).

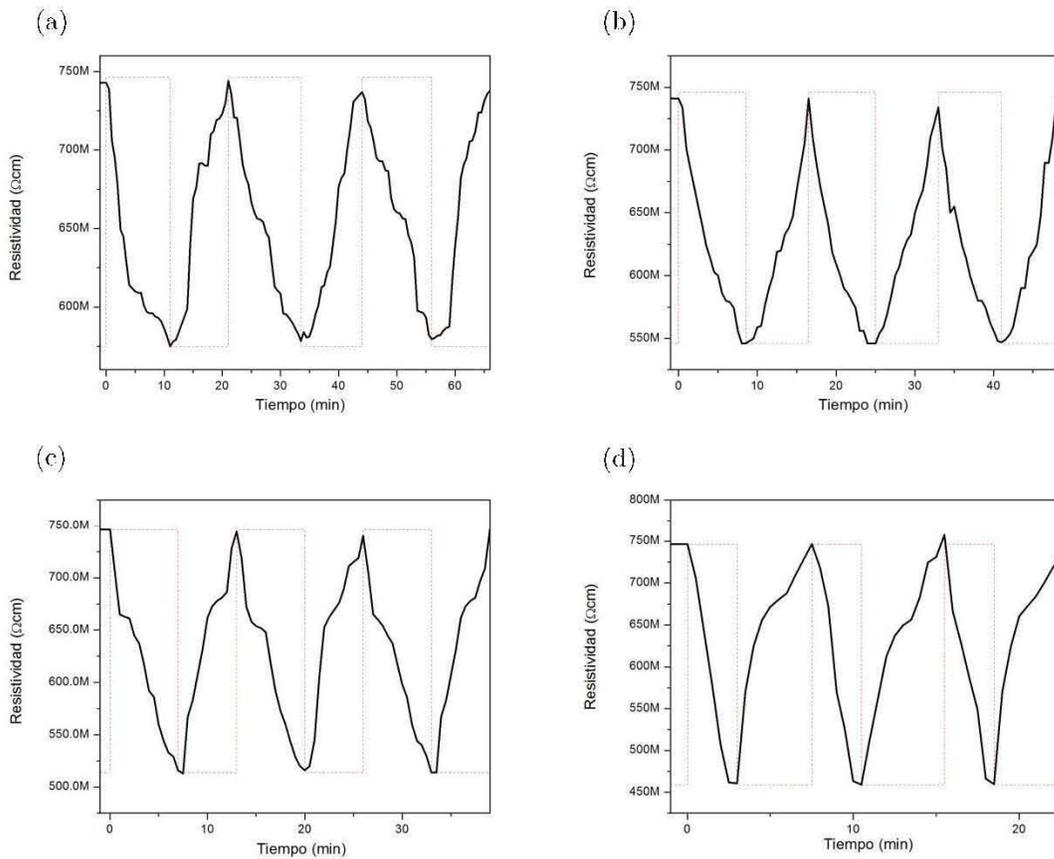


Figura 5.2. Respuesta dinámica del sensor S a la exposición de diferentes concentraciones de etanol (%vol.):

(a) 0.38; (b) 0.43; (c) 0.5; (d) 0.61.

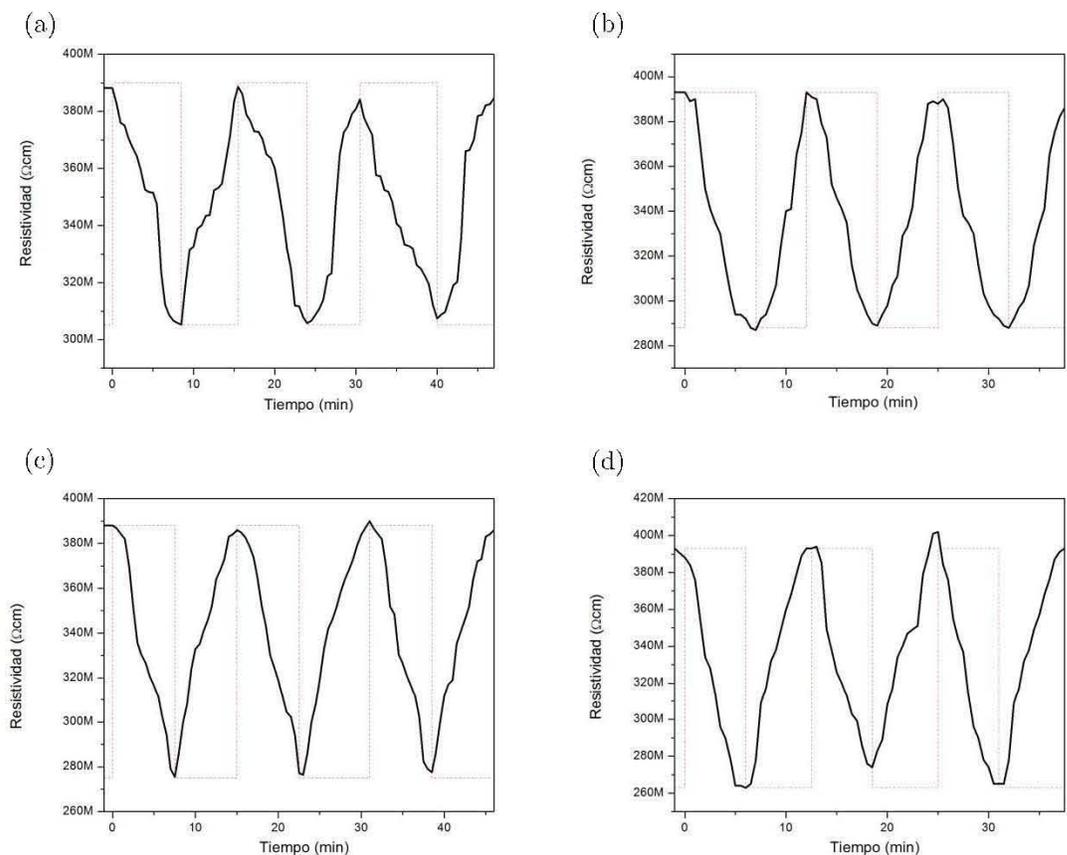


Figura 5.3. Respuesta dinámica del sensor  $S_{FT0}$  a la exposición de diferentes concentraciones de etanol (%vol.):  
 (a) 0.38; (b) 0.43; (c) 0.5; (d) 0.61.

## 5.2 Respuesta del sensor

La Figura 5.5 muestra la respuesta de los sensores cuando fueron expuestos a concentraciones de etanol entre 0.38 – 0.61 %vol. Se puede apreciar que en todos los sensores  $SR$  tiene una relación lineal y positiva con respecto a la concentración de etanol, debido a la menor resistividad superficial de las películas causada por la exposición a etanol. El sensor elaborado con la película solvotérmica  $S$  exhibe la respuesta más alta, así como la mayor sensibilidad (pendiente de la curva), mientras que la sensibilidad de las nanoflores de rutilo en  $S_{FT0}$  es similar a la observada en los nanoalambres de rutilo en  $S_{FT0}$ , sugiriendo que la sensibilidad está determinada más por la fase cristalina que por la geometría o tipo de arreglo de la nanoestructura 1-D de nanoalambres de rutilo.

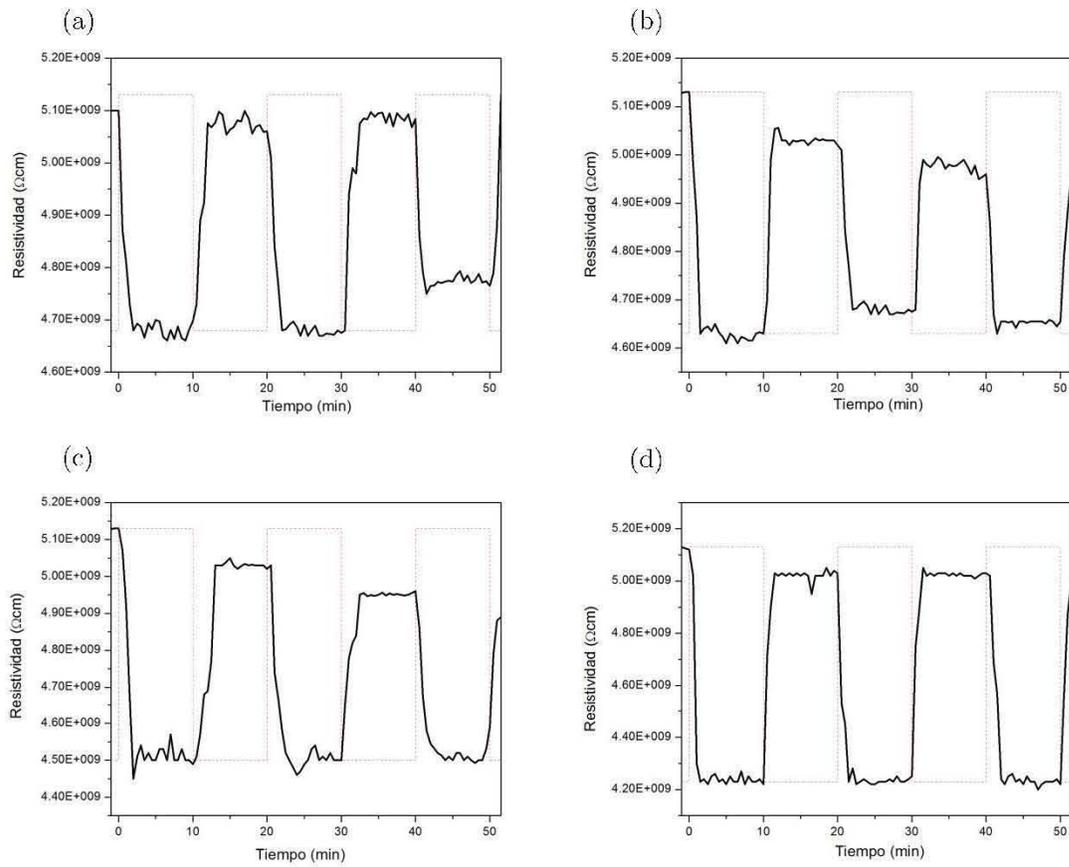


Figura 5.4. Respuesta dinámica del sensor  $S_{FTO}$  a la exposición de diferentes concentraciones de etanol (%vol.):  
 (a) 0.38; (b) 0.43; (c) 0.5; (d) 0.61.

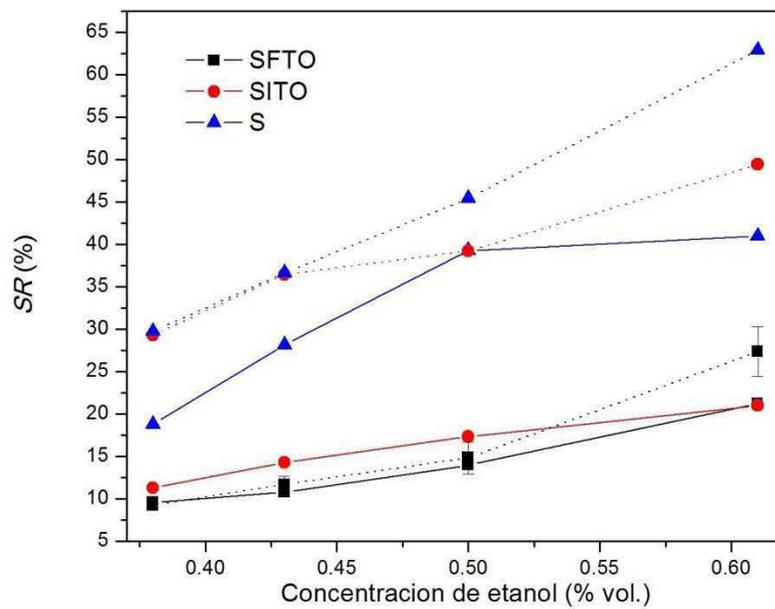


Figura 5.5. Respuesta del sensor de las películas S;  $S_{ITO}$  y  $S_{FTO}$ , recién depositadas (línea continua) y envejecidas (línea punteada).

El hecho de que S tenga una mayor respuesta del sensor puede ser debido una mayor porosidad y área superficial de las nanopartículas con respecto a los sistemas 1-D. Este comportamiento es similar al reportado por Seo y col. [10], donde encontraron que nanopartículas de anatasa y rutilo sintetizadas por el método hidrotérmico, exhibieron mayores respuestas al sensado de etanol, comparadas con nanotubos de anatasa y  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  obtenidos por el mismo método. Por otro lado, Yamazoe y Shimano [4] desarrollaron un modelo basado en el tamaño y la forma de las nanoestructuras en los sensores de gases semiconductores, confirmando que la sensibilidad del gas incrementa con la disminución del tamaño del cristal, como se ha probado muchas veces de forma experimental [5, 6], además de que predice que las nanoestructuras con forma esférica mostrarían mayor sensibilidad que aquellas con forma cilíndrica. En nuestro caso, se podría argumentar que la nanopartícula esférica contribuye a una mayor  $SR$  por tener menor tamaño de partícula y mayor área superficial, pero que es la fase cristalina la que determinó la sensibilidad. La Figura 5.5 también muestra que la respuesta del sensor de todas las películas incrementó cuando se volvieron a medir luego de 45 días después de la síntesis.

Cabe resaltar además, que aunque el sensor  $S_{\text{FTO}}$  presentó la respuesta del sensor más baja en todas las concentraciones, con una diferencia de  $SR$  de casi el 42 % con respecto al sensor S a 0.61%vol., los tiempos de respuesta y de recuperación fueron los más cortos de todos los sensores. Esto puede ser consecuencia de que la dimensión de la sección transversal los nanoalambres (~18 nm) es comparable con la longitud de Debye (que cae en el intervalo de 10-100 nm) [7], confiriéndoles confinamiento cuántico espacial. Comparado con las nanopartículas, los electrones en los nanoalambres solo pueden moverse a lo largo de la dirección de crecimiento de los nanoalambres, incrementando la velocidad de transporte de los electrones, lo cual puede reducir los tiempos de respuesta y de recuperación aún a temperatura ambiente [8].

La Tabla 5.3 muestra un comparativo de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas mediante el método hidrotérmico/solvotérmico, que mostraron un incremento en la respuesta del sensor ante la presencia de etanol. En la Tabla 5.3 se puede observar que existe diferencia en un factor de 10 entre las respuestas de los sensores reportados en la literatura comparadas con nuestros sensores obtenidos solvotérmicamente. La variación puede ser causada por las condiciones experimentales de medición, tales como la temperatura de trabajo del sensor y gas usado como línea base, donde comúnmente se utilizan temperaturas superiores a 250°C y obtienen la línea base en aire, mientras que nuestros sensores fueron caracterizados a temperatura ambiente y la línea base en

nitrógeno. Condiciones similares remontarían la diferencia y mostrarían el gran potencial de los materiales desarrollados en esta tesis.

Tabla 5.3. Comparativo de nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> en el sentido de etanol.

Morfología	Método de fabricación	Fase cristalográfica	Temp. de detec. (°C)	Concentración etanol	Respuesta sensor	Ref.
Nanocintas	Hidrotérmico	Anatasa	250	500ppm	33.661 <sup>a</sup>	9
Nanotubos	Hidrotérmico	Anatasa y H <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	500	47ppm	17.29 <sup>a</sup>	10
Nanopartículas	Hidrotérmico	Anatasa y rutilo	500	47ppm	25.30 <sup>a</sup>	10
Nanotubos	Hidrotérmico	Titanato	450	500ppm	21.15 <sup>a</sup>	1
Nanopartículas	Hidrotérmico	Anatasa	450	500ppm	15.57 <sup>a</sup>	1
Nanoflores	Solvotérmico	Rutilo	25	0.61 %vol.	1.49 <sup>b</sup>	Tesis
Nanoalambres	Solvotérmico	Rutilo	25	0.61 %vol.	1.21 <sup>b</sup>	Tesis
Nanopartículas	Solvotérmico	Anatasa	25	0.61 %vol.	1.63 <sup>b</sup>	Tesis

Nota: <sup>a</sup> S = R<sub>a</sub>/R<sub>g</sub>, <sup>b</sup> S = R<sub>N</sub>/R<sub>g</sub>.

Para los sensores elaborados con las películas serigráficas, se estudió la respuesta dinámica del sensor a la menor concentración, 0.38 %vol. [Fig. 5.6], con los tres tipos de geometría de contactos mostrados en la Figura 3.7a. Se puede observar que los valores de las resistencias de línea base y en presencia de etanol se reducen cuando se utilizan las geometrías de contactos rectangulares e interdigitados, con respecto a los valores de las resistencias con geometría de cuadro. La reducción en la resistencia con la optimización de los contactos, puede ser consecuencia de que estos tipos de geometría incrementan el área de contacto entre los electrodos y la película detectora, logrando un factor geométrico bajo (Apéndice 4).

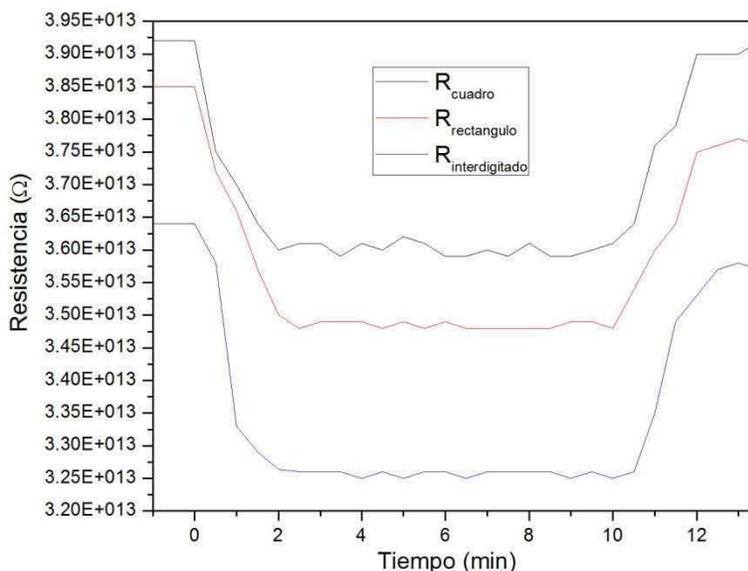


Figura 5.6. Respuesta dinámica del sensor de las películas SrTiO<sub>3</sub> a la exposición de una concentración de 0.38 %vol. de etanol usando diferentes tipos de geometría de contactos.

Dado que la línea base no se obtuvo en aire, la reducción en la resistividad ante la presencia de etanol no pudo ser debida a la recuperación de la conductividad superficial al desorber el O<sub>2</sub> [10, 11]. Más bien, se propone como posible mecanismo de sensado el que las moléculas de etanol penetren en la película solvotérmica y hagan una transferencia efectiva de electrones hacia el TiO<sub>2</sub>, que lleva al incremento de los portadores de carga y al aumento de la conductividad superficial. Una vez removido el etanol, ocurre la transferencia de electrones desde el TiO<sub>2</sub> hacia el etanol, restaurando la resistividad del material. En el caso de los nanoalambres de rutilo (S<sub>FTO</sub>), la quimisorción del etanol puede deberse a los defectos estructurales y funcionalidad de las paredes de los nanoalambres, o bien, a los remanentes de los componentes de la pasta serigráfica.

## Referencias

- [1] Wang, Y.L.; Tan, S.; Wang, J.; Tan, Z.J.; Wu, Q.X.; Jiao, Z.; Wu, M.H., *Chin. Chem. Lett.*, 22 603-606 (2011).
- [2] Liu, D.; Liu, T.; Lv, C.; Zeng W., *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 23 576-581 (2012).
- [3] Huang, L.; Liu, T.; Zhang, H.; Guo, W.W.; Zeng, W., *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 23 2024-2029 (2012).
- [4] Yamazoe, N.; Shimano, K., *J. Electrochem. Soc.*, 155 J85-J92 (2008).
- [5] Yamazoe, N.; Sakai, G.; Shimano, K., *Catal. Surv. Asia*, 1 63 75 (2003).
- [6] Franke, M.E.; Koplín, T.J.; Simon, U., *Small*, 2 36-50 (2006).
- [7] Di Francia, G.; Alfano, B.; La Ferrara V., *Journal of Sensors*, ID 659275 1-18 (2009).
- [8] Kolmakov, A.; Moskovits, M., *Annu. Rev. Mater. Res.*, 34 151-180 (2004).
- [9] Hu, P.; Du, G.; Zhou, W.; Cui, J.; Lin, J.; Liu, H.; Liu, D.; Wang, J.; Chen, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2 3263-3269 (2010).
- [10] Seo, M.H.; Yuasa, M.; Kida, T.; Huh, J.S.; Yamazoe, N.; Shimano, K., *Procedia Chemistry*, 1 192-195 (2009).
- [11] Liu, H.; Liu, D.; Wang, J.; Chen, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2 3263-3269 (2010).
- [12] Li, Q.H.; Liang, Y.X.; Wan, Q.; Wang, T.H., *Appl. Phys. Lett.*, 85 6389 6391 (2004).



# Conclusiones

Del análisis e interpretación de los resultados obtenidos en la presente tesis pueden extraerse las siguientes conclusiones principales:

- Se sintetizaron películas solvotérmicas de  $\text{TiO}_2$  para aplicación en sensores de gases en la plataforma de resistor.
- Se observó que la cristalinidad y morfología de las películas solvotérmicas dependen del sustrato y, de la modificación del pH y número de inmersiones en la capa nucleadora.
- Las películas solvotérmicas depositadas sobre ITO están constituidas por nanopartículas en fase anatasa. La modificación del ITO con una capa de núcleos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos por sol-gel producen una población dual de nanopartículas y nanoalambres en forma de nanoflores, con fases cristalinas de anatasa y rutilo. Se observan que las nanoflores son básicamente rutilo, mientras que las nanopartículas son básicamente anatasa. El efecto de incrementar el número de inmersiones, causa un incremento en el tamaño y número de nanoflores de rutilo; mientras que ambas disminuyen con un incremento en el pH.
- Las películas solvotérmicas depositadas sobre FTO están constituidas por arreglos ordenados de nanoalambres micrométricos de rutilo. La morfología de estas películas es poco sensible a la capa nucleadora utilizada para modificar el sustrato y es notoria la ausencia de nanoflores.
- Se propone que la disolución del ITO contribuye de alguna forma al arreglo en forma de nanoflores de los nanoalambres.
- Se observaron que todas las películas solvotérmicas pueden ser utilizadas como sensores de etanol a temperatura ambiente, pues todas muestran un incremento lineal en la resistividad con el aumento de la concentración de etanol.
- La película solvotérmica obtenida sobre ITO sin modificar y constituida por nanopartículas de anatasa mostró una mayor respuesta de sensor y mayor sensibilidad al etanol, probablemente por el efecto combinado de mayor área superficial ( $SR$ ) y fase cristalina de anatasa (sensibilidad).
- Las películas solvotérmicas obtenidas sobre ITO modificado y constituidas por nanoflores de rutilo, muestran mayor respuesta de sensor pero la misma sensibilidad que los nanoalambres de rutilo crecidos sobre FTO. Por tanto, se propone que la sensibilidad de estas películas está determinada por la fase cristalina de rutilo.
- La ventaja de los sensores basados en materiales 1-D altamente orientados se manifiesta en los tiempos de sensado y recuperación, que son significativamente

menores en los sensores constituidos por nanoalambres micrométricos crecidos sobre FTO. Aun así, la pasivación de las paredes de los nanoalambres se recomienda, para evitar el corrimiento paulatino (drift) de la línea base.

# Apéndice 1. Dip-coating

Entre todas las técnicas de deposición de revestimientos, *dip-coating* es la aplicación más utilizada a nivel industrial y de laboratorio dado su simple procedimiento, bajo costo y alta calidad de recubrimiento. La técnica dip-coating se refiere al depósito de una capa líquida mediante la inmersión y extracción de un sustrato de un medio líquido de revestimiento. El proceso de la formación total de la capa implica varias etapas resumidas en la Figura A1.1. Con la inmersión del sustrato, una película líquida consistente es arrastrada en la extracción del sustrato del fluido de revestimiento, que es consolidada por secado y reacciones químicas que lo acompañan. La etapa de consolidación representa la transición real sol-gel acompañada de los procesos de drenaje, evaporación e hidrólisis. En el experimento esto se hace evidente en un retroceso de la línea de secado que se mueve hacia abajo, dejando consolidada la capa gel sobre el sustrato. En contraste a los procesos sol-gel en bulto, la transición completa ocurre en solo unos segundos o menos si usa solventes volátiles. Debido a la evaporación y enfriamiento, se forma un flujo laminar de vapores hacia abajo a lo largo de la superficie de la película (como se indica en la figura A1.2), mejorando el secado y manteniendo el contenido de agua casi constante. En esta etapa de la deposición cualquier turbulencia o variación en la atmósfera podría conllevar inevitablemente no homogeneidad de las propiedades de la capa de revestimiento.

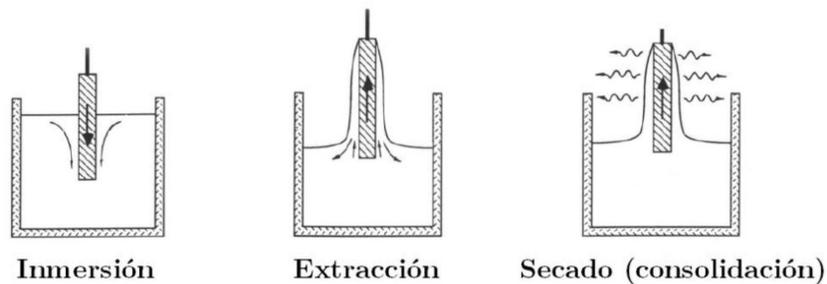


Figura A1.1. Etapas fundamentales de la técnica sol-gel dip-coating.

Desde un punto de vista físico, el proceso de formación de la capa está basado en el equilibrio mecánico entre la película arrastrada y el retroceso del líquido de revestimiento. Los dos regímenes están divididos por una línea de estancamiento, sobre la cual una parte del líquido es arrastrado por el sustrato, mientras la otra parte se mantiene en el baño. El equilibrio está gobernado por varias fuerzas, entre las cuales las más importantes son el arrastre viscoso y la fuerza de gravedad [1].

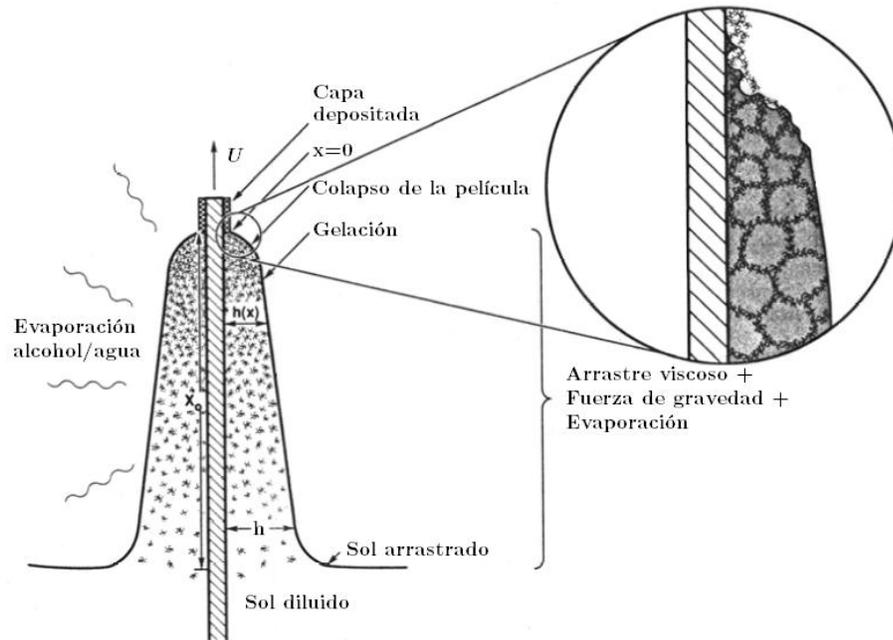


Figura A1.2. Diagrama esquemático del proceso de gelación durante la técnica sol-gel dip-coating.

El espesor del revestimiento está principalmente definido por la velocidad de extracción, el contenido sólido y la viscosidad del líquido. Si la velocidad de extracción es elegida de forma tal que permanezca en el régimen newtoniano, el espesor de la película puede ser calculado por la ecuación de Landau-Levich [2],

$$h = c \frac{(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A1.1})$$

Donde,

- $c$ , es una constante,  $c = 0.944$  para líquidos Newtonianos;
- $\eta$ , es la viscosidad del líquido;
- $U$ , es la velocidad de extracción;
- $\gamma$ , es la tensión superficial del líquido contra el aire;
- $\rho$ , es la densidad del líquido.

El exponente de la velocidad de extracción  $U$  depende fuertemente de las propiedades químicas del líquido de revestimiento, con valores entre un intervalo de 0.5-0.7. Aunque las características básicas en la formación de capas sol-gel tales como la evaporación y la

gelación son despreciadas en esta aproximación, esta da una buena idea de la dependencia básica en la formación de capas por la técnica dip-coating. La parte interesante del proceso de dip-coating es que con la elección de una viscosidad apropiada se pueden lograr variaciones desde 20 nm a 50  $\mu\text{m}$  en el espesor de la capa. Otras de las ventajas son el tipo y tamaño de sustrato a recubrir, aunque se requieren grandes cantidades de soluciones (solcs).

### Referencias

- [1] Scriven, L.E., *MRS Symposium Proceedings*, 121 717 (1988).
- [2] Brinker, C.J.; Frye, G.C.; Hurd, A.J.; Ashley, C.S., *Thin Solid Films*, 201 97-108 (1991).

## Apéndice 2. XRD con haz rasante

Por más de 30 años, la difracción de rayos X con haz rasante, GIXRD por sus siglas en inglés, ha sido aceptada como un método de caracterización no destructivo de películas delgadas depositadas sobre sustratos amorfos y cristalinos. La difracción de rayos X convencional de Bragg-Brentano (B-B), revela información de películas en el orden de 5-10  $\mu\text{m}$ . En contraste, mediante el empleo de la técnica de haz rasante este orden de espesor puede estar en un orden de 1-100 nm. Para lograr entender como funciona la técnica GIXRD es necesario estudiar las dos condiciones de difracción que se muestran en la Figura A2.1. La Figura A2.1(a) muestra la condición de *difracción simétrica*, en la cual los ángulos del haz incidente y difractado son idénticos, produce una señal de difracción solo para un conjunto de planos cristalinos cuya normal biseca la dirección del haz incidente y difractado. En la mayoría de las aplicaciones, los patrones de difracción son medidos sobre un amplio intervalo de ángulos usando la configuración óptica de haz focalizado B-B. La profundidad del análisis XRD ( $d$ ) mediante la técnica B-B está dada por la ecuación,

$$d = \frac{\text{sen}\theta}{2\mu} \quad (\text{A2.1})$$

Donde,

- $\theta$ , es el ángulo de barrido;
- $\mu$ , es el coeficiente de absorción lineal, que depende del compuesto y de la radiación incidente.

Se puede apreciar de la ecuación A2.1 que a mayores ángulos de incidencia del haz, se obtiene una mayor penetración sobre la muestra, conocida como volumen de difracción, que para el efecto del análisis cuantitativo en muestras de películas delgadas (<100 nm) es limitado porque causaría que se observaran los picos del sustrato.

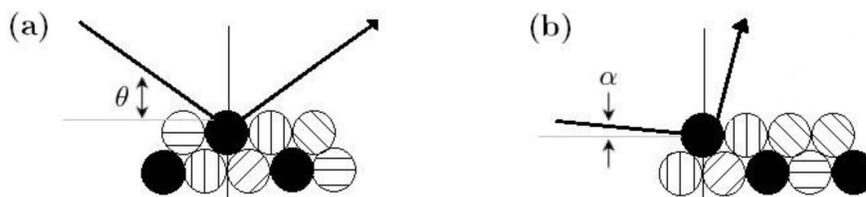


Figura A2.1. Condiciones de difracción simétrica y asimétrica.

La condición de *difracción asimétrica* está definida por la disociación de los haces incidentes y difractados. Para un ángulo de incidencia fijo, solo los planos de red localizados en el ángulo de Bragg para ese ángulo de incidencia, darán la intensidad de difracción (círculos sombreados en la Figura A.1 (b)). Si el ángulo de incidencia está fijo en un valor pequeño y se cumple que  $\alpha \ll \theta$ , la ecuación A2.1 se puede aproximar a,

$$d = \frac{\text{sen}\alpha}{\mu} \quad (\text{A2.2})$$

De donde se observa que la profundidad no varía durante el barrido, esto es, ocurre en un volumen de difracción constante. Los patrones de difracción obtenidos a ángulos incidentes poco profundos o rasantes, típicamente 1-5°, contienen información relativa a la superficie de la película, ya que la absorción másica de los rayos X por la muestra atenúa la intensidad del haz incidente en la región superficial.

La Figura A2.2 muestra el sistema coordinado y la configuración empleada para GIXRD en esta tesis. Esta configuración es conocida como haz paralelo, en la cual la fracción paralela del haz es recolectada en el otro lado por las largas hendiduras del colimador. La fracción no paralela del haz es descartada por un cristal monocromador plano. La medición de la difracción se lleva a cabo de tal manera que el ángulo  $\alpha$  se mantiene constante, mientras que el detector se mueve a lo largo del círculo  $2\theta$ . Esta es la diferencia decisiva en comparación a la configuración simétrica, donde el ángulo de entrada  $\theta$  se cambia durante la medición. Sin embargo, el ángulo dispersado  $2\theta$  de nuevo designa el ángulo entre el haz saliente y la elongación del haz incidente. Si la intensidad recogida por el detector se representa gráficamente contra  $2\theta$ , las reflexiones de Bragg se encuentran en posiciones comparables con un patrón medido por el método simétrico. En contraste con este último, empleando la técnica GIXRD, el ángulo entre el haz difractado y la superficie de la muestra es  $2\theta - \alpha$ , en lugar de  $\theta$  como en el método B-B.

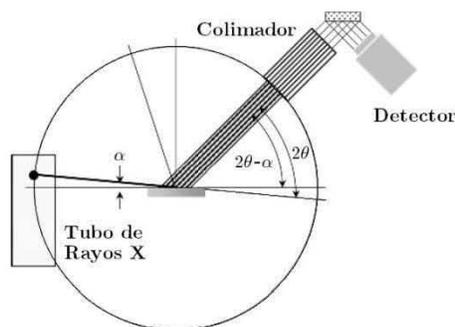


Figura A2.2. Configuración del difractómetro usada para la medición GIXRD.

## Apéndice 3. FESEM

El *microscopio electrónico de barrido de efecto campo*, *FESEM*, es un instrumento que permite la visualización y caracterización superficial de películas delgadas hechas de materiales inorgánicos y orgánicos. Tiene la ventaja de tratarse de una técnica no destructiva que sirve de complemento en el análisis de la muestra a través de otras técnicas como la difracción de rayos X, XRD, o la microscopía de fuerza atómica, AFM. Un FESEM se compone de una columna electrónica óptica, un sistema de vacío, electrónica y software. Desde el cañón de emisión de campo, FEG, ubicado en la parte de arriba de la columna, son extraídos los electrones de una punta muy fina de tungsteno por medio de un campo eléctrico extremadamente alto. Estos FEG son el tipo más costoso de fuente, pero generalmente proporcionan el rendimiento analítico más alto y la mejor resolución de las imágenes.

Cuando un haz de electrones interactúa con los átomos en una muestra, los electrones incidentes individuales son sometidos a dos tipos de dispersiones: elásticas e inelásticas [Fig. A3.1]. En la primera, sólo ocurren cambios en la trayectoria mientras que la energía cinética y la velocidad permanecen constantes. En el caso de la dispersión inelástica, algunos electrones incidentes colisionan y desplazan a los electrones de sus órbitas alrededor de los núcleos de los átomos que componen la muestra. Esta interacción coloca el átomo en un estado excitado o inestable. Las interacciones inelásticas son las que se utilizan en FESEM.

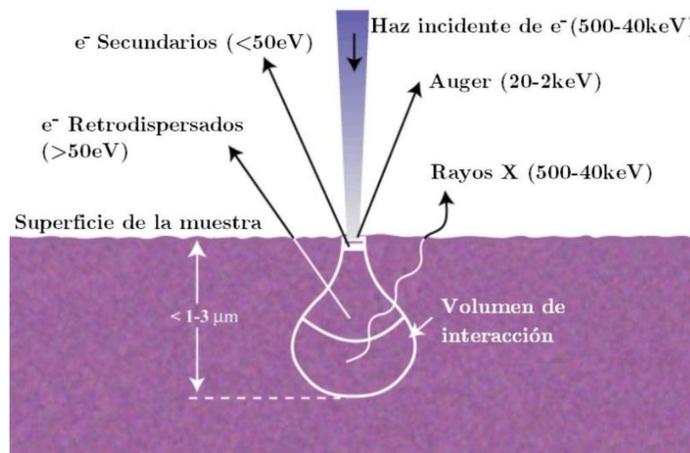


Figura A3.1. Efectos producidos por el bombardeo de electrones en un material.

Estas señales son captadas por medio de diferentes tipos de detectores. Una de las señales de gran importancia para el FESEM y que fue la utilizada durante el desarrollo de esta tesis, es la generada por los electrones secundarios que emergen de una zona que está entre 5-10 nm del volumen de interacción. Esta señal proporciona información morfológica y topográfica de buena calidad, gracias a la profundidad de campo del microscopio. Otra de estas señales es proporcionada por los electrones dispersados, que provienen de una región que está a 0.5  $\mu\text{m}$  de la superficie de la muestra dentro del volumen de interacción, y utilizada para diferenciar partes de la muestra que tienen distinto número atómico.

El cañón de electrones, FEG, ubicado en la parte superior de la columna produce un haz de electrones que es enfocado en un punto fino pequeño, de alrededor de 1 nm de diámetro sobre la superficie de la muestra. Este haz se escanea en una trama rectangular sobre la muestra y se miden las intensidades de las diversas señales creadas por la interacción entre los electrones del haz y la muestra, y se almacena en la memoria del computador [Fig. A3.2]. Los valores almacenados se asignan como variaciones en el brillo en la pantalla de imagen. La señal de los electrones secundarios varía con la topografía de la superficie de la muestra semejante a una fotografía aérea, donde los bordes son brillantes y lo más profundo es oscuro. La relación entre el tamaño de la imagen visualizada y el tamaño del área de escaneado en la muestra da la magnificación. El aumento de la magnificación se logra reduciendo el tamaño del área de escaneado en la muestra. Debido a que la imagen de los FESEM modernos se crea en un computador, puede ser fácilmente transferida a una unidad de disco duro o en otro medio de almacenamiento a largo plazo.

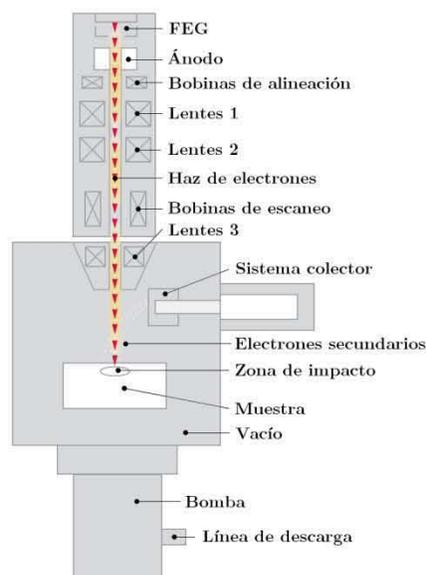


Figura A3.2. Geometría del FESEM.

# Apéndice 4. Geometrías de contactos

En teoría geométrica simple, la resistencia depende de la resistividad,  $\rho$ , (considerándola homogénea en todo el material detector) y de un factor geométrico,  $\Gamma$ , mediante la ecuación A4.1.

$$R = \rho\Gamma \quad (\text{A4.1})$$

De manera ideal, para una geometría de contactos rectangular [Fig. A4.1a], el factor geométrico puede ser expresado como,

$$R_{rect} = \rho \frac{w}{LE} \quad (\text{A4.2})$$

Donde,

- $L$ , es la longitud de los contactos;
- $w$ , es la separación de los contactos;
- $E$ , es el espesor de la película.

En la geometría de contactos de cuadro, que es un caso especial de los contactos rectangular donde  $L = w$ , la resistencia es conocida como resistencia de cuadro,

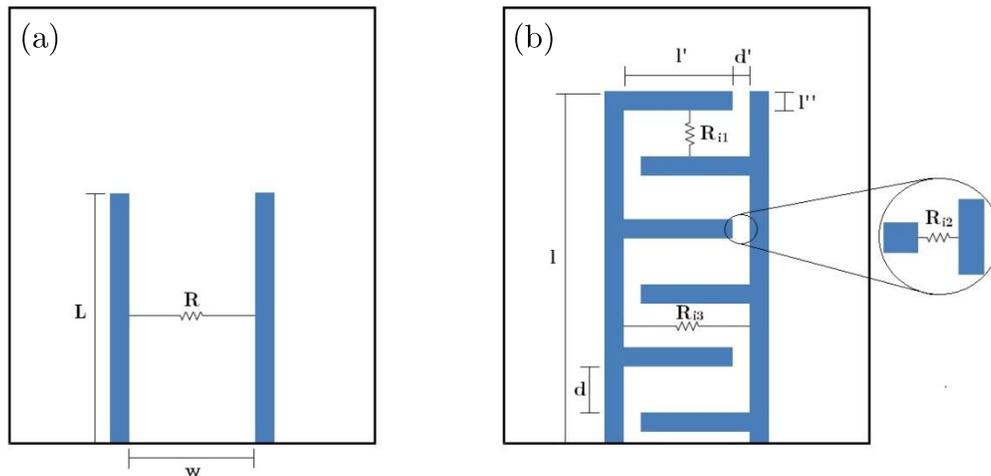


Figura A4.1. Tipos de geometrías de contacto. (a) rectángulo/cuadro; (b) interdigitados.

$$R_{\text{cuadro}} = \frac{\rho}{E} \quad (\text{A4.3})$$

Los electrodos interdigitados pueden ser deconvolucionados a un arreglo de electrodos en línea si se desprecian los errores debidos a las esquinas. Como se puede apreciar en la Figura A4.1b, existen tres posibles caminos que pueden tomar los electrones y que presentan diferentes resistencias,

i. Para  $R_{i1}$ ,

$$L_1 = \frac{l(l-d)}{d} \quad (\text{A4.4})$$

$$R_{i1} = \frac{\rho}{E} \frac{d^2}{(l-d)l} \quad (\text{A4.5})$$

ii. Para  $R_{i2}$ ,

$$L_2 = \frac{ll''}{d} \quad (\text{A4.6})$$

$$R_{i2} = \frac{\rho}{E} \frac{dd'}{ll''} \quad (\text{A4.7})$$

iii. Para  $R_{i3}$ ,

$$L_3 = l - d \quad (\text{A4.8})$$

$$R_{i3} = \frac{\rho}{E} \frac{l+d'}{l-d} \quad (\text{A4.9})$$

La Tabla A4.1 muestra los valores de los factores geométricos calculados mediante las ecuaciones A4.5, A4.7 y A 4.9 a partir de los valores mostrados en la Figura 3.7b. Puede observarse que debido a que  $R_{i1} \ll R_{i2}$ ,  $R_{i3}$ , se requiere de una mayor fuerza electromotriz

Tabla A4.1. Factores geométricos de las resistencias de los contactos interdigitados.

Resistencia	Factor geométrico (cm <sup>-1</sup> )
$R_{i1}$	1538.16
$R_{i2}$	1000
$R_{i3}$	2923.08

(FEM) para mover los electrones, por lo cual es posible omitirla en el cálculo de la resistencia total. La Figura A4.2 muestra los circuitos eléctricos equivalentes de los contactos interdigitados, donde  $n_1$  y  $n_2$  es el número de cada una de las resistencias presentes de  $R_{i1}$  y  $R_{i2}$  respectivamente, y que están dadas por las ecuaciones,

$$R_{i1eq} = \frac{R_{i1}}{n_1} \quad (\text{A4.10})$$

$$R_{i2eq} = \frac{R_{i2}}{n_2} \quad (\text{A4.11})$$

$$R_{ieq} = \frac{1}{\frac{1}{R_{i1eq}} + \frac{1}{R_{i2eq}}} = \frac{R_{i1}R_{i2}}{R_{i1}n_2 + R_{i2}n_1} \quad (\text{A4.12})$$

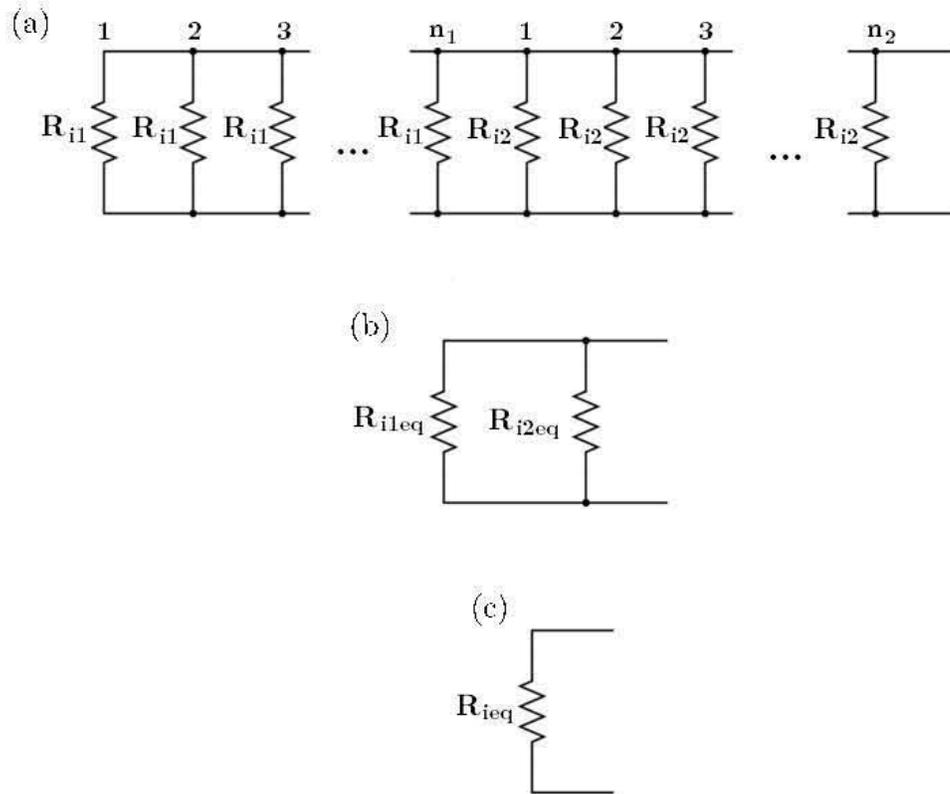


Figura A4.2. (a) Esquema de resistencias de los contactos interdigitados. (b) Circuitos de resistencias equivalentes de  $R_{i1}$  y  $R_{i2}$ . (c) Circuito equivalente total.

La Tabla A4.2 muestra los factores geométricos de los diferentes contactos utilizados en la

Tabla A4.2. Factores geométricos de los diferentes contactos.

Resistencia	Factor geométrico ( $\text{cm}^{-1}$ )
$R_{\text{circular}}$	7692.31
$R_{\text{rectangular}}$	3846.15
$R_{\text{interdigitada}}$	108.11

tesis. Puede apreciarse que los contactos interdigitados presentan el menor factor geométrico, y por consecuencia una menor resistencia, que es consistente con los resultados experimentales mostrados en la Figura 5.6.