



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA**

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN  
COMPOSITO BASADO EN DIÓXIDO DE TITANIO  
Y NANOTUBOS DE CARBONO PARA SU APLICACIÓN  
COMO SENSOR DE GASES TÓXICOS.**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

ENERGÍA - SOLAR FOTOVOLTAICO

P R E S E N T A

**I.Q. MARCIANO SÁNCHEZ TIZAPA**

TUTORA:  
**DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ.**



2006



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.



# JURADO ASIGNADO.

Presidente: Dr. Aarón Sánchez Juárez.

Secretaria: Dra. Marina E. Rincón González.

Vocal: Dra. Hailín Zhao Hu.

1er Suplente: Dr. Jaime Ruiz García.

2do suplente: Dr. Ricardo A. Guirado López.

Centro de Investigación en Energía - UNAM  
TEMIXCO, MORELOS

TUTORA DE TESIS:  
Dra. Marina E. Rincón González

---

FIRMA



**¡Gracias!**

*A mi mamá Lucía, que en paz descanse.*

*A mi esposa Blanca por su apoyo incondicional, a mi papá Martín, a mis hermanos Marcelina, Sotero, Sulpicio simplemente por formar parte de una familia que considero unida.*



# Agradecimientos.

Agradezco a los miembros del jurado integrado por:

- ✿ Dra. Marina Elizabeth Rincón González.
- ✿ Dra. Hailín Zhao Hu.
- ✿ Dr. Aarón Sánchez Juárez.
- ✿ Dr. Jaime Ruiz García.
- ✿ Dr. Ricardo Alberto Guirado López.

Agradezco además a las siguientes personas:

- ✿ A la Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos por su colaboración en los estudios de SEM y por compartir sus estudios de FTIR y de TEM de nanotubos de carbono.
- ✿ Al Maestro José Campos Álvarez y al Ingeniero en Electrónica Carlos García Bustamante, el primero por la dirección y al segundo por la colaboración y asesoría en el desarrollo del sistema electrónico de adquisición de datos.
- ✿ A la Maestra Ma. Luisa Ramón García por su *amplia* colaboración en la realización de los estudios de difracción de rayos X.
- ✿ Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca recibida para la realización de mis estudios de Maestría.
- ✿ A mis maestros y compañeros de la Maestría en Ingeniería cuya compañía hace más alegre y llevadera la realización de los estudios: Dr. Oscar Jaramillo, Dr. Antonio Del Río, Dr. Isaac Pilatowsky, Dr. Antonio Jimenez, Amilcar, Iván, Fernando, Luis, Gama, Ulises, Bety, David, Rosa, Magdalena, Ariadna.





# Índice general

<b>Notación.</b>	<b>XXIII</b>
Abreviaturas. . . . .	XXIII
Notación griega. . . . .	XXVIII
<b>Resumen.</b>	<b>1</b>
<b>Introducción.</b>	<b>3</b>
0.1. Justificación. . . . .	3
0.2. Antecedentes. . . . .	5
0.3. Objetivos. . . . .	6
0.3.1. Objetivo general. . . . .	7
0.3.2. Objetivos específicos. . . . .	7
0.4. Infraestructura utilizada. . . . .	7
0.5. Descripción de la tesis. . . . .	8
<b>1. Marco teórico.</b>	<b>11</b>
1.1. Técnicas de sensado de gases. . . . .	11
1.1.1. Diodos Schottky. . . . .	11
1.1.2. Resistores de óxidos semiconductores. . . . .	13
1.1.3. Sensores electroquímicos. . . . .	13
1.1.4. Sensores calorimétricos. . . . .	14
1.2. Parámetros de un sensor. . . . .	15
1.3. Óxidos semiconductores. . . . .	16
1.4. Dióxido de titanio. . . . .	17
1.4.1. Estado del arte. . . . .	17
1.4.2. Propiedades del TiO <sub>2</sub> . . . . .	18
1.4.3. Comportamiento en ausencia de gas. . . . .	20
1.4.4. Comportamiento en presencia de gas. . . . .	23
1.5. Nanotubos de carbono. . . . .	26
1.5.1. Estructura de los nanotubos de carbono. . . . .	27
1.5.2. Nanotubos de carbono unipared y multipared. . . . .	28

1.5.3.	Propiedades de los nanotubos de carbono. . . . .	29
1.5.4.	Purificación de nanotubos de carbono. . . . .	32
1.5.5.	Estado del arte. . . . .	34
1.5.6.	SWCNTs en el sensado de gases. . . . .	36
1.5.7.	MWCNTs en el sensado de gases. . . . .	36
1.6.	Óxidos metálicos-CNTs. . . . .	37
1.6.1.	Estado del arte. . . . .	37
<b>2.</b>	<b>Experimentación.</b>	<b>39</b>
2.1.	Técnicas de elaboración. . . . .	39
2.1.1.	Técnica de Sol-Gel. . . . .	39
2.2.	Síntesis de materiales. . . . .	42
2.2.1.	Procedimiento de elaboración del TiO <sub>2</sub> . . . . .	43
2.2.2.	Procedimiento de elaboración de los compositos TiO <sub>2</sub> -CNTs. . . . .	44
2.2.3.	Elaboración de películas serigráficas. . . . .	46
2.3.	Técnicas de caracterización . . . . .	48
2.3.1.	Caracterización estructural (XRD). . . . .	49
2.3.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía de fuerza atómica (AFM). . . . .	51
2.3.3.	Sistema de adquisición de datos. . . . .	52
2.3.4.	Sistema de sensado de gases. . . . .	54
<b>3.</b>	<b>Caracterización.</b>	<b>61</b>
3.1.	Difracción de rayos X. . . . .	61
3.2.	Microscopía electrónica. . . . .	73
3.3.	AFM. . . . .	76
<b>4.</b>	<b>Sensado de gases.</b>	<b>79</b>
4.1.	Gases utilizados. . . . .	79
4.1.1.	Acetona (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> ). . . . .	80
4.1.2.	Isopropanol (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH). . . . .	81
4.1.3.	Amoníaco (NH <sub>3</sub> ). . . . .	82
4.1.4.	Cloroformo (CHCl <sub>3</sub> ). . . . .	83
4.1.5.	Tetracloruro de carbono (CCl <sub>4</sub> ). . . . .	84
4.2.	Resultados y discusión. . . . .	86
4.2.1.	Sensado en MWCNTs y en TiO <sub>2</sub> . . . . .	86
4.2.2.	Sensado en compositos con MWCNTs sin funcionalizar. . . . .	90
4.2.3.	Sensado en compositos con CNTs funcionalizados. . . . .	101

<b>5. Conclusiones.</b>	<b>113</b>
5.1. Conclusiones. . . . .	113
5.2. Trabajos a futuro. . . . .	114
<b>Apéndices.</b>	<b>115</b>
<b>A. Programa de automatización.</b>	<b>115</b>
<b>B. Quiralidad.</b>	<b>119</b>
<b>C. Cálculo de concentraciones.</b>	<b>123</b>
<b>Referencias.</b>	<b>126</b>



# Índice de Figuras

1.	Límites explosivos bajo y alto del metano y del hidrógeno. . . . .	4
1.1.	Diferentes tipos de plataformas de sensado de gases, (Makel Engineering, Inc.). . . . .	12
1.2.	Esquema de un sensor tipo Schottky. . . . .	12
1.3.	Esquema de un sensor resistor de óxido semiconductor. . . . .	13
1.4.	Esquema de un sensor de oxígeno de electrolito sólido de Zirconia estabilizado con Itrio (YSZ). . . . .	14
1.5.	Sensor tipo Pellistor. . . . .	15
1.6.	Estructuras cristalinas del $\text{TiO}_2$ , (a) fase anatasa, $a=b=3.782 \text{ \AA}$ , $c=9.502 \text{ \AA}$ , (b) fase rutilo, $a=b=4.584 \text{ \AA}$ , $c=2.953 \text{ \AA}$ , (c) fase brookita, $a=9.166 \text{ \AA}$ , $b=5.436 \text{ \AA}$ , $c=5.135 \text{ \AA}$ . . . . .	19
1.7.	Diagrama de fase del sistema Ti-O. . . . .	20
1.8.	(a) Diagrama de energía de un semiconductor tipo-n. $E_0$ es el nivel de vacío, $E_C$ y $E_V$ son los bordes de la banda de conducción y de valencia, $E_F$ la posición del nivel de Fermi, $E_D$ es la posición del nivel donador y $\phi$ y $\chi$ la función de trabajo y la afinidad electrónica respectivamente, (b) cuando el material es policristalino la existencia de trampas superficiales crea una región de agotamiento y una barrera de potencial cerca de la superficie, (c) influencia de la quimisorción de oxígeno, por creación de dipolos entre las cargas quimisorbidas y las cargas no compensadas de la región de agotamiento, que producen niveles localizados en la brecha entre bandas. . . . .	23
1.9.	Las trampas superficiales o interfaciales crean una barrera de potencial y una región de agotamiento. Con adsorción de gas, como las fronteras de grano están menos expuestas, la altura de la barrera es diferente en las fronteras de grano de la de la superficie. . . . .	24
1.10.	Modelos de diferentes nanotubos de carbono, (a) nanotubo de carbono unipared (5,5), longitud: $24.42 \text{ \AA}$ , estructura de sillón, (b) nanotubo de carbono de doble pared, (c) nanotubo de carbono multipared, (d) grupo de nanotubos de carbono unipared, (e) vista del interior de un grupo de nanotubos unipared, (f) nanotubo de carbono unipared distorsionado. . . . .	27

1.11. Sábana de grafito con los átomos de carbono etiquetados siguiendo la notación $(n,m)$ . . . . .	28
1.12. Hoja de grafito con 3 diferentes nanotubos presentando el ángulo quiral $\theta$ y el vector quiral $\vec{R}$ , (a) nanotubo sillón, $(3,3)$ , $\theta= 30^\circ$ , (b) nanotubo zig-zag, $(4,0)$ , $\theta= 0^\circ$ , (c) nanotubo quiral, $(3,2)$ , $\theta=23.41^\circ$ . . . . .	29
1.13. Diferentes estructuras de CNTs: (a) sección transversal de un nanotubo de carbono multipared en el cual se pueden observar los diferentes nanotubos ordenados concéntricamente, (b) terminación no simétrica (MWCNT), (c) terminación simétrica (MWCNT), (d) SWCNT con diámetro externo de 1.2 nm y un grupo de SWCNTs recubiertos con carbono amorfo, (e) MWCNT con dos tipos de defectos, en el punto $P$ se encuentra un pentágono y en el punto $H$ un heptágono. . . . .	30
1.14. Varios modelos de nanotubos de carbón tomando en cuenta mediciones experimentales, (a) coaxial cilíndricamente curvo, (b) coaxial poligonizado, (c) hoja de grafito enrollada. . . . .	30
1.15. Fotografía de HRTEM de un MWCNT de 10 nm de diámetro externo, diámetro interno de 4 nm y distancia entre planos de 0.34 nm (Ahwahnee Technology Inc.). . . . .	31
1.16. Grupos funcionales adheridos a las paredes y extremo abierto de un SWCNT . . . . .	34
1.17. Formación de grupos funcionales que contienen azufre por la oxidación en $H_2SO_4-HNO_3$ . . . . .	34
2.1. Procedimiento general de la síntesis Sol-Gel de materiales cerámicos. . . . .	40
2.2. Proceso de crecimiento del coloide y obtención del material cerámico. . . . .	41
2.3. Esquema del procedimiento de la elaboración de $TiO_2$ por Sol-Gel. . . . .	43
2.4. Procedimiento para elaborar el composito A. . . . .	46
2.5. Funcionalización de los CNTs utilizados para elaborar el composito E. . . . .	47
2.6. Funcionalización de los CNTs utilizados para elaborar el composito F. . . . .	48
2.7. Procedimiento para elaborar los compositos E y F. . . . .	49
2.8. Fotografía del equipo de XRD Rigaku Dmax 2200PC del CIE-UNAM. . . . .	50
2.9. Fotografía de un microscopio SEM Jeol 5300. . . . .	51
2.10. Microscopio de fuerza atómica (AFM) Nanoscope IIIa de Digital Instruments y su principio de operación. . . . .	52
2.11. Diagrama del sistema electrónico de adquisición de datos para la caracterización eléctrica de los materiales en el sensado de gases. . . . .	53
2.12. Dimensiones de una película sensora con sus electrodos de plata y conexiones al sistema de adquisición de datos. . . . .	54
2.13. Equipo experimental para el ensayo de sensado de gases. . . . .	55

3.1. Difracción de Rayos X de TiO <sub>2</sub> obtenido vía Sol-Gel en medio acuoso, precursor de TiCl <sub>4</sub> , tratamientos térmicos en aire, (a) sin tratamiento térmico y 200°C en aire, (b) 400 y 600°C en aire. . . . .	62
3.2. Forma cristalina de la sal NH <sub>4</sub> Cl. . . . .	62
3.3. Tamaño de grano (a), y composición en peso (b) de TiO <sub>2</sub> proveniente de Sol-Gel por síntesis acuosa vs. temperatura, precursor: TiCl <sub>4</sub> , tratamientos térmicos en aire. . . . .	63
3.4. Difracción de rayos X de TiO <sub>2</sub> obtenido vía síntesis alcohólica de Sol-Gel, precursor: TiCl <sub>4</sub> , 3 ml NH <sub>4</sub> OH, tratamientos térmicos en aire, (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C, (f) 700°C, (g) 800°C. . . . .	64
3.5. Tamaño de grano vs. temperatura de horneado de TiO <sub>2</sub> proveniente de síntesis Sol-Gel en medio alcohólico, precursor: TiCl <sub>4</sub> , tratamientos térmicos en aire. . . . .	64
3.6. Difractogramas de TiO <sub>2</sub> -MWCNT 0.1 % por síntesis alcohólica, 3 ml NH <sub>4</sub> OH, precursor: TiCl <sub>4</sub> , (a) sin hornear y 200°C en aire, (b) 400 y 600°C en aire. . . . .	65
3.7. Difractogramas de TiO <sub>2</sub> -MWCNT 1.0 % por síntesis alcohólica, 3 ml NH <sub>4</sub> OH, precursor: TiCl <sub>4</sub> , (a) sin hornear y 200°C en aire, (b) 400 y 600°C en aire. . . . .	66
3.8. Estudio de tamaño de grano vs. temperatura de las fases anatasa y rutilo de los materiales TiO <sub>2</sub> -CNT 0.1 %, 3.0 ml NH <sub>4</sub> OH (cuadrados) y TiO <sub>2</sub> -CNT 1.0 %, 3.0 ml NH <sub>4</sub> OH (triángulos). Tratamientos térmicos en aire. . . . .	67
3.9. TiO <sub>2</sub> -MWCNT 1 % vía síntesis alcohólica, precursor: TiCl <sub>4</sub> , tratamientos térmicos en aire, de (a) a (d) 1.0 ml de NH <sub>4</sub> OH, de (e) a (h) sin NH <sub>4</sub> OH, (a) y (e) sin tratamiento térmico, (b) y (f) 200°C, (c) y (g) 400°C, (d) y (h) 600°C. . . . .	68
3.10. Estudio de tamaño de grano vs. temperatura de las fases anatasa y rutilo de los materiales TiO <sub>2</sub> -CNT 1.0 %, con NH <sub>4</sub> OH (cuadrados) y sin NH <sub>4</sub> OH (triángulos), tratamientos térmicos en aire. . . . .	69
3.11. Difractogramas de compositos utilizados en el sensado de gases, precursor: TiCl <sub>4</sub> , tratamientos térmicos en aire, (a) composito A: TiO <sub>2</sub> -MWCNT 5 %, sin NH <sub>4</sub> OH, (b) composito B: TiO <sub>2</sub> -MWCNT 5 %, 3 ml NH <sub>4</sub> OH, (c) composito C: TiO <sub>2</sub> -MWCNT 5 %, 11 ml NH <sub>4</sub> OH, (d) composito D: TiO <sub>2</sub> -MWCNT 10 %, 11 ml NH <sub>4</sub> OH. . . . .	70
3.12. Difractogramas de CNTs, (a) película de MWCNTs sin funcionalizar con tratamientos térmicos en aire, (b) MWCNTs funcionalizados para utilizarse en la elaboración del composito F. . . . .	72
3.13. XRD de materiales utilizados en el sensado de gases, precursor: Ti-Isopropox, tratamientos térmicos en aire, (a) polvo de TiO <sub>2</sub> , (b) película del composito F: TiO <sub>2</sub> -MWCNTs funcionalizados al 10 %. . . . .	73



3.14. Composición porcentual de las diferentes fases del TiO <sub>2</sub> en materiales horneados a 400°C en aire durante una hora, precursor: Ti-Isopropox., (a) TiO <sub>2</sub> , (b) composito F: TiO <sub>2</sub> -CNT 10 % funcionalizados. . . . .	73
3.15. Fotografías de SEM de polvo de TiO <sub>2</sub> proveniente de síntesis acuosa con precursor de TiCl <sub>4</sub> horneado a 800°C en aire durante una hora, (a) ampliación de 1000X, (b) ampliación de 1000X bajo iluminación de contraste, (c) ampliación de 15000X. . . . .	74
3.16. Fotografías de SEM de polvo de TiO <sub>2</sub> proveniente de síntesis alcohólica con precursor de TiCl <sub>4</sub> horneado a diferentes temperaturas en aire durante una hora, (a) 600°C, ampliación de 1000X, (b) 600°C, ampliación de 15000X, (c) 800°C, ampliación de 15000X. . . . .	75
3.17. Polvos raspados de películas de TiO <sub>2</sub> elaboradas con precipitados obtenidos de la síntesis acuosa, precursor: TiCl <sub>4</sub> , (a) ampliación de 1000X, (b) ampliación de 1000X bajo iluminación de contraste, (c) ampliación de 15000X. . . . .	75
3.18. Polvos raspados de películas de TiO <sub>2</sub> elaboradas con precipitados obtenidos de la síntesis alcohólica, con precursor de TiCl <sub>4</sub> , (a) ampliación de 1000X, (b) ampliación de 1000X bajo iluminación de contraste, (c) ampliación de 15000X. . . . .	76
3.19. Fotografía de AFM de una película serigráfica de MWCNTs horneada a 400°C en aire durante una hora. . . . .	77
3.20. Fotografía de AFM de una película serigráfica de TiO <sub>2</sub> de síntesis alcohólica horneada a 400°C en aire durante una hora, precursor: Ti-Isopropox, (a) detalles de topografía en 2-D, (b) análisis de tamaño de grano, d=32 nm, (c) presentación tridimensional. . . . .	77
4.1. Estructura molecular de la acetona. . . . .	80
4.2. CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> . . . . .	80
4.3. Estructura molecular del 2-propanol. . . . .	81
4.4. C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH. . . . .	82
4.5. Estructura molecular del amoniac. . . . .	83
4.6. NH <sub>3</sub> . . . . .	83
4.7. Estructura molecular del cloroform. . . . .	84
4.8. CHCl <sub>3</sub> . . . . .	84
4.9. Estructura molecular del tetracloruro de carbono. . . . .	85
4.10. CCl <sub>4</sub> . . . . .	85
4.11. Comportamiento de la R <sub>□</sub> del TiO <sub>2</sub> proveniente de la síntesis de Ti-Isopropox. en presencia de vapores, porcentajes en volumen en un flujo de 150 ml de N <sub>2</sub> , (a) sensando acetona, (b) sensando NH <sub>3</sub> . . . . .	86
4.12. Mecanismo de la adsorción de acetona en el TiO <sub>2</sub> . . . . .	87
4.13. Mecanismo de adsorción del amoniac en el TiO <sub>2</sub> vía grupos hidroxilos. . . . .	88
4.14. Mecanismo de la adsorción del amoniac en el TiO <sub>2</sub> . . . . .	88

4.15. Gráficas de tiempo de exposición vs. $R_{\square}$ de películas de MWCNTs, (a) película horneada a 400°C en aire durante una hora sensando acetona, (b) película horneada a 400°C en aire durante una hora sensando amoniaco y acetona, (c) película horneada a 400°C en aire durante dos horas sensando diferentes adsorbatos. . . . .	89
4.16. Compositos de TiO <sub>2</sub> -CNT provenientes de la síntesis con TiCl <sub>4</sub> y amoniaco sensando acetona, películas con tratamiento térmico a 400°C en aire durante una hora, (a) composito A con 5 % de CNTs, sin NH <sub>4</sub> OH, (b) composito B con 5 % de CNTs, 3 ml NH <sub>4</sub> OH, (c) composito C con 5 % de CNTs, 11 ml NH <sub>4</sub> OH, (d) composito D con 10 % de CNTs, 11 ml NH <sub>4</sub> OH. . . . .	91
4.17. Compositos de TiO <sub>2</sub> -CNT provenientes de la síntesis con TiCl <sub>4</sub> y amoniaco sensando cloroformo, películas con tratamiento térmico a 400°C en aire durante una hora, (a) composito A con 5 % de CNTs, sin NH <sub>4</sub> OH, (b) composito B con 5 % de CNTs, 3 ml NH <sub>4</sub> OH, (c) composito C con 5 % de CNTs, 11 ml NH <sub>4</sub> OH, (d) composito D con 10 % de CNTs, 11 ml NH <sub>4</sub> OH. . . . .	93
4.18. Compositos de TiO <sub>2</sub> -CNT provenientes de la síntesis con TiCl <sub>4</sub> y amoniaco sensando isopropanol, películas con tratamiento térmico de 400°C en aire durante una hora, (a) composito A con 5 % de CNTs, sin NH <sub>4</sub> OH, (b) composito B con 5 % de CNTs, 3 ml NH <sub>4</sub> OH, (c) composito C con 5 % de CNTs, 11 ml NH <sub>4</sub> OH, (d) composito D con 10 % de CNTs, 11 ml NH <sub>4</sub> OH. . . . .	94
4.19. Compositos de TiO <sub>2</sub> -CNT provenientes de la síntesis con TiCl <sub>4</sub> y amoniaco sensando amoniaco, películas con tratamiento térmico a 400°C en aire durante una hora, (a) composito A con 5 % de CNTs, sin NH <sub>4</sub> OH, (b) composito B con 5 % de CNTs, 3 ml NH <sub>4</sub> OH, (c) composito C con 5 % de CNTs, 11 ml NH <sub>4</sub> OH, (d) composito D con 10 % de CNTs, 11 ml NH <sub>4</sub> OH. . . . .	95
4.20. Sensibilidad de los compositos a diferentes adsorbatos, $R_{\square,base,A} \approx 3530 \Omega$ , $R_{\square,base,B} \approx 2650 \Omega$ , $R_{\square,base,C} \approx 4300 \Omega$ , $R_{\square,base,D} \approx 1700 \Omega$ , [acetona]= 1 %, [cloroformo]= 1 %, [2-propanol]= 0.2 %, [amoniaco]= 60 %. . . . .	97
4.21. Gráfica de $R_{\square}$ vs. tiempo de diferentes compositos sensando un flujo de 150 ml/min de N <sub>2</sub> al 1 % de acetona, (a) composito A: 5 % de CNTs, sin NH <sub>4</sub> OH, (b) composito D: 10 % de CNTs, 11 ml NH <sub>4</sub> OH. . . . .	97
4.22. Gráfica de $R_{\square}$ vs. tiempo de diferentes compositos sensando un flujo de 150 ml/min de N <sub>2</sub> al 1 % de acetona después de un acondicionamiento en acetona como el que se muestra en la Figura 4.21 (a), (a) composito A: 5 % de CNTs, sin NH <sub>4</sub> OH, (b) composito D: 10 % de CNTs, 11 ml NH <sub>4</sub> OH. . . . .	99
4.23. Gráfica de $R_{\square}$ vs. tiempo de diferentes compositos sensando un flujo de 150 ml/min de N <sub>2</sub> al 60 % de amoniaco, (a) composito A: 5 % de CNTs, sin NH <sub>4</sub> OH, (b) composito D: 10 % de CNTs, 11 ml NH <sub>4</sub> OH. . . . .	99

4.24. $R_{\square}$ vs. tiempo del composito vía Sol-Gel con Ti-Isopropox., 10 % de CNTs, sin $\text{NH}_4\text{OH}$ , sensando flujos de $\text{N}_2$ con diferentes adsorbatos, (a) 1 % acetona, (b) 60 % amoniaco. . . . .	100
4.25. Gráficas de $R_{\square}$ vs. tiempo del composito E: 10 % de MWCNTs funcionalizados con $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$ , sensando un flujo de 150 ml/min de $\text{N}_2$ con diferentes adsorbatos, (a) 1 % de acetona, (b) 60 % de amoniaco. . . . .	102
4.26. Gráficas de $R_{\square}$ vs. tiempo del composito F: 10 % de MWCNTs funcionalizados con $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$ con tratamiento posterior en $\text{HCl}$ , sensando un flujo de 150 ml/min de $\text{N}_2$ con acetona al 1 %. . . . .	102
4.27. Gráfica de sensibilidad (S) y $R_{max}$ del composito F vs. concentración de acetona. . . . .	103
4.28. Posición en la escala energética de los MWCNTs y del $\text{TiO}_2$ y doblamientos de bandas en las interfases al entrar en contacto el $\text{TiO}_2$ con los MWCNTs.	104
4.29. Gráfica de $R_{\square}$ vs. tiempo del composito F sensando agua. . . . .	105
4.30. Gráfica de $R_{\square}$ vs. tiempo del composito F sensando $\text{CCl}_4$ a diferentes concentraciones. . . . .	106
4.31. Gráfica de sensibilidad (S) y $R_{max}$ del composito F vs. concentración de $\text{CCl}_4$ . . . . .	106
4.32. Gráfica de $R_{\square}$ vs. tiempo del composito F sensando 2-propanol a diferentes concentraciones. . . . .	107
4.33. Gráfica de sensibilidad (S) y $R_{max}$ vs. concentración de 2-propanol. . . . .	108
4.34. Gráfica de $R_{\square}$ vs. tiempo del composito F sensando amoniaco a diferentes concentraciones. . . . .	109
4.35. Gráfica de sensibilidad (S) y $R_{max}$ del composito F vs. concentración de amoniaco. . . . .	109
4.36. Cambio en la configuración de las bandas de conducción y de valencia del composito F en función de la adsorción de amoniaco, (a) antes de la adsorción, (b) con amoniaco adsorbido. . . . .	111
4.37. Sensibilidad del composito F a diferentes gases a una concentración de 0.4 %. . . . .	112
B.1. Estructura del grafito hexagonal mostrando la celda unitaria . . . . .	119
B.2. Hoja de grafito con el vector quiral $\vec{R}$ , el ángulo quiral $\theta$ y los vectores unitarios $\vec{a}_1$ y $\vec{a}_2$ . . . . .	120
C.1. Hoja de cálculo para determinar el peso molecular y la presión de vapor de mezclas de 10 ml de acetona-agua. Remarcados se presentan los datos generados por los cálculos desarrollados manualmente al final del Capítulo 2.	124

C.2. Hoja de cálculo para determinar el porcentaje de acetona en un flujo de acetona-nitrógeno que sale de un burbujeador a partir del peso molecular y la presión de vapor de una mezcla de 2 ml de acetona y 8 ml de agua a partir de datos de presión de vapor y peso molecular generados por la hoja de cálculo de la Figura C.1. . . . .	125
C.3. Hoja de cálculo para determinar el porcentaje de $\text{CCl}_4$ utilizando la ley de los gases ideales. Se remarcan los datos generados por los cálculos desarrollados manualmente al final del Capítulo 2. . . . .	125



# Índice de Tablas

1. Gases tóxicos y flamables con sus límites permisibles . . . . .	5
1.1. Propiedades de los nanotubos de carbono unipared. . . . .	32
2.1. Volúmenes de Tritón-X y propilenglicol agregadas a los materiales para la elaboración de películas serigráficas. . . . .	48
3.1. Composición de los compositos $\text{TiO}_2$ -MWCNT 0.1% y $\text{TiO}_2$ -MWCNT 1.0%, 3 ml $\text{NH}_4\text{OH}$ , precursor: $\text{TiCl}_4$ , tratamientos térmicos en aire. . . . .	66
3.2. Composición cristalográfica de los compositos $\text{TiO}_2$ -1% MWCNT proveniente de baños de Sol-Gel con 1.0 ml de $\text{NH}_4\text{OH}$ y sin $\text{NH}_4\text{OH}$ , precursor: $\text{TiCl}_4$ , tratamientos térmicos en aire. . . . .	68
3.3. Comparación en la composición de los baños de Sol-Gel de los diferentes compositos. . . . .	69
3.4. Composición y tamaño de grano de diferentes compositos de $\text{TiO}_2$ -MWCNT, tratamientos térmicos en aire. . . . .	71
4.1. Gases utilizados y su constante dieléctrica. . . . .	79
4.2. Tabla comparativa de las sensibilidades del composito F en función de las propiedades de cada gas a concentraciones del 0.4%. . . . .	112



# Notación.

## Abreviaturas.

- \*  $A$  Área en la superficie del líquido dentro de un burbujeador.
- \*  $a$  Longitud de los vectores unitarios  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ .
- \*  $a, b, c$  Constantes de la celda unitaria cristalina.
- \*  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  Vectores unitarios para describir las posiciones de carbono en el grafito.
- \*  $A_A$  Intensidad integrada de la difracción de la anatasa a  $2\theta = 25.22^\circ$ .
- \*  $A_B$  Intensidad integrada de la difracción de la brookita a  $2\theta = 30.80^\circ$
- \*  $a_{cc}$  Distancia entre carbonos en el grafito.
- \* *ACGIH* Conferencia Americana de Higienistas Industriales.
- \* *AFM* Microscopía de Fuerza Atómica.
- \*  $A_R$  Intensidad integrada de la difracción del rutilo a  $2\theta = 27.30^\circ$ .
- \*  $C_{60}$  Fullerenos con 60 átomos de carbono.
- \* *CNTs* Nanotubos de carbono.
- \*  $CN_x$  Nanotubos de carbono dopados.
- \*  $D$  Diámetro de nanotubos de carbono.
- \* *DHHS* Departamento de Salud y Servicios Humanos de los E.U.
- \*  $Dm$  Diámetro de los granos cristalinos de un material.
- \* *DNA* Ácido desoxirribonucleico.
- \*  $E$  Energía.



- 
- \*  $e$  Unidad de carga electrónica.
  - \*  $E_0$  Nivel energético de vacío.
  - \*  $E_A$  Energía de activación.
  - \*  $E_{ads}$  Nivel energético de las especies adsorbidas.
  - \*  $E_c$  Energía de la banda de conducción.
  - \*  $E_D$  Energía de los niveles donadores.
  - \*  $EDS$  Espectroscopía de energía dispersiva.
  - \*  $E_F$  Energía de Fermi.
  - \*  $EPA$  Agencia de protección al ambiente de los Estados Unidos.
  - \*  $E_{R-i}$  Moles del componente volátil  $i$  que salen por unidad de tiempo.
  - \*  $E_{R-nc}$  Moles de gas no condensable que entran al recipiente por unidad de tiempo.
  - \*  $E_s$  Energía de las especies adsorbidas.
  - \*  $E_v$  Energía de la banda de valencia.
  - \*  $F_i^{sat}$  Flujo volumétrico del componente  $i$  a presión de vapor saturado.
  - \*  $F_{nc}$  Flujo volumétrico del gas no condensable.
  - \*  $f_s(E, E_F)$  Probabilidad de ocupación de los niveles de las fronteras de grano.
  - \*  $FTIR$  Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.
  - \*  $G$  Conductancia.
  - \*  $G_0$  Factor de la conductancia intergranular de bulto y efectos geométricos.
  - \*  $HRTEM$  Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.
  - \*  $I$  Corriente
  - \*  $IARC$  Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer.
  - \*  $k$  Constante de Boltzmann.
  - \*  $K$  Constante de proporcionalidad de la ecuación de Debye-Scherrer.

- 
- \*  $K_v$  Constante de proporcionalidad de un varistor.
  - \*  $K_0$  Coeficiente de transferencia de masa de un compuesto de referencia.
  - \*  $k_A, k_B$  Constantes de proporcionalidad de la anatasa y de la brookita.
  - \*  $K_i$  Coeficiente de transferencia de masa del componente  $i$ .
  - \*  $M_0$  Peso molecular del compuesto de referencia.
  - \*  $MCL$  Nivel máximo de contaminación.
  - \*  $MWCNT$  Nanotubo de carbono multipared.
  - \*  $n$  Número de moles.
  - \*  $NASICON$  Conductor superiónico de sodio.
  - \*  $n_{bulto}$  Cantidad de electrones en el seno del semiconductor.
  - \*  $N_D$  Densidad de estados donadores en el interior del semiconductor.
  - \*  $NIOSH$  Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional de los E.U.
  - \*  $NIR$  Radiación del cercano infrarrojo.
  - \*  $N_s$  Densidad superficial neta de estados cargados por unidad de energía.
  - \*  $OSHA$  Administración de salud y seguridad ocupacional de los E.U.
  - \*  $P$  Presión del gas.
  - \*  $p.e.$  Punto de ebullición.
  - \*  $p.f.$  Punto de fusión.
  - \*  $PABS$  Poli(m-aminobenceno ácido sulfónico).
  - \*  $p_{bulto}$  Cantidad de huecos en el seno del semiconductor.
  - \*  $P_{CO}$  Presión parcial del monóxido de carbono.
  - \*  $PEI$  Polietilimina.
  - \*  $PET$  Polietilen tereftalato.
  - \*  $PGA204$  Amplificador programable.

- 
- \*  $pH$  Parámetro que mide la acidez de una solución.
  - \*  $p_i^{sat}$  Presión de vapor saturado del componente  $i$ .
  - \*  $PM$  Peso molecular.
  - \*  $p_{nc}^{sat}$  Presión parcial del gas no condensable en condiciones de presión saturada del solvente.
  - \*  $P_O$  Presión parcial del oxígeno.
  - \*  $ppb$  Partes por billón.
  - \*  $ppm$  Partes por millón.
  - \*  $P_{sys}$  Presión de un sistema.
  - \*  $PV$  Presión de vapor.
  - \*  $P_x$  Presión parcial de la fase gaseosa.
  - \*  $Q_0$  Cargas adicionales de los estados llenos por las trampas interfaciales.
  - \*  $Q_s$  Carga superficial.
  - \*  $Q_{SCR}$  Carga por unidad de área en la región de agotamiento.
  - \*  $R$  Constante universal de los gases.
  - \*  $\left| \vec{R} \right|$  Longitud del vector quiral.
  - \*  $\vec{R}$  Vector quiral.
  - \*  $R_{\square}$  Resistencia de cuadro.
  - \*  $R_{\square,base}$  Resistencia de cuadro base, línea base.
  - \*  $R_{max}$  Resistencia que alcanza un sensor expuesto a un gas (aumento o disminución).
  - \*  $R_{\rho}$  Resistividad.
  - \*  $S$  Sensibilidad.
  - \*  $SDS$  Dodecil sulfato de sodio.
  - \*  $SEM$  Microscopía electrónica de barrido.

- 
- \*  $S_i$  Nivel de saturación del flujo de gas a la salida.
  - \* *Sol-Gel* Técnica de elaboración de óxidos metálicos.
  - \* *STEL* Límite de exposición en un tiempo máximo de 15 minutos.
  - \* *STM* Microscopía de tunelaje por barrido.
  - \* *SWCNT* Nanotubo de carbono unipared.
  - \*  $T$  Temperatura absoluta (Kelvin).
  - \*  $t_d$  Tiempo de desorción.
  - \* *TEM* Microscopía electrónica de transmisión.
  - \*  $TiCl_4$  Tetracloruro de titanio.
  - \* *Ti-Isopropox.* Isopropóxido de titanio.
  - \*  $TiO_2$  Dióxido de titanio.
  - \*  $Ti(OEt)_4$  Etóxido de titanio.
  - \*  $Ti(OPr)_4$  Isopropóxido de titanio.
  - \* *TLC548* Convertidor analógico digital.
  - \*  $t_r$  Tiempo de respuesta.
  - \* *TWA* Concentración promedio máxima permisible de contaminantes en 8 horas.
  - \* *UV* Radiación ultravioleta.
  - \*  $V$  Voltaje.
  - \*  $V_s$  Voltaje superficial.
  - \*  $W$  Ancho de la región de carga espacial.
  - \*  $W_A, W_R, W_B$  Fracciones en peso de las fases anatasa, rutilo y brookita.
  - \*  $X^{ads}$  Concentración de especies adsorbidas.
  - \* *XANES* Análisis por radiación de la región cercana al límite de absorción de los rayos X.
  - \*  $X_{chem}$  Concentración de especies quimisorbidas.

- 
- \*  $X_{fis}$  Concentración de especies fisisorbidas.
  - \*  $XPS$  Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.
  - \*  $XRD$  Difracción de rayos X.
  - \*  $YSZ$  Sensor de oxígeno de electrolito sólido de zirconia y estabilizado con Itrio.

## Notación griega.

- \*  $\alpha$  Coeficiente de no linealidad de un varistor.
- \*  $\varphi$  Potencial eléctrico.
- \*  $\rho$  Densidad.
- \*  $\Psi$  Campo eléctrico.
- \*  $\rho_e$  Densidad de carga electrónica.
- \*  $\varepsilon$  Constante dieléctrica.
- \*  $\phi$  Función de trabajo.
- \*  $\chi$  Afinidad electrónica.
- \*  $\chi_s$  Afinidad electrónica superficial.
- \*  $\varepsilon_0$  Permitividad eléctrica en el vacío.
- \*  $\Delta$  Cambio de alguna propiedad.
- \*  $\theta_s$  Recubrimiento del semiconductor por especies quimisorbidas.
- \*  $\sigma$  Conductividad.
- \*  $\sigma_n$  Conductividad por electrones.
- \*  $\sigma_p$  Conductividad por huecos.
- \*  $\mu_n$  Movilidad de los electrones.
- \*  $\mu_p$  Movilidad de los huecos.
- \*  $\theta$  Ángulo quiral.
- \*  $\lambda$  Longitud de onda.

---

\*  $\beta$  Ancho del pico de la difracción más intensa a la mitad de su altura media.

\*  $\theta_d$  Ángulo donde ocurre la difracción mas intensa.



# Resumen

Esta tesis describe el proceso para el desarrollo, caracterización y optimización de un sensor de gases tóxicos basado en un composito constituido por una matriz de nanopartículas ( $\approx 10$  nm) de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) con un pequeño porcentaje de nanotubos de carbono multipared (MWCNTs) (5-10%). La técnica utilizada para la síntesis de materiales fue la de Sol-gel y los precursores de titanio utilizados fueron el tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) y el isopropóxido de titanio (Ti-Isopropox.). El  $\text{TiO}_2$  elaborado utilizando  $\text{TiCl}_4$  estuvo constituido principalmente de una mezcla de anatasa y rutilo con la subsecuente transformación de la anatasa a rutilo a temperaturas de 400-700°C en aire. Utilizando  $\text{TiCl}_4$  y CNTs sin tratamiento químico y ajustando las variables de la solución de Sol-Gel se logró el control de las fases cristalográficas del  $\text{TiO}_2$  del composito obtenido. Los CNTs introducidos en la síntesis Sol-Gel funcionan como puntos de nucleación para la formación del  $\text{TiO}_2$  puesto que se forma este material sin necesidad de tratamientos térmicos, además, la inclusión de CNTs favorece el crecimiento del  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa. Con la agregación de pequeños volúmenes de  $\text{NH}_4\text{OH}$  se logró la obtención de mezclas de anatasa-rutilo con un porcentaje mayor de rutilo a mayor volumen de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Otro efecto importante de la inclusión de los CNTs en la síntesis de Sol-Gel fue la disminución del tamaño de grano del  $\text{TiO}_2$  conforme se aumenta la concentración de CNTs. Utilizando Ti-Isopropox. se obtuvo  $\text{TiO}_2$  en sus 3 fases: anatasa, rutilo y brookita en una relación 50:5:45, con la inclusión de los CNTs purificados y funcionalizados la relación cambió a 77:10:13. En el sensado de gases, los compositos en los cuales se usaron CNTs sin tratamiento químico, presentaron tiempos de respuesta y de desorción en el orden de los minutos y horas, además se observó una multiplicidad de sitios de adsorción. Con el tratamiento químico en ácidos se logró la purificación y funcionalización de los CNTs resultando en compositos con tiempos de respuesta y de desorción en el orden de los segundos. Los gases estudiados fueron acetona, cloroformo, isopropanol, amoníaco y tetracloruro de carbono. El composito optimizado tiene la capacidad de discriminar cada gas dependiendo de la magnitud de su respuesta y del tipo de la misma (tipo  $n$  para el amoníaco y tipo  $p$  para la acetona) y resuelve el problema de los tiempos de desorción largos del amoníaco en sensores de CNTs. Las técnicas de estudio utilizadas fueron: difracción de rayos X, microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de barrido y mediciones amperométricas.





# Introducción.

## 0.1. Justificación.

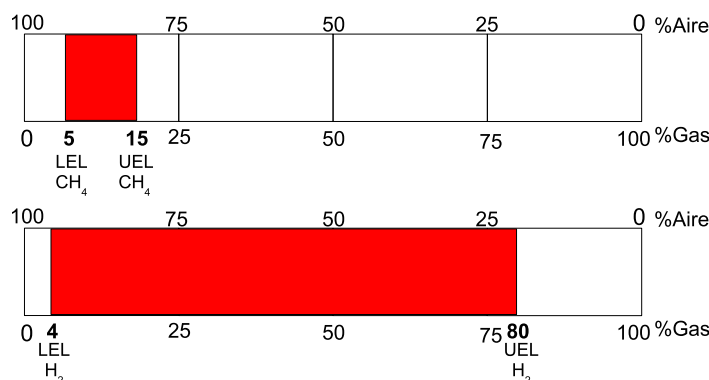
La medición de gases en todo tipo de ambientes requiere de analizadores o detectores que nos indiquen tanto el tipo de gas de que se trata como su concentración. Al monóxido de carbono por ejemplo se le conoce como el *asesino silencioso*, ya que puede causar el envenenamiento repentino debido a que es un gas que no tiene color, sabor u olor y al pasar desapercibido puede llegar a causar hasta la muerte.

Los elementos básicos para el monitoreo del aire se pueden agrupar en dos parámetros que definen la calidad del aire:

- ◆ Presencia de gases combustibles.
- ◆ Presencia de gases tóxicos.

En el caso de los gases combustibles el peligro ocurre cuando gases flamables como el metano, hidrógeno, propano o algún otro, está mezclado con el aire y dependiendo de la concentración de esta mezcla aire-gas, esta masa de gas puede encontrar una fuente de ignición y explotar. Cuando un gas flamable se introduce en un área abierta o espacio confinado, el aire fresco es gradualmente desplazado hasta que el área se llena de gas. Durante este proceso, la mezcla aire-gas se divide en tres regiones específicas: *pobre, explosiva y rica* (Figura 1). La *región pobre* esta ligada a un límite explosivo bajo (LEL), este límite es la mezcla mas baja en aire que soportará una combustión. La *región explosiva* se encuentra entre los límites de explosividad inferior y superior (LEL y UEL) y es una área en la que el gas en el aire es suficiente para la ignición. La *región rica* queda después del UEL y en este caso el gas desplaza la mayor cantidad de aire y la mezcla ya no es explosiva, comportándose esta como tóxica, ya que pudiera no haber oxígeno suficiente para la respiración humana.

El objetivo principal es, entonces detectar una fuga de gas flamable, antes de que la mezcla aire-gas alcance una relación tal que se llegue al límite inferior de explosividad. El sensor debe responder a cualquier tipo de gas combustible y debe estar funcionando todo el tiempo ya que el peligro existe cuando se inicia una fuga, volviéndose a presentar cuando el gas esta disipándose, ya que se vuelve a pasar por la *región explosiva*. En la



**Figura 1.** Límites explosivos bajo y alto del metano y del hidrógeno.

mayoría de los ambientes industriales existe riesgo de explosión debido a la presencia de gases flamables o vapores, mezclas en la industria petroquímica, materiales crudos los cuales son una mezcla de compuestos químicos flamables que se descomponen natural o artificialmente.

Por el lado de los gases tóxicos el peligro proviene de los efectos que estos gases pueden tener en la salud humana principalmente daños a la salud al inhalarlos. Debido a que los gases tóxicos como el fluoruro, amoníaco, cloroformo, tetracloruro de carbono, etc., son ampliamente utilizados en campos como la industria, la medicina, sector servicios, es necesario fijar estándares y valores límite para las cantidades que pueden inhalar los trabajadores en ambientes industriales sin riesgo, debido a esto, diferentes organizaciones como la Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH) de los E.U., la Organización de Seguridad e Higiene Ambiental de los E.U. (OSHA), Organismos Ambientales Nacionales, Secretaría del Trabajo y Previsión Social, por nombrar algunos, han editado valores permisibles de exposición del ser humano a gases tóxicos. En la Tabla 1 se muestran algunos gases tóxicos y flamables con sus límites permisibles establecidos por la OSHA y la ACGIH, donde TWA (*Time Weighted Average*), es la máxima concentración promedio permisible en una jornada de 8 horas de trabajo, STEL (*Short Term Exposure Limit*), es la máxima concentración a la que se puede exponer una persona durante 15 minutos. En forma general los valores LEL son muy superiores a los valores TWA y STEL, además de que no todos los gases son tóxicos y flamables a la vez. Por lo tanto es necesario diseñar dos tipos diferentes de sensores, uno para detectar gases tóxicos y otro para detectar gases flamables. Debido a la propiedad de los CNTs de detectar concentraciones de gases en el orden de partes por millón es de suponer que el material desarrollado en este trabajo entrará dentro del tipo de los sensores para gases tóxicos.

**Tabla 1.** Gases tóxicos y flamables con sus límites permisibles

Gas	TWA [ppm]	STEL [ppm]	LEL [ppm]	UEL [ppm]
NH <sub>3</sub>	25	35	—	—
Cl <sub>2</sub>	0.5	1	—	—
NO <sub>2</sub>	3	5	—	—
SF <sub>6</sub>	1,000	1,250	43,000	460,000
Diesel	—	—	6,000	75,000
Gasolina	—	—	76,000	75,000
Metano	—	—	50,000	150,000

## 0.2. Antecedentes.

El TiO<sub>2</sub> es un óxido metálico tipo-n que ha sido utilizado ampliamente como sensor de gases,<sup>1-21</sup> los gases sensados comprenden: volátiles orgánicos (alcoholes, compuestos aromáticos, etc.), gases tóxicos inorgánicos (NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>), gases explosivos (H<sub>2</sub>). La principal configuración para la utilización del TiO<sub>2</sub> como sensor ha sido la de resistor, es decir se aplica un voltaje constante y se mide su resistencia. Al exponerse a un gas ocurren cambios en la resistencia los cuales se relacionan con la concentración del gas.

El principal inconveniente del TiO<sub>2</sub> es su resistividad ( $10^8$ - $10^{10}$  Ωcm), por lo que para poder utilizarlo como sensor necesita ser calentado hasta temperaturas de  $\approx 500^\circ\text{C}$ , a las cuales su resistividad disminuye hasta valores más fáciles de medir. Al aplicar calor existe un gasto adicional de energía, lo cual desde el punto de vista económico redundaría en mayores gastos de operación.

La tendencia internacional actual en las investigaciones sobre este material es tratar de reducir la temperatura de operación y hacerlo más sensible y selectivo a la presencia de diferentes adsorbatos, para lo cual se han implementado diferentes estrategias como: tratamientos químicos para estabilizar la fase anatasa, la cual está reportada como la mejor fase cristalográfica para sensado de gases, disminución del tamaño de grano lo cual asegura una gran área superficial y por lo tanto una mayor respuesta. Sin embargo hasta el momento no existe un sensor de TiO<sub>2</sub> que funcione a temperatura ambiente y presente resistividades mucho más bajas que las anteriormente mencionadas.

Por el lado de los nanotubos de carbono la situación es muy diferente, su resistividad se encuentra en el orden de unos cuantos Ωcm, son muy sensibles a la presencia de una gran cantidad de gases, además de que la cantidad de estudios sobre sus propiedades es impre-

sionante. La mayor parte de estudios sobre sensado de gases con CNTs se han enfocado a la utilización de nanotubos de carbono unipared (SWCNTs),<sup>22-45</sup> y sólo una pequeña parte se ha dedicado al sensado de gases en nanotubos de carbono multipared,<sup>46-52</sup> de los dos materiales, los que han presentado mejores propiedades de sensado son los SWCNTs, sin embargo ambos tienen algunos inconvenientes: en primer lugar todos los CNTs han presentado irreversibilidad en el sensado de algunos gases ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ), en segundo lugar el gran inconveniente desde el punto de vista económico es su precio, el gramo de SWCNTs con un 80 % de pureza y 1-2 nm de diámetro se encuentra en el orden de los 450 dólares (Nanostructured & Amorphous Inc.), el gramo de MWCNTs con un 95 % de pureza y 5 nm de diámetro cuesta 75 dólares, estos precios tan altos hacen a un sensor de CNTs, aún de MWCNTs no viable económicamente.

En la actualidad no existe un estudio reportado en el cual se presente el composito  $\text{TiO}_2$ -CNTs, utilizado en el sensado de gases. Lo que se ha reportado son combinaciones de SWCNT- $\text{SnO}_2$ <sup>53</sup> y MWCNT- $\text{WO}_3$ .<sup>54</sup> En el caso del composito SWCNT- $\text{SnO}_2$  se utilizaron cantidades pequeñas de SWCNT (0.003-0.030 %) y se obtuvo ganancia en los tiempos de recuperación del sensor cuando se trató de detectar  $\text{NO}_2$  a temperatura ambiente. A pesar de que el tiempo de respuesta fue largo no se necesitó de calentamiento. En el caso del segundo sensor se observó que al agregar una pequeña cantidad de MWCNT (0.1-1.0 %) fue posible bajar la temperatura de operación hasta la temperatura ambiente, los gases sensados fueron  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{NH}_3$ , el análisis por SEM y XPS reveló que la adición de MWCNTs a una película de  $\text{WO}_3$  incrementa el área superficial y disminuye el tamaño de grano del óxido metálico mejorando la interacción con los gases y produciendo una respuesta a temperaturas de operación más bajas.

En vista de que no se ha reportado el composito  $\text{TiO}_2$ -CNTs el objetivo de este trabajo es elaborar un material que combine las propiedades de ambos materiales en una combinación sinérgica, por un lado se necesitan los tiempos de desorción rápidos del  $\text{TiO}_2$ , por otro lado de los nanotubos de carbono se necesita su baja resistividad. Para abatir costos se utilizarán los MWCNTs (más económicos) para este trabajo. Además es necesario averiguar si esta combinación elimina las dificultades para desorber rápidamente gases como el amoníaco. Al mezclar estos dos materiales existe la posibilidad de reducir el tamaño de grano del  $\text{TiO}_2$  lo cual resultaría en una mayor área superficial lo cual es benéfico para fines de sensado de gases.

### 0.3. Objetivos.

Se plantearon objetivos general y específicos para el desarrollo de este trabajo

### 0.3.1. Objetivo general.

Elaborar compositos de TiO<sub>2</sub>-Nanotubos de carbono y probar su aplicación como sensor de gases.

### 0.3.2. Objetivos específicos.

- ☞ Optimización de la técnica sol-gel para la elaboración de compositos.
- ☞ Estudio de la influencia de los parámetros de síntesis.
- ☞ Implementación de un sistema de sensado de gases.
- ☞ Elaboración del software para las mediciones amperométricas.
- ☞ Caracterización estructural.
- ☞ Caracterización eléctrica en presencia de gases.
- ☞ Generación de curvas de calibración de los sensores.
- ☞ Presentación de posibles mecanismos de sensado.

## 0.4. Infraestructura utilizada.

En el CIE-UNAM se cuenta con importante infraestructura para llevar a cabo este proyecto de tesis, algo de la infraestructura que se utilizó fue la siguiente:

- \* Hornos tubulares y muflas para tratamientos térmicos en ambientes, oxidantes, reductores, etc.
- \* Campana de extracción.
- \* Bombas de vacío.
- \* Material y equipo para la elaboración de películas de óxidos metálicos por diferentes técnicas (Sol-gel, spin coating, serigrafía).
- \* Cámara para sensado en vacío y a presión atmosférica al igual que para sensado en diferentes gases.
- \* Centrífuga.
- \* Medidor electrónico de pH.

- \* Material y equipo de laboratorio para reflujo.
- \* Parrillas y almohadillas para calentamiento.
- \* Agitadores magnéticos.
- \* Equipo de difracción de rayos X.
- \* Equipo FTIR.
- \* Espectrofotómetro ultravioleta-visible.
- \* Equipo de fluorescencia de rayos X.
- \* Perfilómetro.
- \* Balanzas analíticas.

además se contó con la colaboración del Dr. Jaime Ruiz García y del Dr. Ricardo Guirardo del Instituto de Física *Manuel Sandoval Vallarta* de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, el primero participó facilitando el equipo de AFM y el segundo participó en el estudio teórico que se presenta en esta tesis.

## 0.5. Descripción de la tesis.

La presentación de este trabajo se ha dividido en 6 capítulos de los cuales se presenta a continuación una breve descripción.

**Capítulo 1. Marco teórico** Este capítulo se enfoca a la parte teórica de los sensores de gases, diferentes tipos de plataformas de sensado, óxidos metálicos como sensores, propiedades del  $\text{TiO}_2$  y de los nanotubos de carbono, técnicas de purificación y funcionalización de los nanotubos de carbono, comportamiento de ambos materiales en presencia y en ausencia de gases.

**Capítulo 2. Experimentación** En este capítulo se presentan las técnicas de elaboración del  $\text{TiO}_2$  nanométrico utilizadas así como el método de elaboración del compuesto, reactivos utilizados, tratamientos químicos, temperaturas de horneado, técnicas utilizadas para la caracterización, equipos eléctricos y electrónicos, etc.

**Capítulo 3. Caracterización estructural** En este capítulo se presentan los resultados de los estudios de la composición de los materiales, por la técnica de difracción de rayos X, la influencia de los parámetros de la síntesis de Sol-Gel y de la inclusión de los nanotubos de carbono. Se estudia la influencia de utilizar diferentes precursores de titanio además se lleva a cabo un breve estudio de microscopía electrónica de

barrido y de microscopía de fuerza atómica y se relacionan las variables de la síntesis con la microestructura de los polvos y películas.

**Capítulo 4. Sensado de gases** Se presenta el comportamiento de los diferentes materiales elaborados ante la presencia de diferentes gases como: acetona, cloroformo, amoníaco, tetracloruro de carbono, 2-propanol, se estudia la influencia de los tratamientos químicos aplicados a los CNTs antes de introducirlos en la síntesis. Los parámetros medidos en cada sensor fueron: el tiempo de respuesta, tiempo de desorción, sensibilidad, reproducibilidad, etc.

**Capítulo 5. Conclusiones** Este es un capítulo breve pero conciso en el cual se presentan los objetivos alcanzados, se remarcan los principales logros obtenidos y se proponen nuevas líneas de investigación para una mejor optimización de los materiales de este tipo.





# Capítulo 1

## Marco teórico.

### 1.1. Técnicas de sensado de gases.

LA investigación y desarrollo de sensores es un tema que normalmente abarca varios campos de conocimiento, como por ejemplo, el estudio de sensores electroquímicos, sensores ópticos y de medición de masa, sensores eléctricos entre otros. Por otro lado debido al amplio rango de aplicaciones de los sensores en la investigación e industria, el desarrollo de sensores se relaciona con campos de conocimiento como la biología, medicina, medio ambiente, etc.

Cada técnica de sensado tiene sus ventajas y limitaciones y es importante dar un panorama de las más utilizadas. En la Figura 1.1 se presentan diferentes tipos de plataformas de sensado, sus principios de sensado y sus aplicaciones.

#### 1.1.1. Diodos Schottky.

Un diodo Schottky se compone de un metal en contacto con un semiconductor, o un metal en contacto con una barrera energética muy delgada en un semiconductor,<sup>55</sup> como se muestra en la Figura 1.2. La principal característica del diodo es que la corriente puede fluir fácilmente en una dirección y se restringe en la dirección opuesta. La capa metálica sirve como puerta del diodo, cuando un gas se adsorbe selectivamente en la superficie de la capa metálica, la barrera energética Schottky cambia y este cambio es medido y relacionado con la concentración del gas. El diodo opera en un modo en el cual la respuesta a los cambios en la concentración del gas es exponencial y se puede modificar para ampliar el rango de sensibilidad cambiando la capa metálica o el semiconductor. Por ejemplo, los hidrocarburos que se disocian a alta temperatura se podrían detectar utilizando un semiconductor de alta temperatura como el carburo de silicio.<sup>56</sup>

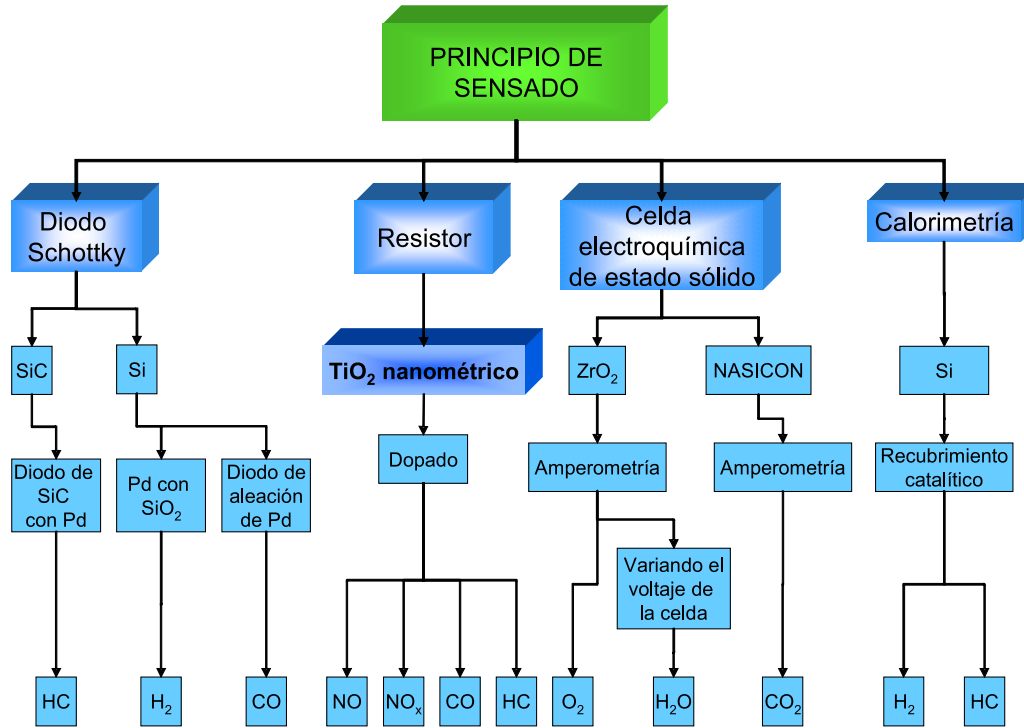


Figura 1.1. Diferentes tipos de plataformas de sensado de gases, (Makel Engineering, Inc.).

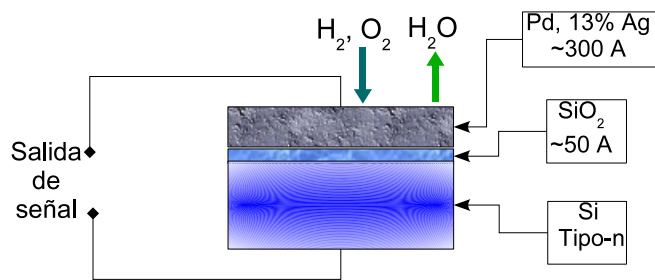


Figura 1.2. Esquema de un sensor tipo Schottky.

### 1.1.2. Resistores de óxidos semiconductores.

Los sensores basados en semiconductores de óxidos metálicos como el óxido de estaño (Figura 1.3), han sido ampliamente utilizados para detectar gases químicos.<sup>57,58</sup> Las nanopartículas de óxido presentan mejores propiedades de sensado con respecto a los materiales de tamaño de grano mayor debido a que presentan mayor área superficial. La respuesta típica de este tipo de sensores depende de una relación de potencia fraccional con la concentración de gases como el hidrógeno. En contraste con el diodo Schottky, el sustrato no es parte activa del sensor y el sensor completo se puede producir dependiendo de la temperatura de operación a la que se vaya a utilizar. En la actualidad se pueden lograr temperaturas de operación de 350-400°C con una energía de calentamiento de 80-120 mW la cual es un orden de magnitud más pequeña que la utilizada para los primeros sensores de este tipo. Los sensores de óxido de estaño se han usado para la detección de  $H_2$ , CO,  $H_2S$  y  $CH_x$ . La selectividad y la sensibilidad del sensor se pueden mejorar si se agregan catalizadores a las películas de óxidos metálicos policristalinos.

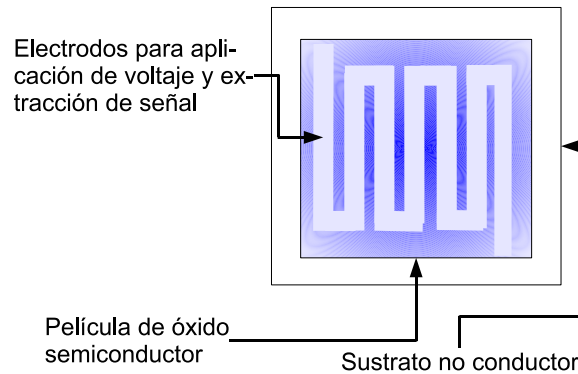


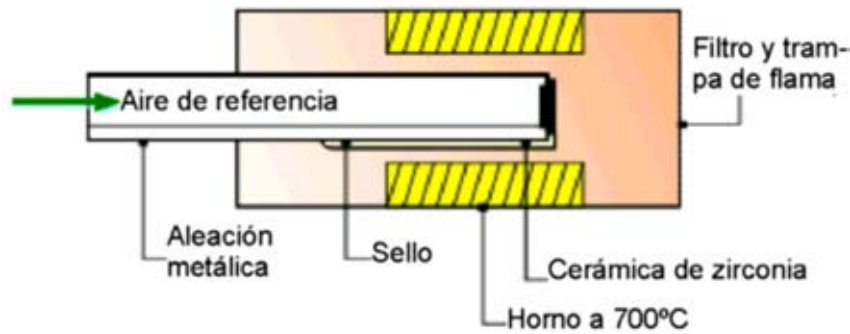
Figura 1.3. Esquema de un sensor resistor de óxido semiconductor.

### 1.1.3. Sensores electroquímicos.

Dentro de los principios de operación de los sensores electroquímicos se encuentran los siguientes:

- ↘ Medición de la conductividad.
- ↘ Mediciones potenciométricas.
- ↘ Mediciones voltamétricas y amperométricas.
- ↘ Detección selectiva de iones.

En la Figura 1.4 se muestra el diseño de un sensor de oxígeno de electrolito sólido de zirconia estabilizado con Itrio (YSZ).<sup>59</sup> Un calentador de resistencia de platino permite al sensor operar a temperaturas tan altas como 700°C. La reducción del oxígeno en el cátodo resulta en una corriente reductora que se usa para cuantificar el oxígeno presente.



**Figura 1.4.** Esquema de un sensor de oxígeno de electrolito sólido de Zirconia estabilizado con Itrio (YSZ).

Escogiendo los materiales usados para la celda se pueden detectar diferentes gases. Por ejemplo, el YSZ se puede usar para la detección de  $O_2$ , conductores de protones y cationes como el litio, sodio y potasio y el NASICON (un conductor superiónico de sodio). Los gases detectados dependen en parte del voltaje de operación de la celda y esto se puede utilizar para mejorar la selectividad de la celda a ciertos gases. Las celdas electroquímicas tienen respuestas logarítmicas a los cambios de concentración de los gases.

#### 1.1.4. Sensores calorimétricos.

Los sensores calorimétricos detectan la cantidad de calor de un gas combustible oxidado por oxígeno. El calor liberado sirve para cuantificar la cantidad de gas presente. El sensor Pellistor (Figura 1.5) es un sensor calorimétrico que emplea dos detectores de temperatura, uno de ellos cubierto con catalizador para el gas combustible, cuando los detectores de temperatura son calentados normalmente a 400°C, el gas combustible es oxidado en el detector cubierto con el catalizador resultando en un incremento de temperatura en este detector. La diferencia entre la temperatura medida por los dos detectores es usada para cuantificar la cantidad de gas combustible presente. Sin embargo el costo de este tipo de sensor todavía es elevado, además de que no son selectivos, con una respuesta proporcional a la cantidad de gas combustible dada una concentración suficiente de oxígeno.

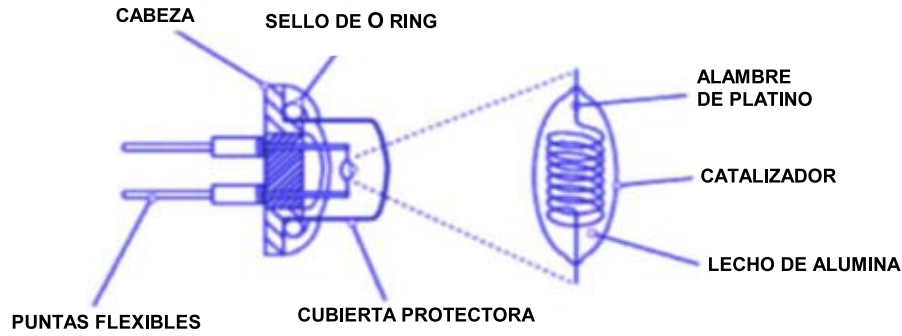


Figura 1.5. Sensor tipo Pellistor.

## 1.2. Parámetros de un sensor.

Los principales parámetros que determinan la efectividad de un sensor son los siguientes:

- \* Sensibilidad (S).
- \* Tiempo de respuesta ( $t_r$ ).
- \* Tiempo de desorción ( $t_d$ ).

La sensibilidad de un sensor es un parámetro que mide la magnitud de la respuesta frente a un determinado estímulo (presencia de un gas) comparada con la respuesta en condiciones ambientales normalmente en presencia de aire y se calcula por medio de la fórmula:

$$S = \left| \frac{\text{Respuesta}_{\text{gas}} - \text{Respuesta}_{\text{aire}}}{\text{Respuesta}_{\text{aire}}} \right| \times 100 \quad (1.1)$$

para el caso de un sensor resistor como los que se utilizaron en esta Tesis la respuesta se traduce en resistividad ( $R_\rho$ ) si se toma en cuenta el espesor de la película o bien en la resistencia de cuadro ( $R_\square$ ) que fué el parámetro que se utilizó en este trabajo:

$$S = \left| \frac{R_{\rho,\text{gas}} - R_{\rho,\text{aire}}}{R_{\rho,\text{aire}}} \right| \times 100 = \left| \frac{R_{\square,\text{gas}} - R_{\square,\text{aire}}}{R_{\square,\text{aire}}} \right| \times 100 \quad (1.2)$$

El tiempo de respuesta ( $t_r$ ) es el tiempo en que el sensor alcanza el 90% del total de su respuesta y el tiempo de desorción ( $t_d$ ) es el tiempo en el sensor recupera su línea base.

### 1.3. Óxidos semiconductores.

Se ha conocido por mucho tiempo que la concentración de portadores de carga cerca de la superficie en contacto con un gas es sensible a la composición del gas. Seiyama y colaboradores en 1962 demostraron que películas delgadas de ZnO calentadas a  $\approx 300^\circ\text{C}$  en aire tenían una conductividad muy sensible a la presencia de gases reactivos.<sup>60</sup> Taguchi en 1962 demostró propiedades similares para el SnO<sub>2</sub> sinterizado con la ventaja de que este material tenía gran estabilidad.<sup>61</sup>

La explicación del mecanismo de sensado a grandes rasgos se presenta en el esquema de las reacciones 1.3 y 1.4 propuesto originalmente por Mark y colaboradores.<sup>62</sup> La idea de este mecanismo es que el oxígeno adsorbido del aire actúa como un estado aceptor de electrones que se encuentra dentro de la banda prohibida del óxido pero cercano a la superficie del material. Las reacciones en la superficie provocan un cambio en la concentración de estos estados aceptores en la superficie y por lo tanto un cambio en la conductividad.



Las reacciones 1.3 y 1.4 son un modelo simple de la respuesta del sensor en el cual, la densidad de las trampas superficiales  $N_s$ , es sensible a la presión parcial de CO ( $P_{CO}$ ), si  $k_2 P_{CO} \gg k_{-1}$ ,  $k_1 P_{O_2}^{1/2}$ , entonces  $N_s \approx k_1 P_{O_2}^{1/2} / k_2 P_{CO}$  por lo que el cambio de conductividad depende de las constantes de velocidad de las reacciones superficiales, el esquema resume satisfactoriamente mucho del comportamiento observado en estos sistemas, sin embargo sólo es una simplificación porque los efectos de cambio de la composición superficial no se han tomado en cuenta y requiere de modelos más detallados.

Taguchi construyó sensores de gases utilizando capas altamente porosas con tamaño de cristal nanométrico y desde entonces se han presentado varios artículos sobre las propiedades y aplicaciones de óxidos nanoestructurados como sensores de gases, enfocándose la mayor parte de los estudios en el SnO<sub>2</sub>. Por medio de un estudio sistemático de una amplia variedad de óxidos se ha observado que la sensibilidad a la presencia de gases reactivos en el aire es un fenómeno muy común en los óxidos semiconductores.<sup>63,64</sup> Si la conductividad es muy alta, entonces no se presenta sensibilidad, de la misma forma si la conductividad es muy baja entonces el cambio de sensibilidad será muy difícil de medir. En términos prácticos, si un óxido tiene resistividad entre  $10^4$ - $10^8 \Omega\text{cm}$  a  $300$ - $400^\circ\text{C}$ , entonces funcionará como un sensor cuando se caliente a una temperatura en ese rango.

El signo de la respuesta (incremento de la resistencia o disminución) nos lleva a una clasificación muy simple, los gases se pueden clasificar como reductor u oxidante por lo tanto los óxidos se pueden clasificar como tipo-n o tipo-p de acuerdo a la forma de la respuesta: **los óxidos tipo-p muestran un incremento de la resistencia en**

*presencia de gases reductores (donadores de electrones) y la resistencia disminuye en presencia de gases oxidantes (aceptores de electrones), los óxidos tipo-n presentan el comportamiento opuesto.*

Los óxidos difieren entre sí en la magnitud de la respuesta, tiempo de respuesta y respuesta relativa a diferentes gases, estas diferencias se pueden relacionar con las constantes de reacción de las reacciones 1.3 y 1.4. Además, los óxidos difieren en el grado de interferencia que sufren por el vapor de agua. Los efectos del vapor de agua son importantes al momento de las aplicaciones prácticas, por ejemplo, en el caso del SnO<sub>2</sub>, la forma de S<sup>63</sup> es debida a que en el rango de temperatura de los 200-400°C, el agua se evapora produciendo un incremento de la resistividad es decir el agua en forma de humedad se comporta como un gas reductor.

## 1.4. Dióxido de titanio.

El dióxido de titanio se usa en la catálisis heterogénea como fotocatalizador, en celdas solares para producción de hidrógeno y energía eléctrica, como sensor de gases, como pigmento blanco en pinturas y productos cosméticos, como un recubrimiento protector de la corrosión, como un recubrimiento óptico, etc.

Los materiales ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> en forma policristalina presentan una relación no lineal muy alta entre la densidad de corriente y el campo eléctrico por lo tanto son útiles como varistores para la supresión de voltajes transitorios altos.<sup>65</sup> El TiO<sub>2</sub> dopado tiene propiedades de varistor con coeficiente de no-linealidad ( $\alpha$ ) en el rango  $\alpha=3-12$  y se utiliza en la ecuación:

$$I = K_v V^\alpha \quad (1.5)$$

donde  $I$  es la corriente,  $V$  es el voltaje y  $K_v$  es la constante de proporcionalidad. En esta sección se presenta un resumen del estado del arte de las investigaciones a nivel internacional sobre este material, de las propiedades del TiO<sub>2</sub>, de su comportamiento en ausencia y en presencia de gases.

### 1.4.1. Estado del arte.

Al igual que varios óxidos metálicos, el TiO<sub>2</sub> cambia su conductividad cuando un gas se adsorbe. Este cambio en la señal eléctrica se usa en sensado de gases.<sup>66</sup> El dióxido de titanio no es tan usado como el SnO<sub>2</sub> o el ZnO debido a que existe una barrera de potencial en el material la cual se debe a la creación de defectos durante el sinterizado del TiO<sub>2</sub>, este fenómeno resulta en una resistencia variable en función del campo eléctrico aplicado al sólido. Dentro de los gases sensados con TiO<sub>2</sub> se encuentran volátiles orgánicos (alcoholes, benceno, acetona, xileno),<sup>12-14</sup> gases oxidantes<sup>3,16,17</sup> y reductores como el H<sub>2</sub>



y  $\text{NH}_3$ ,<sup>18-21</sup> también se ha utilizado como sensor de oxígeno para calcular la mezcla aire-combustible en los motores de los automóviles.<sup>67,68</sup> Se ha observado que la respuesta del  $\text{TiO}_2$  se puede ver afectada por su estructura cristalográfica. En estudios realizados con vapor de agua,<sup>69</sup> se observó que la fase rutilo es una fase con menos histéresis que la anatasa, es decir adsorbe y desorbe más rápidamente que la anatasa.

El principal inconveniente para utilizar el  $\text{TiO}_2$  como sensor de gases es su alta resistividad ( $10^8$ - $10^{10}$   $\Omega\text{cm}$ ) por lo que para utilizarlo es necesario calentarlo hasta temperaturas de 400-500°C para reducir su resistividad a un rango más fácil de medir. Por lo que la principal tendencia a nivel internacional se ha enfocado a resolver este problema utilizando diferentes estrategias por ejemplo, técnicas para favorecer el crecimiento de la fase anatasa la cual está reportada como la mejor fase para el sensado de gases, síntesis de materiales nanométricos lo cual asegura una gran área de interacción con las moléculas gaseosas, introducción de metales nobles o raros como Al, Ta, Nb, Cr, Au, Pd, Pt, La,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}^{1-11}$  para mejorar tiempos de respuesta, tiempos de desorción y bajar temperaturas de operación.

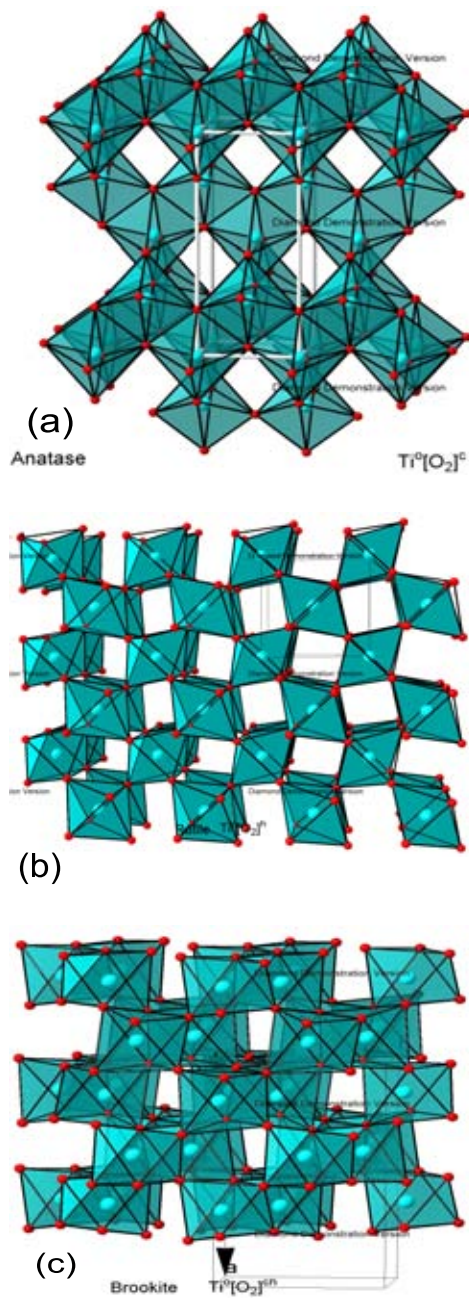
También se ha intentado inducir selectividad por medio de recubrimientos poliméricos, los cuales mejoran la selectividad del  $\text{TiO}_2$  hacia volátiles orgánicos como alcohóles o benceno.<sup>70</sup> Se han hecho estudios teóricos para modelar la respuesta del  $\text{TiO}_2$  ante diferentes gases como la ley de quimisorción de Elovich-Roginsky<sup>71</sup> y para el caso de la adsorción de oxígeno sobre  $\text{TiO}_2$  se desarrolló el modelo de difusión de defectos puntuales en el bulto.<sup>11</sup>

En la siguiente sección se presentan algunas de las propiedades más importantes del  $\text{TiO}_2$ .

### 1.4.2. Propiedades del $\text{TiO}_2$ .

El  $\text{TiO}_2$  cristaliza principalmente en tres formas cristalinas: anatasa (tetragonal,  $a = b = 3.782$  Å,  $c = 9.502$  Å), rutilo (tetragonal,  $a = b = 4.584$  Å,  $c = 2.953$  Å), y brookita (romboédrica,  $a = 9.166$  Å,  $b = 5.436$  Å,  $c = 5.135$  Å), en la Figura 1.6 se presentan modelos tridimensionales de las tres fases cristalinas. Sin embargo solamente la anatasa y el rutilo tienen aplicaciones importantes en el sensado de gases, en ambas estructuras la construcción básica consiste en un átomo de Ti rodeado por seis átomos de oxígeno en una configuración octahédrica.

El diagrama de fase del sistema Ti-O (Figura 1.7) es muy rico en varias fases estables con una gran variedad de estructuras cristalinas, por consiguiente el  $\text{TiO}_2$  se puede reducir fácilmente, produciéndose defectos intrínsecos los cuales dan su conductividad tipo-n. La estructura de los cristales  $\text{TiO}_{2-x}$  es muy compleja con varios tipos de defectos tales como sitios vacantes de oxígeno cargados,  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  intersticiales y defectos planares. La estructura de defectos varía con la concentración de oxígeno lo cual depende de la temperatura, presión, impurezas, etc., todavía se está investigando cual de estos defectos es el dominante en cada región de deficiencia de oxígeno. Se ha demostrado que el defecto dominante en la región de  $\text{TiO}_{1.9996}$  a  $\text{TiO}_{1.9999}$ , es de  $3.7 \times 10^{18}$  a  $1.3 \times 10^{19}$  átomos faltantes



**Figura 1.6.** Estructuras cristalinas del  $TiO_2$ , (a) fase anatasa,  $a=b=3.782 \text{ \AA}$ ,  $c=9.502 \text{ \AA}$ , (b) fase rutilo,  $a=b=4.584 \text{ \AA}$ ,  $c=2.953 \text{ \AA}$ , (c) fase brookita,  $a=9.166 \text{ \AA}$ ,  $b=5.436 \text{ \AA}$ ,  $c=5.135 \text{ \AA}$ .

de oxígeno por  $\text{cm}^3$ .<sup>72</sup> El mecanismo de difusión de los diferentes tipos de defectos es diferente, el oxígeno migra vía intercambio de lugares (difusión de vacancias), mientras que el Ti en exceso se difunde a través del cristal como átomos intersticiales.

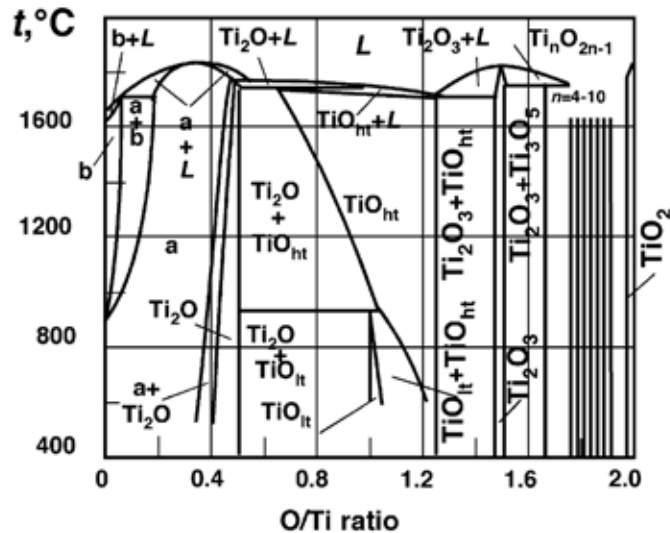


Figura 1.7. Diagrama de fase del sistema Ti-O.

### 1.4.3. Comportamiento en ausencia de gas.

Como ya se ha mencionado el dióxido de titanio es un semiconductor tipo-n debido a la existencia de niveles donadores de electrones nativos. Estos niveles tienen energías de 0.03-0.15 eV por debajo del límite inferior de la banda de conducción, y se atribuyen generalmente a la mono y doble ionización de los sitios vacantes de oxígeno. Debido a que a temperaturas por debajo de  $400^\circ\text{C}$  la concentración de las vacancias de oxígeno puede considerarse constante (independiente de la temperatura y presión parcial de oxígeno) la posición del nivel de Fermi es fija y está entre el límite inferior de la banda de conducción y la posición intrínseca del nivel de Fermi (Figura 1.8 (a)). Lo anterior no es válido para un material policristalino formado por pequeños cristales, debido principalmente a dos efectos: *la presencia de límites de grano y el pequeño tamaño cristalino*. Así, las áreas de conexión entre granos o sea las fronteras de grano, están formadas por varias capas de átomos desplazados de sus posiciones originales permitiendo el acoplamiento entre las redes cristalinas de ambos cristales, con lo que el desorden natural de las fronteras de grano resulta en la modificación de la estructura de bandas local del material debido a la aparición de niveles de energía interfaciales. El origen de estos niveles condiciona su comportamiento como niveles aceptores o donadores.

Por lo que se refiere a la influencia del tamaño cristalino, se debe fundamentalmente a que, al reducir el tamaño de grano aumentan los enlaces sueltos y las vacancias superficiales, que conllevan niveles aceptores o donadores en la superficie de los granos. La existencia de trampas superficiales o interfaciales actuando como aceptores o donadores hace posible la existencia de una cierta densidad de estados y sus propios parámetros de emisión y captura. La carga atrapada en las fronteras de grano o las superficies es compensada por regiones de agotamiento de carga alrededor de ellos.

Para el caso de un semiconductor tipo-n como el  $\text{TiO}_2$  en el caso de los límites de grano, el nivel de Fermi se encuentra a potenciales más positivos (Figura 1.8 (b)). El tratamiento riguroso de esta situación empieza con la ecuación de Poisson en una dimensión en condiciones de agotamiento:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{d\Psi}{dx} = -\frac{\rho_e(x)}{\varepsilon} \quad (1.6)$$

donde  $\varphi(x)$  es el potencial electrostático a distancia  $x$  de la interfaz,  $\Psi$  es el campo eléctrico,  $\rho_e$  es la densidad de carga en la misma posición y  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del semiconductor.

Si se considera que los tamaños de grano son los suficientemente grandes para tener regiones neutras dentro, las condiciones de frontera son:

$$\varphi|_{x=0} = V_s \quad (1.7)$$

$$\frac{d\varphi}{dx}|_{x=W} = 0 \quad (1.8)$$

donde  $V_s$  es la altura de la barrera y  $W$  es el ancho de la región de carga espacial. Suponiendo que la densidad de carga neta en la región de agotamiento ( $0 < x < W$ ) es  $\rho_e(x) = eN_D$ , siendo  $N_D$  la densidad de estados donadores en el seno del semiconductor, y solucionando la ecuación de Poisson, la amplitud de la zona de agotamiento está dada por la relación:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon V_s}{eN_D}} \quad (1.9)$$

y la carga por unidad de área que hay en la región de agotamiento es:

$$Q_{SCR} = eN_D W = \sqrt{2\varepsilon e N_D V_s} \quad (1.10)$$

considerando sólo los estados superficiales (sin considerar los potenciales de carga entre dos granos) y aplicando la neutralidad de carga,

$$\sqrt{2\varepsilon e N_D V_s} = Q_s = e \int N_s(E) f_s(E, E_F) dE \quad (1.11)$$

lo que da la altura de la barrera:

$$eV_s = \frac{Q_s^2}{2\epsilon N_D} = \frac{e^2}{2\epsilon N_D} \left[ \int N_s(E) f_s(E, E_F) dE \right]^2 \quad (1.12)$$

donde  $N_s$  es la densidad superficial neta de estados cargados por unidad de energía y  $f_s$  es la probabilidad de ocupación de los niveles de las fronteras de grano, que viene dada por la estadística de Fermi-Dirac.

Para calcular la expresión de la altura de la barrera es necesario introducir algún modelo para la distribución de los estados superficiales-interfaciales,  $N_s(E)$ . Así, considerando una densidad de estados independiente de la posición energética,  $N_s(E) = N_s$  con  $f_s(E, E_F) = 0$  para  $E > E_F$  y  $f_s(E, E_F) = 1$  para  $E < E_F$ , tenemos:

$$eV_s = \frac{e^2 N_s^2 (E_F - E_V)^2}{2\epsilon N_D} \quad (1.13)$$

Si, por el contrario se considera una densidad de estados localizada en  $E$  se tiene que:

$$N_s(E) = N_s \delta(E - E_s) \quad (1.14)$$

$$f_s(E) = \frac{1}{\left[ \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1 \right]} \quad (1.15)$$

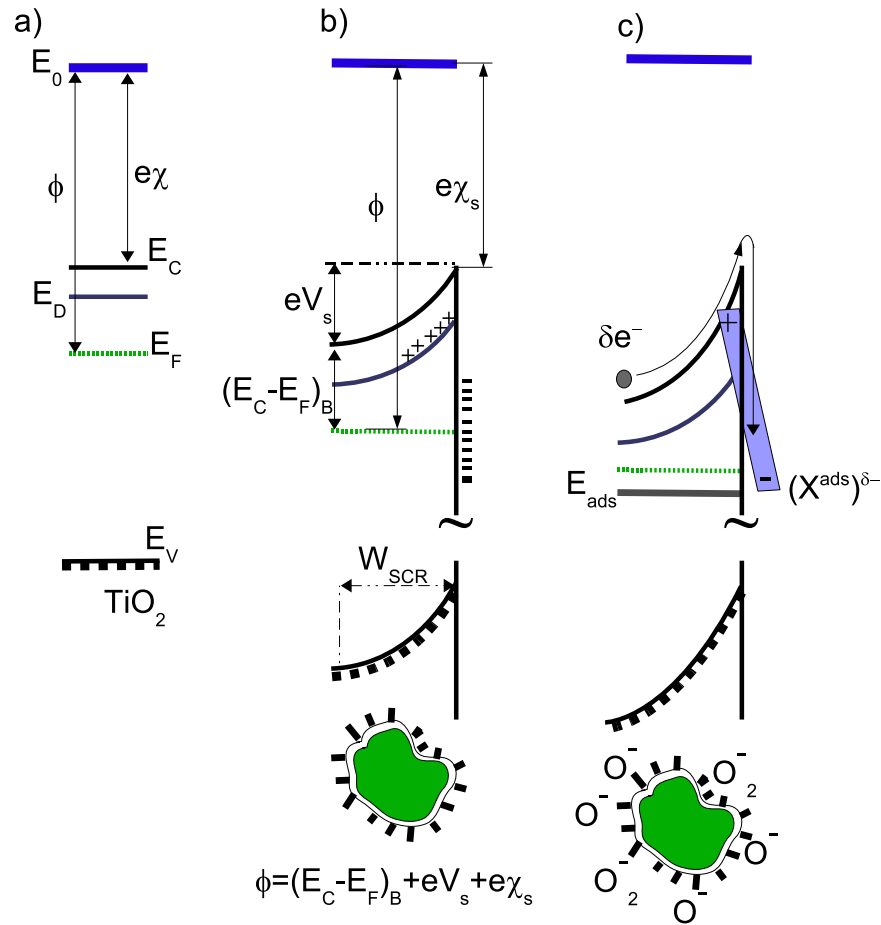
con lo cual se obtiene:

$$eV_s = \frac{e^2 N_s^2}{2\epsilon N_D} \left[ \frac{1}{\exp\left(\frac{E_s - E_F}{kT}\right) + 1} \right]^2 \quad (1.16)$$

que para estados a potenciales más positivos que el nivel de Fermi (considerando que solamente existe un estado efectivo y completamente lleno) da la conocida ecuación de Schottky para geometría planar:

$$\phi_s = eV_s = \frac{e^2 N_s^2}{2\epsilon N_D} \quad (1.17)$$

este tratamiento teórico puede entenderse con la ayuda de las Figuras 1.8 y 1.9, que muestran como a partir de la ecuación de Poisson, se deduce que la carga en las regiones de agotamiento causa curvatura de las bandas de energía, dando lugar a barreras de potencial (doble barrera de Schottky en una interfaz), que evita el movimiento de portadores libres mayoritarios de un grano a otro. Este mecanismo es el paso inicial del análisis del mecanismo de detección de gases. Excepto en el caso de que el nivel de Fermi esté fijo debido a una gran densidad de estado superficiales, la situación más realista es cuando la superficie de los granos está cubierta por iones oxígeno que dominan las alturas de la barrera de potencial y por lo tanto la conducción de electrones de grano a grano.

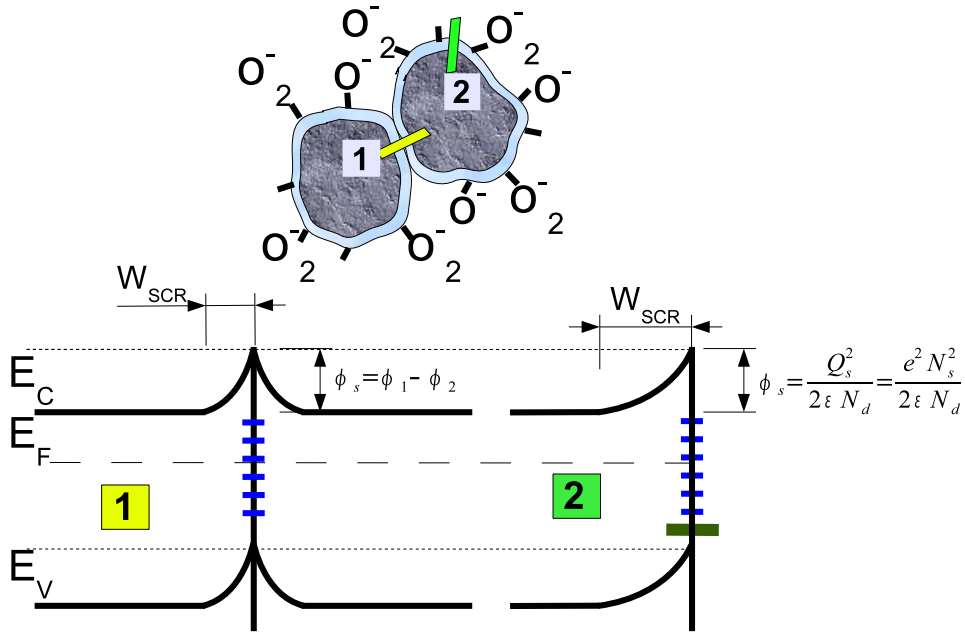


**Figura 1.8.** (a) Diagrama de energía de un semiconductor tipo-n.  $E_0$  es el nivel de vacío,  $E_C$  y  $E_V$  son los bordes de la banda de conducción y de valencia,  $E_F$  la posición del nivel de Fermi,  $E_D$  es la posición del nivel donador y  $\phi$  y  $\chi$  la función de trabajo y la afinidad electrónica respectivamente, (b) cuando el material es policristalino la existencia de trampas superficiales crea una región de agotamiento y una barrera de potencial cerca de la superficie, (c) influencia de la quimisorción de oxígeno, por creación de dipolos entre las cargas quimisorbidas y las cargas no compensadas de la región de agotamiento, que producen niveles localizados en la brecha entre bandas.

#### 1.4.4. Comportamiento en presencia de gas.

Cuando el  $\text{TiO}_2$  es expuesto a una determinada atmósfera pueden ocurrir dos cosas: adsorción de un gas debido a la reactividad de la superficie del  $\text{TiO}_2$  o una reacción de interacción de las moléculas del gas con las moléculas quimisorbidas en la superficie del  $\text{TiO}_2$ .

La adsorción del gas es una interacción química directa entre las moléculas del gas



**Figura 1.9.** Las trampas superficiales o interfaciales crean una barrera de potencial y una región de agotamiento. Con adsorción de gas, como las fronteras de grano están menos expuestas, la altura de la barrera es diferente en las fronteras de grano de la de la superficie.

y la superficie del semiconductor, normalmente es acompañada de una transferencia de carga que, desde el punto de vista electrónico, puede entenderse como la creación de un nivel en la brecha de energías prohibidas cuya probabilidad de ocupación viene dada por la función de distribución de *Fermi-Dirac*. Su comportamiento como donador o aceptor dependerá del tipo de molécula adsorbida. Gases que extraen electrones del seno del semiconductor cuando se adsorben forman niveles *aceptores*, mientras que gases que dan electrones a través de la creación de una vacante de oxígeno producen niveles *donadores*. Por otro lado, la reacción de moléculas del gas con las existentes en la superficie del semiconductor se interpreta como la aniquilación de los estados en la brecha de energías prohibidas previamente creados.

En muchos casos no hay una relación directa entre la presencia de un determinado gas y el tipo de nivel creado o aniquilado, debido a que pueden ocurrir reacciones intermedias. Además para que una molécula de gas sea *detectada* o no depende de si su interacción con el elemento sensor es lo suficientemente fuerte y de duración significativa. Es a través de un número estadísticamente grande de estos elementos locales como se produce una respuesta macroscópica factible de ser medida y transducida a una señal entendible.

Hay dos tipos de adsorción: fisisorción y quimisorción, dependiendo de la fuerza de



enlace. Se considera que es una fisisorción cuando la energía de enlace es del orden de 0.01-0.1 eV, mientras que se considera quimisorción cuando las moléculas adsorbidas están enlazadas al semiconductor con energías del orden de 1 eV. La diferencia entre ambas es debida a las fuerzas de adsorción, puesto que la fisisorción es causada por fuerzas de Van der Waals, fuerzas de dispersión, fuerzas de naturaleza electrostática y fuerzas de imagen, mientras que la quimisorción está basada en fuerzas covalentes, debidas al solapamiento entre las funciones de onda del adsorbato y el  $\text{TiO}_2$  con lo cual se produce una transferencia de carga.

La quimisorción puede también producir cambios en la movilidad superficial, ya que las moléculas quimisorbidas participan en forma importante en la conducción electrónica como centros de dispersión de carga en la superficie. Una vez que la superficie del semiconductor está ocupada por moléculas adsorbidas, las nuevas moléculas que intentan adsorberse experimentan un nuevo entorno de manera que la cantidad total de iones adsorbidos está limitada a un recubrimiento de  $\approx 10^{-2}$ - $10^{-3}$  monocapas por razones electrostáticas (limitación de Weisz<sup>73</sup>). En el caso de la quimisorción del oxígeno, la carga positiva que aparece en la superficie del semiconductor como consecuencia de la adsorción del oxígeno causa una curvatura de bandas hacia potenciales más positivos y un grosor de la capa de agotamiento de  $\approx 10^{-6}$ - $10^{-5}$  cm. Con una mayor densidad superficial de oxígeno quimisorbido, la curvatura de la banda de agotamiento aumenta desplazando el nivel de aceptores superficiales a potenciales más negativos que el nivel de Fermi, limitando de esta forma la adsorción de las nuevas moléculas que lleguen. Esta limitación puede evitarse si se introducen otros niveles aceptores, pero debido a la existencia de trampas interfaciales, el nivel de Fermi puede entonces fijarse, haciendo al material insensible a la adsorción de ciertos adsorbatos.

Si el recubrimiento de las superficies del semiconductor por especies quimisorbidas es  $\theta_s$  entonces la altura de la barrera está relacionada con el cuadrado de la carga superficial  $(N_s\theta_s)^2$  a través de la relación de Schottky (Ecuación 1.17). En general, el recubrimiento está determinado por la presión del gas  $P$  y habrá cargas adicionales ( $Q_0$ ), como consecuencia de los estados llenos por las trampas interfaciales:

$$eV_s = \frac{e^2(Q_0 + N_s\theta_s(P))^2}{2\epsilon N_D} \quad (1.18)$$

la conductividad en la región superficial es:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = e\mu_n n_{bulto} e^{-eV_s/kT} + e\mu_p p_{bulto} e^{eV_s/kT} \quad (1.19)$$

Aunque los huecos pueden ignorarse al calcular la conductividad de bulto, su contribución a la conductividad superficial cuando hay una gran cantidad de iones negativos adsorbidos puede no ser negligible, ya que con el aumento de la altura de la barrera superficial aumenta también la contribución de huecos mientras que el término electrónico



disminuye. Estas condiciones pueden ocurrir en un ambiente rico en oxígeno u otro gas oxidante o a bajas concentraciones de gases reductores.

Si los granos que forman el semiconductor son suficientemente grandes como para considerarlos formados por región de agotamiento superficial y una región interior neutra, la conductancia puede considerarse dependiente solo de la conductividad superficial de electrones y puede expresarse como:

$$G = G_o e^{-eV_s/kT} \quad (1.20)$$

donde  $G_o$  es un factor que incluye la conductancia intergranular de bulto y efectos geométricos. Bajo condiciones atmosféricas reales, la altura de la barrera depende de la temperatura, la presión parcial de oxígeno y la posible presencia de gases reductores.

Se encuentran en la literatura dependencias de la conductividad respecto a la presión parcial de ciertos gases, sobre todo del oxígeno. Usando el modelo de transferencia de carga, Clifford propuso un modelo teórico que conecta la presión parcial  $P_x$  de la fase gaseosa con la concentración de especies adsorbidas  $X_{fis}$  y aplicando la ley de acción de masas a la reacción superficial catalítica



lo que lleva a describir desde un punto de vista único las leyes potenciales de la conductividad observadas experimentalmente:

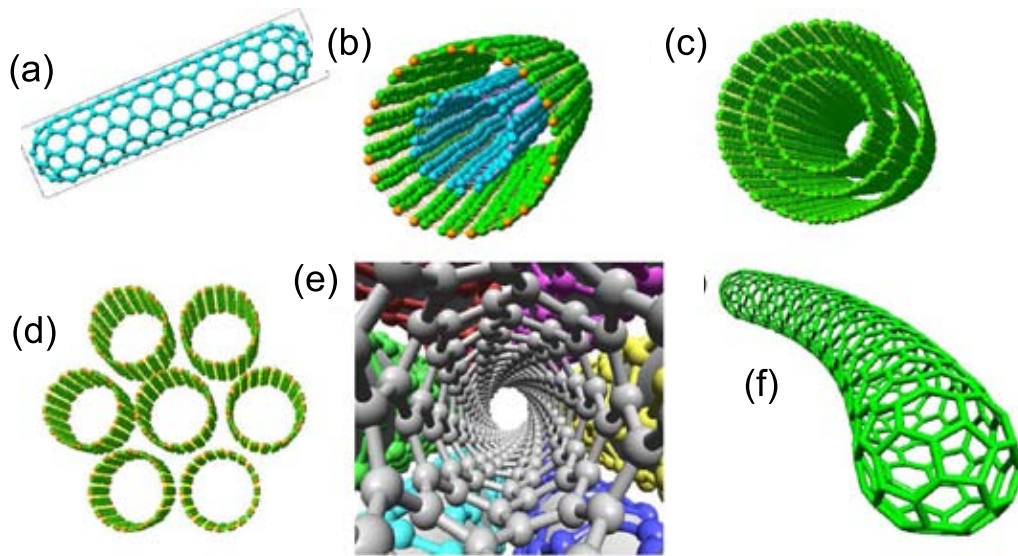
$$\sigma \propto A e^{-E_A/kT} P_x^{-1/m} \quad (1.22)$$

donde  $E_A$  es la energía de activación, que representa la sensibilidad de la conductividad eléctrica a los cambios de temperatura y  $1/m$  representa la sensibilidad de la conductividad a los cambios en la presión parcial del gas  $X$ .

En la siguiente sección se estudian los nanotubos de carbono al cual se considera el material principal para formar el composito TiO<sub>2</sub>-MWCNTs.

## 1.5. Nanotubos de carbono.

Los nanotubos fueron descubiertos en 1991 por Iijima<sup>74</sup> y desde entonces han sido investigados por varios grupos en todo el mundo. Su gran longitud (varias micras) y muy pequeño diámetro (nanómetros) resultan en una relación longitud/radio muy grande (Figura 1.10) por lo tanto pueden ser considerados como macromoléculas unidimensionales. Las investigaciones básicas y aplicadas de los nanotubos sugieren aplicaciones potenciales en los campos de: almacenamiento de energía, electrónica molecular, dispositivos nanomecánicos, todavía se están haciendo investigaciones sobre otras aplicaciones en otros campos del conocimiento.



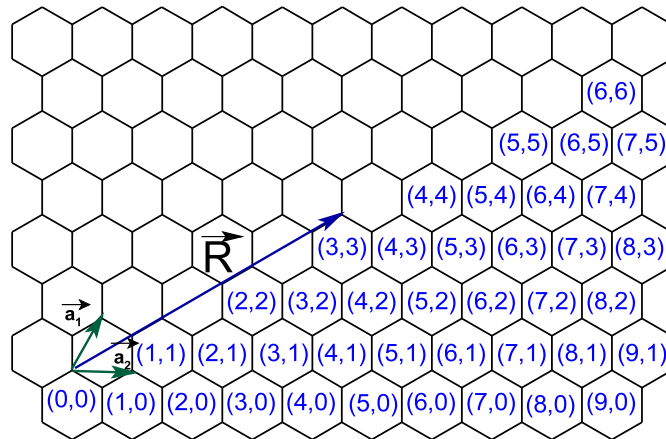
**Figura 1.10.** Modelos de diferentes nanotubos de carbono, (a) nanotubo de carbono unipared (5,5), longitud: 24.42 Å, estructura de sillón, (b) nanotubo de carbono de doble pared, (c) nanotubo de carbono multipared, (d) grupo de nanotubos de carbono unipared, (e) vista del interior de un grupo de nanotubos unipared, (f) nanotubo de carbono unipared distorsionado.

### 1.5.1. Estructura de los nanotubos de carbono.

Existen muchas estructuras exóticas de los nanotubos de carbono: esferas regulares, conos, tubos y otras más complicadas. Estas estructuras se forman básicamente enrollando hojas de grafito en diferentes configuraciones y presentan un parámetro que se llama *quiralidad* que es importante cuando se trata de describir sus propiedades eléctricas y de todo tipo y se describe en el Apéndice B. La quiralidad es el parámetro que determina si un nanotubo es semiconductor o metálico, para medirla se desarrolló un sistema de numeración de los átomos de carbono<sup>75</sup> del grafito, el cual se presenta en la Figura 1.11 con base en los vectores unitarios  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  y siguiendo una notación  $(n, m)$ , los parámetros a determinar en un nanotubo para conocer el grado de su quiralidad son: el vector quiral  $\vec{R}$  y el ángulo quiral  $\theta$ .

De acuerdo al valor del ángulo quiral los nanotubos se clasifican en 3 categorías:

- \*  $\theta = 30^\circ$  se le llama *nanotubo sillón*.
- \*  $\theta = 0^\circ$  se le llama *nanotubo zigzag*.
- \*  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  se le llama *nanotubo quiral*.



**Figura 1.11.** Sábana de grafito con los átomos de carbono etiquetados siguiendo la notación  $(n,m)$ .

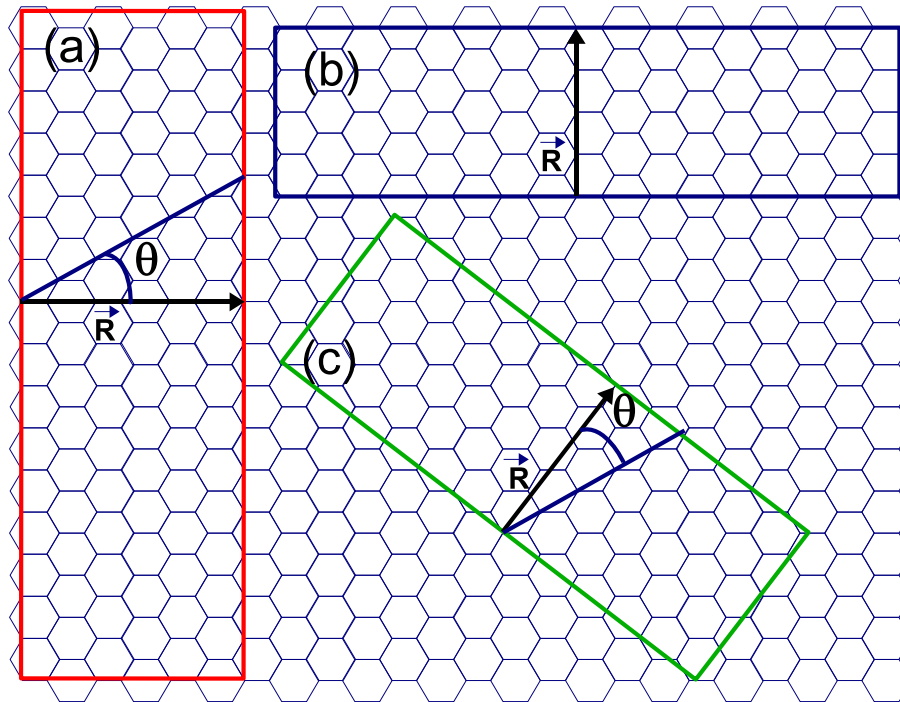
En la Figura 1.12 se presenta un ejemplo de los 3 casos anteriores con sus vectores y ángulos quirales respectivos. Conociendo el vector quiral es posible conocer los parámetros  $n$  y  $m$  con lo cuales es posible determinar el comportamiento eléctrico de un nanotubo utilizando la ecuación:

$$n - m = p \quad (1.23)$$

si al dividir  $p$  entre 3 resulta un entero se trata de un nanotubo metálico en caso contrario se tratará de un nanotubo semiconductor, de acuerdo a esta consideración de índole geométrica la tercera parte de los nanotubos serán metálicos y dos tercios serán semiconductores, el caso de los nanotubos sillón en el cual  $p = 0$ , presentan comportamiento metálico, los nanotubos zig-zag pueden ser metálicos o semiconductores y los nanotubos quirales pueden ser semiconductores o metálicos.

### 1.5.2. Nanotubos de carbono unipared y multipared.

Los nanotubos de carbono unipared (SWCNT) se pueden considerar como hojas largas de grafito enrolladas donde las puntas concentran los defectos estructurales formados por pentágonos con propiedades químicas y físicas diferentes de las de la pared del mismo, siendo las puntas mucho más reactivas que la pared debido precisamente a los defectos presentes. Los nanotubos de carbono multipared (MWCNTs) se pueden considerar como una colección de nanotubos unipared concéntricos con diferentes diámetros, la longitud y diámetro de estas estructuras difiere mucho de los SWCNTs y por consiguiente sus propiedades también. Normalmente es en los MWCNTs donde se observa mayor cantidad de defectos como los que se observan en la Figura 1.13.<sup>76</sup>



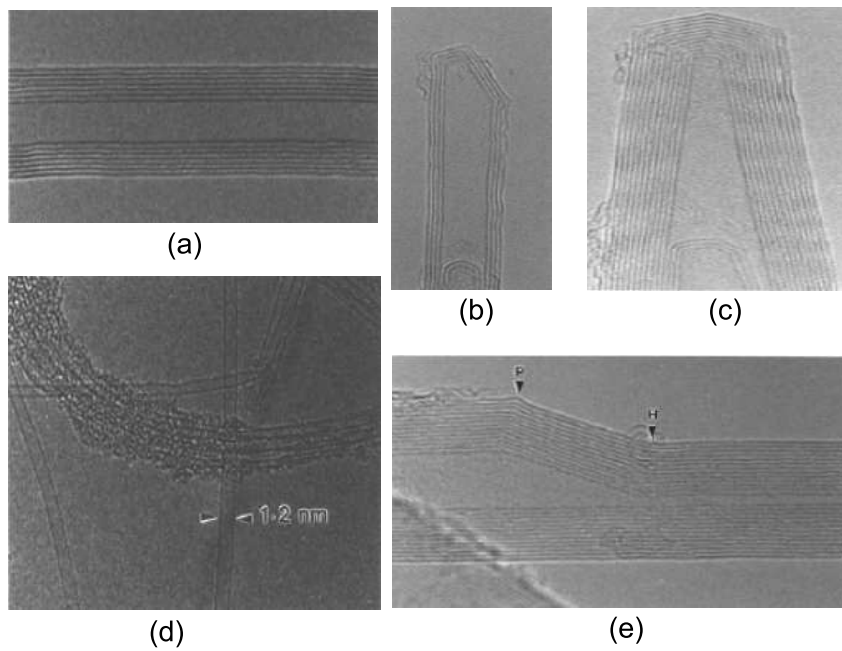
**Figura 1.12.** Hoja de grafito con 3 diferentes nanotubos presentando el ángulo quiral  $\theta$  y el vector quiral  $\vec{R}$ , (a) nanotubo sillón, (3,3),  $\theta = 30^\circ$ , (b) nanotubo zig-zag, (4,0),  $\theta = 0^\circ$ , (c) nanotubo quiral, (3,2),  $\theta = 23.41^\circ$ .

Los CNTs pueden tomar formas cilíndricas coaxiales curvadas, cilíndricas coaxiales poligonizadas u hojas de grafito enrolladas como se muestra en la Figura 1.14.<sup>77</sup> Un punto interesante en los MWCNTs es que la separación entre cada nanotubo es de 0.34 nm, como se observa en la fotografía de TEM de alta resolución que se presenta en la Figura 1.15, en la cual además de apreciarse la distancia interplanar, se puede apreciar el diámetro externo (10 nm) y el diámetro interno (4 nm), así como un total de 9 nanotubos concéntricos muy ordenados. Las distancias entre nanotubos varían en el rango de 0.344 nm<sup>78,79</sup> y 0.36 nm<sup>80,81</sup> equivalentes a carbones grafitizados y desordenados, respectivamente.

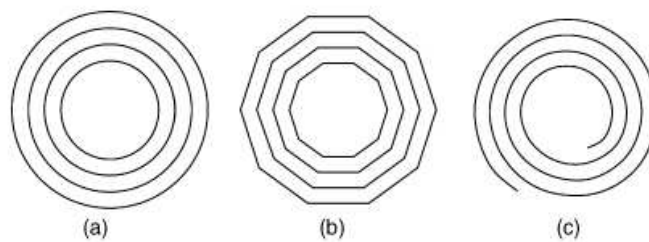
### 1.5.3. Propiedades de los nanotubos de carbono.

Las propiedades electrónicas, moleculares y estructurales de los nanotubos de carbono están determinadas principalmente por su estructura unidimensional. Enseguida se presenta un breve resumen de las principales propiedades de los CNTs.

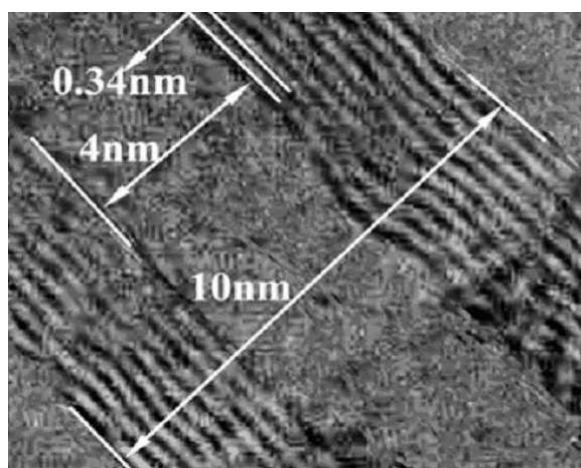
**Reactividad química.** La reactividad química de los CNTs se compara con la del grafito, mejorada como resultado directo de la curvatura de la superficie. La reactividad



**Figura 1.13.** Diferentes estructuras de CNTs: (a) sección transversal de un nanotubo de carbono multipared en el cual se pueden observar los diferentes nanotubos ordenados concéntricamente, (b) terminación no simétrica (MWCNT), (c) terminación simétrica (MWCNT), (d) SWCNT con diámetro externo de 1.2 nm y un grupo de SWCNTs recubiertos con carbono amorfo, (e) MWCNT con dos tipos de defectos, en el punto *P* se encuentra un pentágono y en el punto *H* un heptágono.



**Figura 1.14.** Varios modelos de nanotubos de carbón tomando en cuenta mediciones experimentales, (a) coaxial cilíndricamente curvo, (b) coaxial poligonizado, (c) hoja de grafito enrollada.



**Figura 1.15.** Fotografía de HRTEM de un MWCNT de 10 nm de diámetro externo, diámetro interno de 4 nm y distancia entre planos de 0.34 nm (Ahwahnee Technology Inc.).

se relaciona directamente con el desequilibrio de los orbitales  $\pi$  causado por la misma curvatura. Se debe distinguir entre la pared de los tubos y los extremos de los mismos, en donde en un caso la reactividad es debida a la curvatura y en otro a la abundancia de defectos estructurales. Se espera que un nanotubo de diámetro y longitud pequeños tenga una mayor reactividad.

**Conductividad eléctrica.** Dependiendo del vector y del ángulo quirales, los CNTs de diámetro pequeño son o bien semiconductores o metálicos. Las diferencias en las propiedades de conducción son causadas por la estructura molecular de los CNTs, lo cual resulta en estructuras de bandas diferentes y por lo tanto brechas entre bandas diferentes. Las diferencias en conductividad se pueden deducir fácilmente de las propiedades del grafito. Como ya se mencionó anteriormente un nanotubo es metálico cuando los parámetros  $n$  y  $m$  son iguales o bien  $n-m=3i$  donde  $i$  es un entero. La resistencia a la conducción está determinada por la mecánica cuántica y es independiente de la longitud del nanotubo.<sup>82</sup>

**Actividad óptica.** Estudios teóricos han revelado que la actividad óptica de los nanotubos quirales desaparece si el diámetro de los nanotubos aumenta demasiado (20 nm),<sup>83</sup> por lo tanto es de esperarse que otras propiedades físicas también se vean influenciadas.

**Resistencia mecánica.** Los CNTs tienen un módulo de Young muy grande en la dirección axial, el CNT en conjunto es muy flexible debido a su gran longitud, por lo tanto estos materiales son potencialmente convenientes para aplicaciones en materiales compósitos que necesitan propiedades anisotrópicas.



Las propiedades mencionadas anteriormente se complementan con las comparaciones de las propiedades de los SWCNTs presentadas en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1.** Propiedades de los nanotubos de carbono unipared.

Propiedad	Nanotubos de carbono unipared	Comparación
Diámetro (nm)	0.6 - 1.8	La litografía de haz electrónico puede hacer líneas de 50 nm de ancho
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.33-1.40	La densidad del aluminio es 2.7 g/cm <sup>3</sup>
Resistencia a la tracción (Pa)	$45 \times 10^9$	Las aleaciones de acero de alta resistencia se rompen a alrededor de $2 \times 10^9$
Elasticidad	Pueden doblarse a grandes ángulos y vuelven a su estado normal sin daño	Los metales y las fibras de carbono se fracturan a las mismas tensiones
Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> )	$1 \times 10^9$	Los alambres de cobre se funden a $1 \times 10^6$ A/cm <sup>2</sup>
Emisión de campo	Pueden activar fósforos con 1-3 volts si los electrodos están espaciados 1 micra	Las puntas de molibdeno requieren campos de 50-100 V/m y tienen tiempos de vida limitados
Conductividad térmica a 25°C (W/mK)	6,000	El diamante casi puro transmite 3,320 W/mK
Estabilidad térmica (°C)	2,800 en vacío y 750 en aire	Los alambres metálicos en microchips se funden entre 600-1000°C

#### 1.5.4. Purificación de nanotubos de carbono.

Un gran problema con la utilización de los nanotubos en diferentes campos es la síntesis en gran escala y la purificación de los mismos. Normalmente los CNTs recién

elaborados presentan una gran cantidad de impurezas como son: grafito en forma de carbono amorfo, catalizadores metálicos, fullerenos, etc. Estas impurezas interfieren con la mayor parte de las propiedades deseadas de los CNTs. En la investigación básica, con objetivo de conocer sus propiedades es necesario trabajar con CNTs tan puros como sea posible. Otras aplicaciones en cambio, pueden beneficiarse de la presencia de impurezas. Las técnicas de purificación se han dividido en dos categorías: las técnicas selectivas de estructura y las selectivas de tamaño. La primera separa a los SWCNTs de las impurezas y la segunda proporciona una distribución de tamaño o diámetro más homogénea. Las técnicas que se discutirán son la oxidación y tratamiento ácido ya que fueron las que se utilizaron en esta tesis.

### Oxidación.

El tratamiento oxidativo de los CNTs es una buena forma para remover impurezas que contienen carbón,<sup>84-89</sup> o para eliminar los catalizadores metálicos.<sup>84, 87, 88, 90-94</sup> Las principales desventajas de la oxidación es que no solo las impurezas son oxidadas, sino también los CNTs. En conjunto, la eficiencia y el rendimiento de los procedimientos de oxidación dependen del contenido metálico, tiempo de oxidación, agente oxidante y temperatura. El hecho de que el metal actúe como catalizador de los procesos de oxidación obliga a tomar en cuenta el contenido de metal. Por encima de 600°C en aire los SWCNTs se oxidan incluso sin catalizadores.

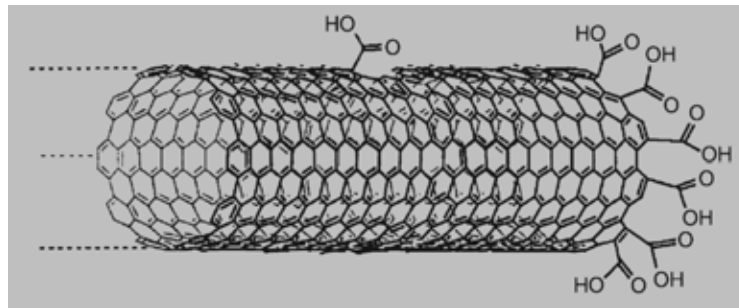
### Tratamiento ácido.

La oxidación química en vía húmeda de los CNTs ha demostrado ser más eficiente para la purificación y modificación de los CNTs. Desde que Tsang y colaboradores<sup>95</sup> reportaron la oxidación en fase líquida de los CNTs en HNO<sub>3</sub>, varios oxidantes han demostrado reaccionar con los CNTs. Los ácidos que contienen oxígeno como el HNO<sub>3</sub>,<sup>96-98</sup> HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,<sup>99</sup> HClO<sub>4</sub>,<sup>100</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,<sup>101,102</sup> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + KMnO<sub>4</sub><sup>103</sup> han sido los principales oxidantes reportados.

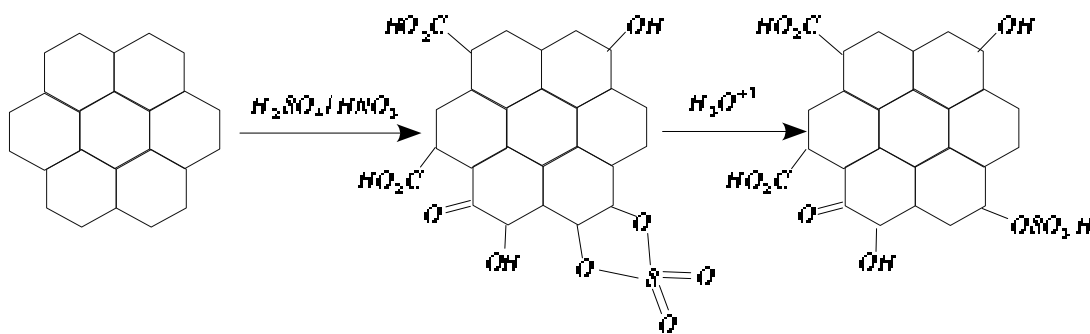
Las reacciones de oxidación con ácidos generalmente producen grupos funcionales como -COOH, -OH, -C=O en los extremos abiertos o en los defectos de la estructura de los CNTs (Figura 1.16). Otros grupos se introducen debido a reacciones colaterales, por ejemplo se pueden introducir pequeñas cantidades de grupos que contienen azufre cuando se utiliza la combinación H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> como se muestra en la Figura 1.17.<sup>99</sup> En nuestro grupo se han llevado a cabo funcionalizaciones y estudios de FTIR que confirman estos resultados.<sup>104</sup>

El grado de oxidación depende del oxidante y de las condiciones de la reacción. Los SWCNTs y los MWCNTs se comportan diferente. Como los SWCNTs se agrupan, la oxidación se lleva a cabo en los extremos de los CNTs y en la pared de los CNTs externos del grupo.<sup>97</sup> En los MWCNTs la oxidación empieza también en los extremos o en los puntos donde existen defectos y avanza de la paredes externas de grafito hacia el interior del CNT





**Figura 1.16.** Grupos funcionales adheridos a las paredes y extremo abierto de un SWCNT



**Figura 1.17.** Formación de grupos funcionales que contienen azufre por la oxidación en  $H_2SO_4$ - $HNO_3$ .

produciendo una remoción sucesiva de los cilindros de grafito con lo cual se obtienen CNTs más delgados.<sup>76,105,106</sup> Debido a la alta reactividad asociada con los extremos abiertos de los CNTs oxidados, siempre presentan un diámetro interno más grande cerca al extremo abierto.<sup>107,108</sup> Se han utilizado un gran número de técnicas como FTIR, UV/vis/NIR, Raman,<sup>109,110</sup> absorción de Rayos X de estructura fina,<sup>111</sup> microscopía electrónica (SEM, TEM),<sup>112</sup> EDS, STM,<sup>113</sup> XPS<sup>99</sup> y XRD<sup>108</sup> para caracterizar los CNTs oxidados.

### 1.5.5. Estado del arte.

La literatura referente a este tema es abundante sobre todo en los últimos 5 años. Al igual que en otros campos del conocimiento, los CNTs han venido a provocar una revolución debido a que son muy sensibles a una gran variedad de gases, cambiando su respuesta eléctrica y su fuerza electromotriz térmica después de la adsorción de  $N_2$  o  $He$ .<sup>114</sup> Esto fue el punto de partida del trabajo de los CNTs como sensores de gases. Además de las aplicaciones de sensado de gases que serán discutidas con más detalle en la sección 1.5.6 y 1.5.7, los CNTs se han utilizado para otros tipos de sensado como los que se describen a continuación.

### Sensores de líquidos.

Se pueden utilizar como sensores de líquidos al registrarse cambios de frecuencia en los espectros Raman después de la inmersión de los SWCNTs en varios líquidos. La magnitud del cambio de frecuencia depende de la tensión superficial del líquido en particular lo cual se puede usar para la determinación de su composición química.<sup>115,116</sup>

### Sensores electroquímicos.

Se han reportado algunos trabajos de sensores electroquímicos con MWCNTs individuales,<sup>117</sup> nanotubos de 80 a 120 nm en diámetro y 15 a 20  $\mu\text{m}$  de largo se unieron a una punta de platino con resina epoxy, las paredes de los nanotubos fueron aisladas con polifenol y se obtuvieron voltammogramas cíclicos a diferentes profundidades de inmersión de electrodos en soluciones electrolíticas. Los nanotubos se han utilizado como electrodos,<sup>118</sup> utilizando proteínas redox inmovilizadas en la superficie y dentro de los CNTs y se han obtenido voltammogramas cíclicos reproducibles. También se ha llevado a cabo la inmovilización de DNA tratado con  $\text{I}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  y otras proteínas en CNTs.<sup>119</sup>

Se desarrolló un sensor electroquímico basado en MWCNTs para la determinación del monóxido de carbono, se investigó la activación catalítica de un electrodo de Pt recubierto con MWCNTs en diferentes soluciones electrolíticas por voltametría cíclica y el resultado fue que el electrodo presentó fuerte efecto catalítico hacia la oxidación electroquímica del CO reduciendo el sobrepotencial y aumentando la corriente de oxidación.<sup>120</sup>

### Biosensores.

La posibilidad de unión de porfirinas de metal a los nanotubos permite la fabricación de biosensores para estudiar diferentes biomoléculas. Se piensa que los CNTs se pueden utilizar para la determinación de glucosa y colesterol y su uso puede llevar a un cambio básico en el análisis de sangre, de forma tal que una gota de sangre pueda servir para llevar a cabo un recuento de la sangre en muy poco tiempo. Balavoine y colaboradores<sup>121</sup> obtuvieron capas helicoidales de moléculas de proteínas sobre superficies de CNTs. Se han utilizado MWCNTs como matriz fijadora para el desarrollo de un biosensor amperométrico, la apertura y funcionalización de los nanotubos permitió la fijación de enzimas mientras que el sustrato de Pt empleado funcionó como plataforma de transducción.<sup>49</sup>

Específicamente en lo que es la aplicación de los CNTs al sensado de gases, existe una amplia variedad de estudios que se pueden dividir básicamente en dos categorías, los que utilizan nanotubos de carbono unipared y los que utilizan nanotubos de carbono multipared, a continuación se presentan los estudios que utilizan SWCNTs.

### 1.5.6. SWCNTs en el sensado de gases.

La mayor parte de estudios se han enfocado en un principio al estudio de los SWCNTs como sensores, probablemente porque tienen un área superficial máxima por unidad de masa y se dispone de toda el área de los nanotubos cuando están abiertos en los extremos.

La variedad de gases que se han tratado de sensar con SWCNTs en los últimos años es muy grande, se puede resumir en los siguientes trabajos: metano,<sup>22,23</sup> O<sub>2</sub>,<sup>24,25</sup> H<sub>2</sub>,<sup>26</sup> metanol, etanol, 2-propanol, 1-butanol, butanol terciario, 1-pentanol, 1-octanol,<sup>27</sup> O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>,<sup>28</sup> H<sub>2</sub>O,<sup>29,30</sup> N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>,<sup>31,32</sup> Xe, CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>,<sup>33-35</sup> benceno, hexano, heptano, tolueno, tricloroetano, cloroformo, isopropanol, etanol y 10 solventes,<sup>36</sup> hexano, tolueno, éter, cloroformo, diclorometano, acetona, acetonitrilo, metanol, agua.<sup>37</sup>

Se ha encontrado que en el proceso de adsorción puede haber descomposición del gas,<sup>24</sup> preferencia por la estructura zig-zag vs. sillón,<sup>38</sup> sensibilidad a la presencia de heteroátomos.<sup>24</sup> Tratándose de un grupo SWCNTs se ha encontrado que las ranuras externas son la preferidas para la adsorción de He,<sup>39</sup> para el caso del N<sub>2</sub> son atractivas la superficie interna y externa siendo preferida la superficie interna.<sup>40</sup>

También se han hecho estudios teóricos diversos como: cálculos funcionales de densidad,<sup>38</sup> primeros principios,<sup>30,40,41</sup> cálculos de estados cuánticos.<sup>39</sup> Dentro de las predicciones de estos estudios se encontró que la adsorción del agua es un proceso de fisiorción con el hidrógeno del agua formando un enlace débil con un átomo de carbono y con una transferencia de  $0.03e^-$  del agua hacia el CNT reduciendo la conducción en el CNT por agotamiento de los huecos conductores.<sup>30</sup> También se llevó a cabo un estudio para obtener la posición de equilibrio, energía de adsorción, transferencia de carga y estructura de bandas de un SWCNT al estar en contacto con varios gases.<sup>41</sup>

En el 80% de los casos el principio de sensado utilizado fue el de un resistor, sin embargo también se ha utilizado el principio de la capacitancia y se han obtenido resultados que siguen muy bien las fluctuaciones de concentraciones del gas en cuestión.<sup>36</sup>

De los métodos para mejorar las propiedades de sensado se ha descubierto que es posible activar los SWCNTs por medio de horneados en aire a 600-1000°C con el propósito de reducir la cantidad de grupos funcionales adheridos en las paredes de los SWCNT, estos grupos bloquean la adsorción causando una cinética de sensado lenta.<sup>42</sup> Otras técnicas ensayadas son: mezclas con polipirrol,<sup>43</sup> funcionalizaciones con PABS (poli-(m-aminobenceno ácido sulfónico))<sup>44</sup> o bien apertura mecánica de las puntas de los CNTs.<sup>45</sup>

A continuación se presenta una revisión bibliográfica sobre MWCNTs en el sensado de gases.

### 1.5.7. MWCNTs en el sensado de gases.

Los estudios de sensado de gases con MWCNTs son pocos. Probablemente algunas de las razones por las que no se han utilizado ampliamente es que el área superficial

por unidad de masa es menor que en los SWCNTs. En general tienen un mayor carácter metálico, curvaturas menores y por consiguiente menor reactividad. Su ventaja principal es que son más baratos y debido a que presentan mayores defectos estructurales son más solubles que los SWCNTs.

Los gases sensados con MWCNTs son  $\text{NH}_3$ ,<sup>46-50</sup>  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , etanol,<sup>47</sup>  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,<sup>46,51</sup> acetona, etanol, gasolina, cloroformo, piridina,<sup>52</sup> diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono.<sup>50</sup> Las técnicas y objetivos de cada estudio han sido muy diferentes por lo tanto es difícil agruparlos en categorías. Uno de los gases más sensados ha sido el  $\text{NH}_3$  y los resultados de los diferentes estudios concuerdan entre sí, existe una gran afinidad MWCNT- $\text{NH}_3$  al punto de que la desorción de este gas es un verdadero problema y se utilizan técnicas variadas, como altos flujos de  $\text{N}_2$ , calentamiento, vacío, luz ultravioleta.<sup>46,48,49,51</sup> Para el caso de otros gases como el  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  en general se observaron respuestas en el orden de los segundos, reversibles y lineales.<sup>46,47,51</sup>

La configuración utilizada en la mayoría de los estudios es la de resistor, sólo en un caso se utilizó la configuración de capacitor<sup>46</sup> y se observó que la impedancia aumentaba en presencia de humedad,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ .

Al igual que en los SWCNTs la presencia de heteroátomos ayuda a las propiedades de sensado Villalpando-Páez y colaboradores usando cálculos teóricos demostraron que las regiones tipo piridina sobre la superficie de los nanotubos se unen fuertemente a gases como amoníaco, acetona, etanol, gasolina, cloroformo y piridina.<sup>52</sup> Por otro lado, al mezclar los MWCNTs con el polímero 3-metiltiofeno se obtiene un sensor específico para clorometanos (diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono). El cambio en la resistencia eléctrica es proporcional a la concentración del adsorbato y es un sensor que **no** responde a cetonas, aldehídos y alcoholes.<sup>50</sup>

Hasta este punto se ha presentado una revisión bibliográfica de los dos materiales tema de esta tesis por separado, enseguida se presenta una breve revisión de composites de óxidos metálicos con CNTs.

## 1.6. Óxidos metálicos-CNTs.

### 1.6.1. Estado del arte.

Uno de los primeros trabajos sobre composites de CNT con óxidos metálicos fue elaborado por Flahaut y colaboradores.<sup>122</sup> Su trabajo principal fueron estudios de nanoestructura, propiedades eléctricas y propiedades mecánicas de varios composites de CNT-Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CNT-Co-MgO, CNT-Fe/Co-Mg $\text{Al}_2\text{O}_4$  y demostraron que los CNTs son capaces de conferir conductividad eléctrica a los composites de matriz cerámica, los cuales retienen algunas propiedades mecánicas de los óxidos metálicos. Seeger y colaboradores<sup>123</sup> elaboraron un composite en el cual recubrieron CNTs con  $\text{SiO}_x$  por medio de un método coloidal a temperatura ambiente y a alta temperatura, llevaron a cabo estudios de TEM y

espectroscopía de electrones y encontraron que el recubrimiento uniforme formado consiste en  $\text{SiO}_x$  subestequiométrico.

La combinación de SWCNTs oxidados con nanocristales de  $\text{TiO}_2$ , reporta la transferencia de carga de los CNTs hacia el  $\text{TiO}_2$ .<sup>124</sup> Vincent y colaboradores llevaron a cabo la primera inclusión de MWCNTs en una síntesis por Sol-Gel de  $\text{TiO}_2$ , hicieron estudios de XPS y TEM de su comportamiento con respecto a la temperatura y encontraron que a una temperatura de 400-500°C la estructura grafitica de los CNTs es destruida demostrando que la matriz de  $\text{TiO}_2$  tiene un efecto oxidativo sobre los CNTs.<sup>125</sup> Se ha reportado la inmovilización de  $\text{TiO}_2$  en su forma rutilo sobre MWCNTs en un solo paso por la técnica de Sol-Gel y se observaron tres distintas morfologías de materiales híbridos  $\text{TiO}_2$ -CNT<sup>126</sup> dependiendo de la temperatura de elaboración. Sun y colaboradores recubrieron MWCNTs con titanía y alúmina por medio de un método de heterocoagulación utilizando polietilenimina para impartir carga positiva a la superficie de los CNTs mientras que el dodecil sulfato de sodio (SDS) fue efectivo para producir carga negativa.<sup>127</sup> La carga positiva ayuda al crecimiento de óxidos uniformes.

En uno de los pocos estudios utilizando SWCNTs, Sun y colaboradores prepararon un nanocomposito por la técnica de Sol-Gel a partir de  $\text{TiCl}_4$  previa dispersión de los SWCNTs en polietilimina (PEI) de un peso molecular  $\approx 25,000.00$  y resultó que cuando se utilizaba PEI se obtenía un recubrimiento más uniforme a diferencia de los clusters que se formaban sobre los CNTs sin PEI.<sup>128</sup> Jitianu y colaboradores recubrieron MWCNTs con  $\text{TiO}_2$  en su forma anatasa por un método de Sol-Gel utilizando alkóxidos como etóxido de  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ , e isopropóxido de  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$  y  $\text{TiOSO}_4$  por hidrólisis térmica, produciéndose diferentes morfologías: una película continua con el  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ , nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con el  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$  y una película compacta y muy cristalina con el  $\text{TiOSO}_4$ .<sup>129</sup>

En el siguiente capítulo se describen las técnicas de elaboración de los materiales, de elaboración de películas, así como los métodos de caracterización.

# Capítulo 2

## Experimentación.

### 2.1. Técnicas de elaboración.

EN el grupo de Materiales Solares del Centro de Investigación en Energía se han venido desarrollando desde hace  $\approx 10$  años diferentes técnicas para el desarrollo de películas de materiales semiconductores para distintos fines como: celdas solares, dispositivos electrocrómicos, filtros solares, sensores de gases, etc.. Dentro de las técnicas que se han venido utilizando figuran: el depósito químico, Sol-Gel, autoensamble, rocío pirolítico, depósito electroquímico, etc.

Se cuenta con una gran experiencia en la elaboración de óxidos metálicos como el NiO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, etc., y una de las técnicas más utilizadas para la elaboración de estos óxidos metálicos es la de Sol-Gel de la cual se presenta a continuación una breve explicación.

#### 2.1.1. Técnica de Sol-Gel.

La síntesis convencional de materiales cerámicos involucra la reacción directa de una mezcla de polvos. Para estas reacciones de estado sólido se necesitan altas temperaturas y tamaños pequeños de partículas para tener una gran movilidad de los reactivos y máxima superficie de contacto entre las partículas. Existen varias dificultades en estos procedimientos pues por la Termodinámica se sabe que se obtienen fases metaestables, el control de la morfología de las partículas sólidas es casi imposible, la estequiometría es difícil de reproducir por lo que es común la poca homogeneidad química y la formación de fases indeseables.

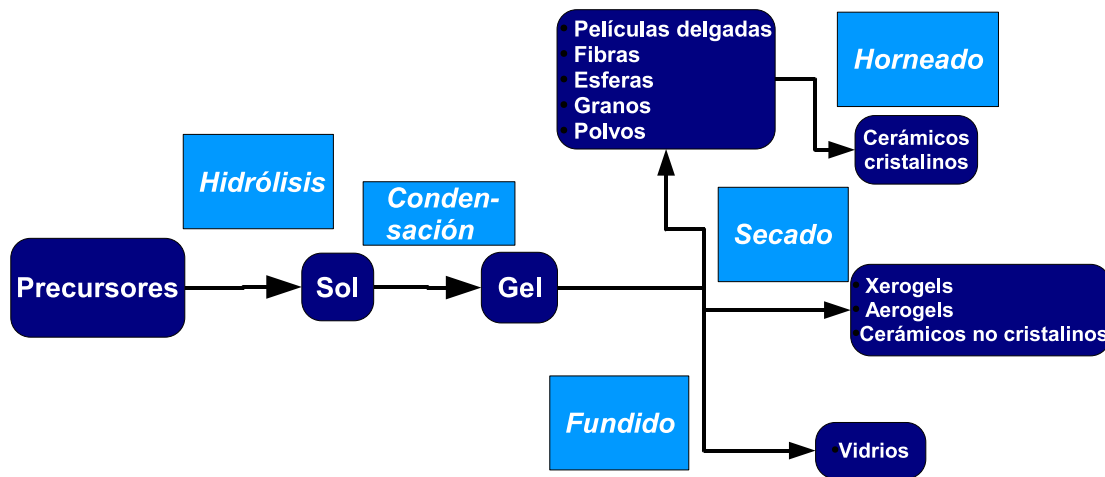
En el campo de elaboración de materiales cerámicos, la Química juega dos papeles muy importantes, por un lado provee métodos para la síntesis de nuevos cerámicos y por otro permite nuevos métodos de fabricación.<sup>130,131</sup> Entre los métodos químicos se encuentran la coprecipitación (formación de precipitados intermedios con estequiometría correcta), reacciones en sales fundidas (sales fundidas como solventes), técnicas hidrotérmicas, pirólisis

de polímeros (síntesis de un compuesto polimérico el cual es fabricado en una forma determinada y pirolizado en la cerámica), reacciones topoquímicas y de intercambio de iones, y especialmente la técnica de Sol-Gel.<sup>132-140</sup>

Comparado con los métodos convencionales de polvos, el proceso de Sol-Gel permite un mejor control de los precursores moleculares, permitiendo manipular los materiales, lo cual resulta en una alta pureza, alta homogeneidad, control morfológico y de tamaño de las partículas así como la oportunidad de preparar nuevos sólidos cristalinos y no cristalinos.

En general el procedimiento de Sol-Gel consiste de los siguientes pasos<sup>141</sup> (Figura 2.1 y Figura 2.2):

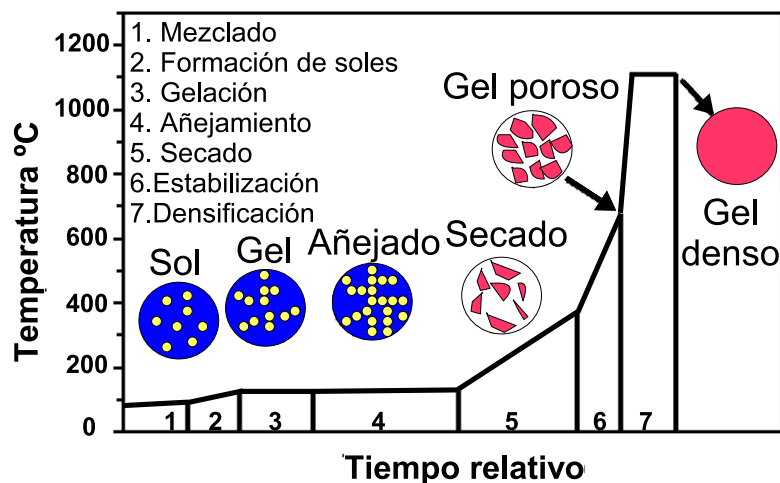
- ① Preparación de una solución homogénea, bien por disolución de un precursor orgánico de metal en un solvente orgánico, o por disolución de sales inorgánicas en agua.
- ② Conversión de la solución homogénea a un sol por el tratamiento con un reactivo adecuado (agua pura o agua con HCl, NaOH o NH<sub>4</sub>OH).
- ③ Envejecimiento, el sol cambia a un gel por autopolimerización.
- ④ Conversión del gel a la forma deseada (películas delgadas, fibras, esferas).
- ⑤ Conversión (sinterizado) del gel al material cerámico deseado mediante tratamientos térmicos a temperaturas alrededor de 500°C.



**Figura 2.1.** Procedimiento general de la síntesis Sol-Gel de materiales cerámicos.

El paso más importante en esta ruta es la formación de un polímero inorgánico por reacciones de hidrólisis, es decir, la transformación del precursor molecular a un sólido polimerizado. La hidrólisis forma el *sol* que es una formación de partículas coloidales





**Figura 2.2.** Proceso de crecimiento del coloide y obtención del material cerámico.

(partículas de diámetros de 1-100 nm)<sup>134</sup> y la condensación forma un *gel* que es una red porosa interconectada llena con fase líquida, a esta transformación se le llama la transición *Sol-Gel*.<sup>137</sup> Cuando se remueve el líquido de los poros bajo condiciones hipercríticas, la red no se colapsa y se forma un aerogel.<sup>142</sup> Cuando el líquido del poro se remueve por evaporación en condiciones normales, ocurre una contracción de los poros y se forma un xerogel.

El proceso de Sol-Gel se puede clasificar en dos diferentes rutas dependiendo de la naturaleza de los precursores:<sup>132</sup>

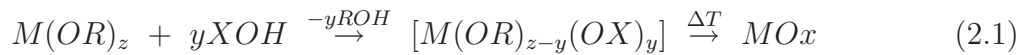
- ① El precursor es una solución acuosa de una sal inorgánica.
- ② El precursor es un compuesto orgánico-metálico.

La ruta inorgánica involucra la formación de especies condensadas de soluciones acuosas de sales inorgánicas ajustando el pH, incrementando la temperatura o cambiando el estado de oxidación. Este método tiene algunas desventajas debido a que la química acuosa de los iones metálicos de transición puede ser muy complicada debido a la formación de un gran número de especies oligoméricas, dependiendo del estado de oxidación, el pH o la concentración, los contraiones son capaces de coordinar el ión metálico produciendo un precursor molecular con diferente comportamiento químico en la hidrólisis y en la condensación, lo cual es casi imposible de predecir. Estos contraiones pueden influir en la morfología, la estructura y aún la composición química del sólido resultante; la remoción de los aniones del óxido metálico final es siempre un problema. La formación de un gel a partir de precursores inorgánicos es un proceso muy complicado<sup>132</sup> dependiente del pH, concentración, forma de mezclado, orden de mezclado de los reactivos, temperatura,



composición química de la solución acuosa y aún la geometría del recipiente de reacción es importante. Para evitar todos estos problemas se utilizan alkóxidos metálicos para la preparación de óxidos metálicos.<sup>143-146</sup> Normalmente se prefiere a los alkóxidos metálicos como precursores, porque son solubles en solventes orgánicos resultando en una gran homogeneidad, se pueden convertir fácilmente al óxido correspondiente y se tienen alkóxidos metálicos de casi cualquier metal.

El proceso de Sol-Gel con alkóxidos metálicos se basa en las reacciones de hidrólisis y condensación. Estas reacciones nucleofílicas se pueden describir como la sustitución de los ligandos alkoxi por especies hidroxiladas XOH como se presenta en la ecuación química 2.1,<sup>132</sup> donde  $X$  es un átomo de hidrógeno (hidrólisis),  $M$  es un átomo metálico (condensación), o incluso un ligando orgánico o inorgánico (acomplejamiento). Finalmente el tratamiento térmico del gel húmedo resulta en la formación del óxido metálico correspondiente. En este paso la red amorfa es secada primero y luego solidificada.



Los aspectos químicos juegan un papel importante en el estudio y control del proceso de Sol-Gel. La reactividad química de los alkóxidos metálicos en la hidrólisis y condensación depende principalmente de la electronegatividad del átomo metálico, su habilidad para incrementar el número de coordinación, el impedimento estérico del grupo alkoxi y la estructura molecular de los alkóxidos metálicos (monoméricos u oligoméricos). La cantidad de agua añadida en el paso de hidrólisis y la forma como se agrega determina si los alkóxidos se hidrolizan completamente o no y cuales especies oligoméricas intermedias se forman. Algunos parámetros adicionales son: la polaridad, el momento dipolar, la acidez del solvente,<sup>136</sup> por lo tanto aún existen varios parámetros de la reacción así como las reacciones simultáneas de hidrólisis y condensación lo que impide el control completo de la transformación Sol-Gel.

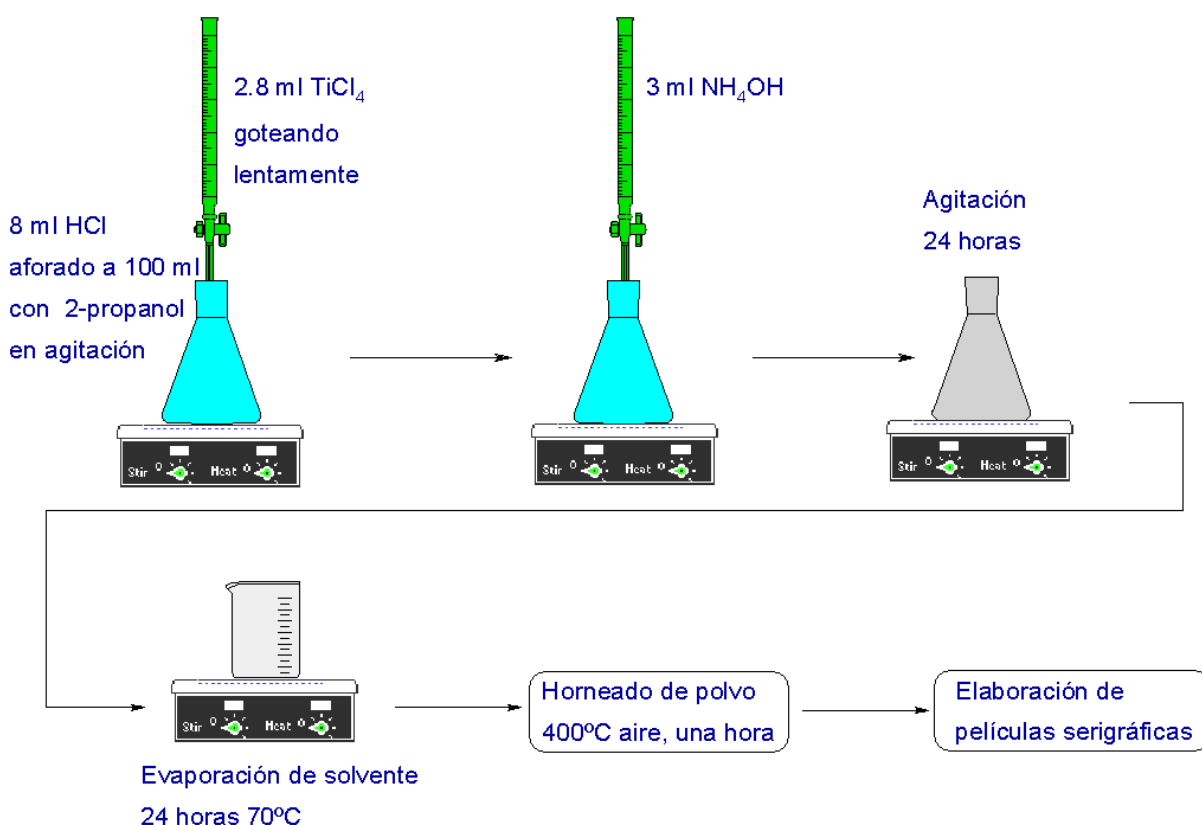
## 2.2. Síntesis de materiales.

La técnica elegida para la elaboración de materiales fue la de Sol-Gel en medio acuoso y en medio alcohólico, en vista de los resultados preliminares se optó por la síntesis vía alcohólica. En primer lugar se optimizó la técnica para la elaboración de  $TiO_2$  de tamaño nanométrico (10-30 nm) desarrollada en trabajos previos.<sup>147,148</sup> El tamaño nanométrico asegura la presencia de materiales con área superficial muy grande, lo cual es un requisito *indispensable* cuando se trata del sensado de gases. La técnica presentada en la siguiente sección es la técnica optimizada, posteriormente se pasó a la optimización de la técnica para la elaboración de los compositos  $TiO_2/CNTs$ , con CNTs sin funcionalizar y funcionalizados. Previo a esto se desarrolló más de una técnica para la funcionalización de los CNTs.

### 2.2.1. Procedimiento de elaboración del $\text{TiO}_2$ .

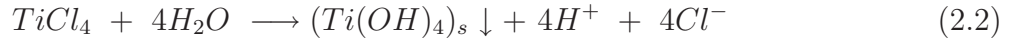
En esta tesis se utilizaron dos precursores de Ti, tetracloruro de Titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) (Merck 99 %) y tetraisopropóxido de Titanio ( $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})_4$ , Ti-Isopropox) (Sigma-Aldrich 97 %). En un principio la síntesis de  $\text{TiO}_2$  se ensayó en medio acuoso y en 2-propanol (Sigma-Aldrich 99 %), sin embargo en vista de que los resultados preliminares de sensado indicaron que la sensibilidad del  $\text{TiO}_2$  obtenido por vía acuosa era menor que la del obtenido de 2-propanol, se optó por utilizar el alcohol.

El procedimiento utilizando  $\text{TiCl}_4$  para obtener 2 g de  $\text{TiO}_2$  es el siguiente (Figura 2.3): se tomaron 8 ml de HCl (Merck 37.1 %) y se aforaron a 100 ml con 2-propanol, esto es para obtener una concentración 1 M de HCl. Se puso la mezcla anterior en agitación fuerte y se agregaron goteando 2.8 ml de  $\text{TiCl}_4$ , se dejó agitar la mezcla durante media hora y se agregaron 3 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Sigma-Aldrich, 28-30 %) con el fin de precipitar el coloide. La mezcla se dejó agitar durante 24 horas, se evaporó el solvente a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  durante 24 horas, se colectó el polvo obtenido y se horneó a  $400^\circ\text{C}$  en aire por una hora y se obtuvo  $\text{TiO}_2$  en forma de polvo para la elaboración de películas serigráficas.

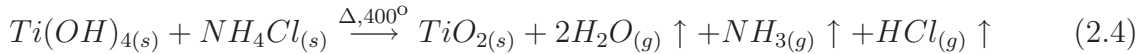


**Figura 2.3.** Esquema del procedimiento de la elaboración de  $\text{TiO}_2$  por Sol-Gel.

Las reacciones químicas que ocurren son las siguientes:



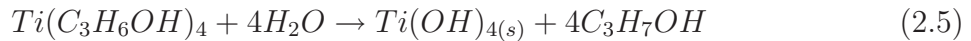
La eliminación del cloruro de amonio ( $NH_4Cl$ ) puede hacerse mediante lavados o bien térmicamente según la reacción 2.4:



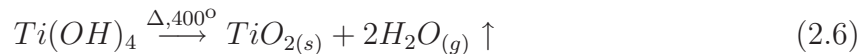
En estas reacciones es conveniente remarcar los siguientes puntos:

- ❖ La presencia de  $NH_4Cl$  en los productos de la reacción 2.3 se confirmó por su presencia en estudios de XRD.
- ❖ La cantidad de  $NH_4OH$  es suficiente para acelerar el crecimiento coloidal puesto que por observación visual se tenía la aparición de una pequeña cantidad de grumos blancos al agregar el  $NH_4OH$ .
- ❖ Se sugiere que el precipitado blanco obtenido en la reacción 2.3 es a causa de la aglomeración de nanopartículas alrededor de cristalitas de  $NH_4Cl$  porque al ponerlo en agua se formaban soluciones coloidales transparentes.

La técnica para elaborar  $TiO_2$  utilizando Ti-Isopropox es la misma que la utilizada para  $TiCl_4$ , con la diferencia que en vez de agregar  $TiCl_4$  se agregan 8 ml de Ti-Isopropox y la ecuación química simplificada sería:<sup>149</sup>



y la reacción de formación del  $TiO_2$  en el sinterizado es la siguiente:



en este proceso también se observa la formación de la sal amoniacal ( $NH_4Cl$ ) cuando se agrega  $NH_4OH$  y su posterior descomposición en el proceso de sinterizado.

### 2.2.2. Procedimiento de elaboración de los compositos $TiO_2$ -CNTs.

La elaboración de los compositos de  $TiO_2$ -Nanotubos de carbono se llevó a cabo con MWCNTs funcionalizados y sin funcionalizar, los compositos con CNTs sin funcionalizar se elaboraron con  $TiCl_4$  como precursor y los compositos con CNTs funcionalizados se elaboraron con Ti-Isopropox.

**Elaboración de los compositos con MWCNTs sin funcionalizar.**

Se prepararon compositos con concentraciones en peso de CNTs y volúmenes de  $\text{NH}_4\text{OH}$  diferentes:

- ① Composito A: 5 % CNTs, sin  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
- ② Composito B: 5 % CNTs + 3 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
- ③ Composito C: 5 % CNTs + 11 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
- ④ Composito D: 10 % CNTs + 11 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

El procedimiento para elaborar el composito A (Figura 2.4), fue el procedimiento base para elaborar todos los demás con pequeñas modificaciones, las cantidades de reactivos fueron calculadas para obtener 2 g de los compositos. El  $\text{NH}_4\text{OH}$  se agregó media hora después de agregar el precursor de titanio.

Se tomaron 8 ml de HCl concentrado y se aforaron a 100 ml con 2-propanol, a esta mezcla se agregaron en agitación 0.1 g de MWCNTs (Nanostructured & Amorphous Materials Inc., Diámetro externo: 3-10 nm, Non-Alligned, 80 % de pureza), en este punto se observó que los CNTs tienden a aglomerarse debido a su alta hidrofobicidad por lo tanto se procede a poner la mezcla en ultrasonido durante 30-40 min para dispersar los CNTs. Después la mezcla se puso en agitación fuerte y se gotearon 2.8 ml de  $\text{TiCl}_4$  concentrado y se dejó en agitación durante 24 horas. Posteriormente se evaporó el solvente a  $70^\circ\text{C}$  durante 24 horas y se colectaron los polvos los cuales se sometieron a un horneado a  $400^\circ\text{C}$  durante una hora en aire y se procedió a elaborar la película serigráfica.

**Elaboración de los compositos con MWCNTs funcionalizados.**

Estos compositos sólo se elaboraron en la concentración de 10 % en peso de MWCNTs. Aunque se ensayaron varias combinaciones de ácidos, solamente 2 tratamientos dieron resultados aceptables. Los compositos con CNTs funcionalizados se denominaron de la siguiente forma:

- ① Composito E: 10 % CNTs funcionalizados con  $\text{HNO}_3$  1 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.
- ② Composito F: 10 % CNTs funcionalizados con  $\text{HNO}_3$  2.5 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M y posteriormente HCl 3 M.

En la Figura 2.5 se presenta el esquema de la funcionalización ensayada para elaborar el composito E, donde las cantidades son calculadas para obtener 1 g del composito en cuestión. En la Figura 2.6 se presenta el esquema de la funcionalización ensayada para elaborar el composito F, igualmente las cantidades de reactivos están calculadas para obtener 1 g de composito.

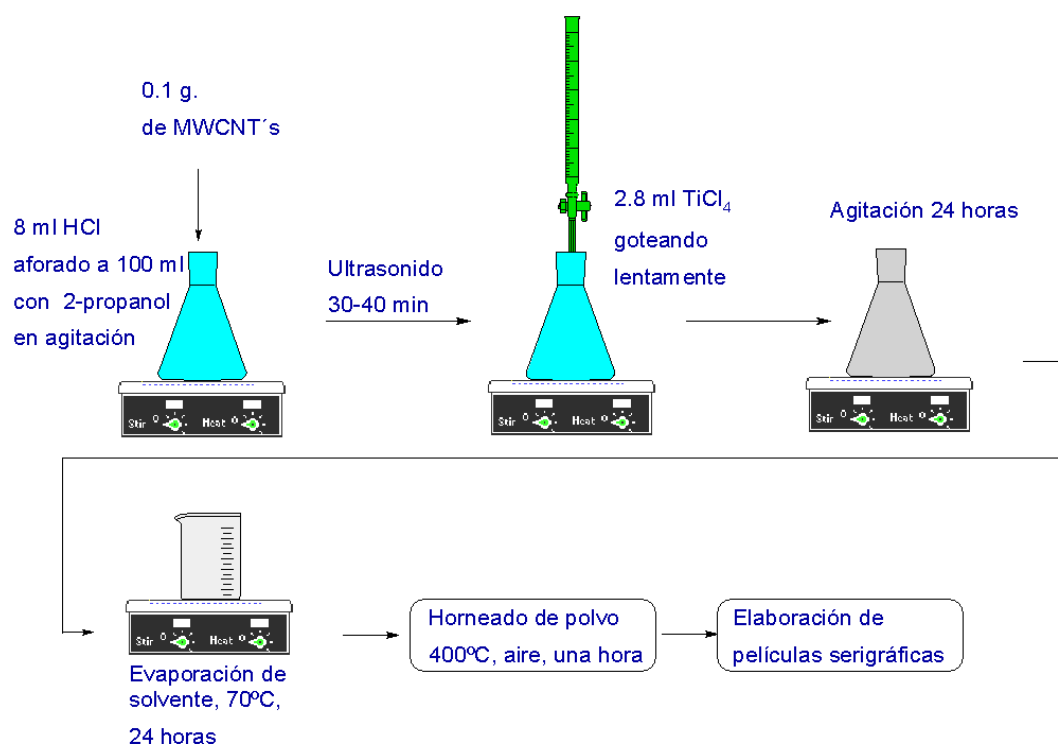


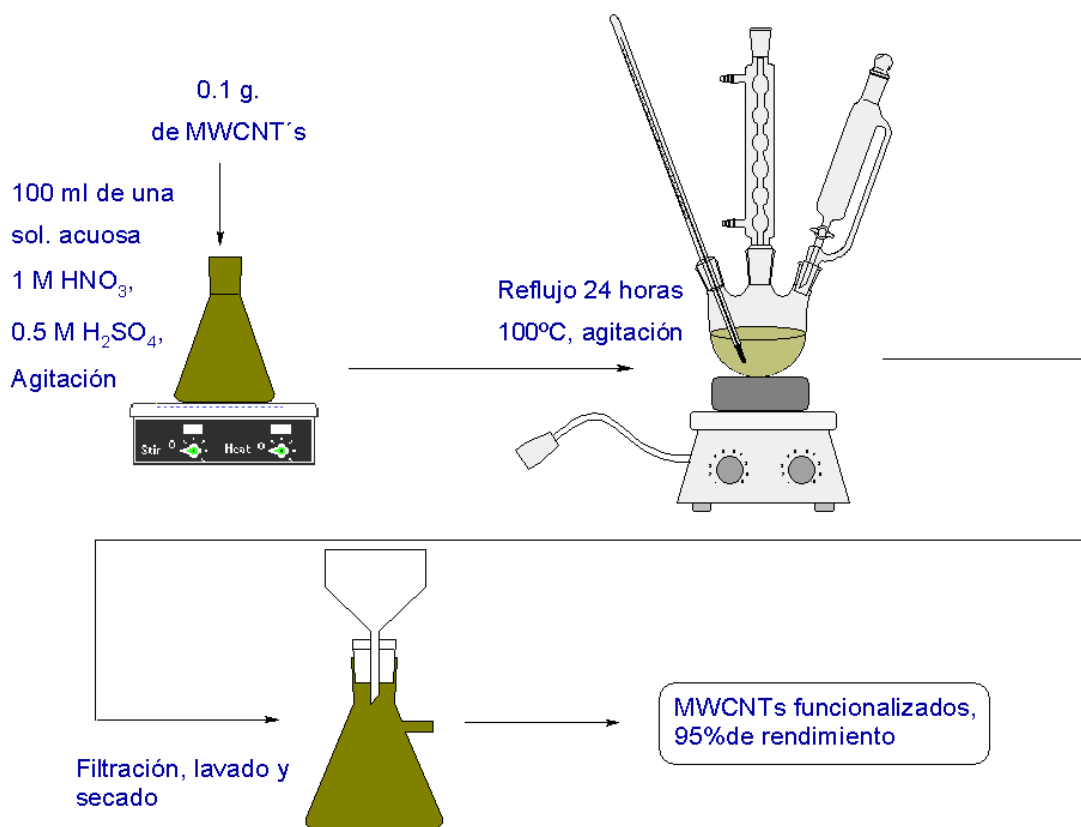
Figura 2.4. Procedimiento para elaborar el compuesto A.

En la Figura 2.7 se puede observar el esquema para elaborar los composites E y F. Como se puede observar en esta figura, a diferencia de la mayoría de las síntesis de Sol-Gel reportadas hasta el momento, en donde primero se hace reaccionar la síntesis de  $\text{TiO}_2$ , se deja avanzar un momento y posteriormente se agregan los CNTs, en esta síntesis se introducen primero los CNTs y después sobre los CNTs se lleva a cabo la síntesis de Sol-Gel de  $\text{TiO}_2$ . De esta forma los nanotubos sirven como sitios de nucleación para el crecimiento del óxido. Además existe un antecedente<sup>125</sup> de que esta técnica de síntesis produce materiales con un mejor mezclado y dispersión de CNTs. En estos composites no se utilizó  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

### 2.2.3. Elaboración de películas serigráficas.

Los polvos obtenidos se utilizaron para elaborar películas por el método de serigrafía (screen printing), utilizando propilenglicol y Tritón-X como surfactantes. Se elaboraron películas de  $\text{TiO}_2$ , CNTs y de composites  $\text{TiO}_2$ -CNT mediante el procedimiento siguiente:

- ① Se tomaron 0.5 g del polvo en cuestión y se molieron en un mortero.



**Figura 2.5.** Funcionalización de los CNTs utilizados para elaborar el composito E.

- ② Se agregaron volúmenes diferentes de Tritón-X y propilenglicol de acuerdo a la Tabla 2.1.
- ③ El tritón y el propilenglicol se agregaron poniendo primero una gota de tritón y enseguida 2 o 3 de propilenglicol, moliendo y mezclando perfectamente, enseguida otra gota de tritón y más gotas de propilenglicol y así sucesivamente, dividiendo la cantidad de propilenglicol entre las gotas de tritón.
- ④ Se procedió a elaborar películas serigráficas de 4 pasadas para obtener espesores de 3-4  $\mu$ , sobre substratos de vidrio (Portaobjetos Corning).
- ⑤ Se hornearon las películas a 400°C en aire durante una hora para eliminar el Tritón-X y el propilenglicol.

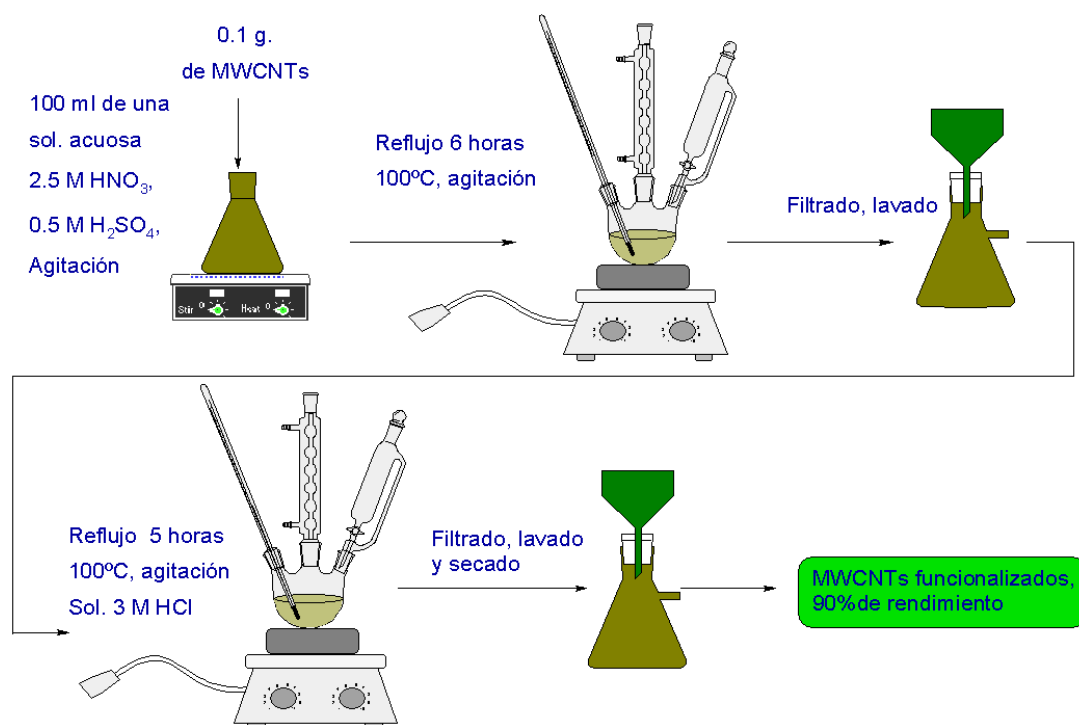


Figura 2.6. Funcionalización de los CNTs utilizados para elaborar el compuesto F.

Tabla 2.1. Volúmenes de Tritón-X y propilenglicol agregadas a los materiales para la elaboración de películas serigráficas.

Material	Tritón-X(gotas)	Propilenglicol(gotas)
TiO <sub>2</sub>	4	10-15
TiO <sub>2</sub> /CNTs	5-6	15-20
CNTs	6-8	20-30

## 2.3. Técnicas de caracterización

La principal técnica utilizada para la caracterización estructural fue difracción de rayos X (XRD), la cual proporciona información importante sobre la cristalinidad de la muestra, tamaño de grano, fase cristalina, defectos cristalinos, impurezas presentes, porcentaje de cada fase de un mismo material, estequiometría del material, composición química, etc.. En conjunto con XRD se hicieron estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) para conocer la microestructura de los materiales, tamaño de grano, distribución morfológica, homogeneidad de la película. También se llevó a cabo un breve estudio de microscopía de fuerza atómica (AFM). Finalmente se llevó a cabo la caracterización eléctrica la cual consistió en medir la variación de la resistencia de cuadro de las películas

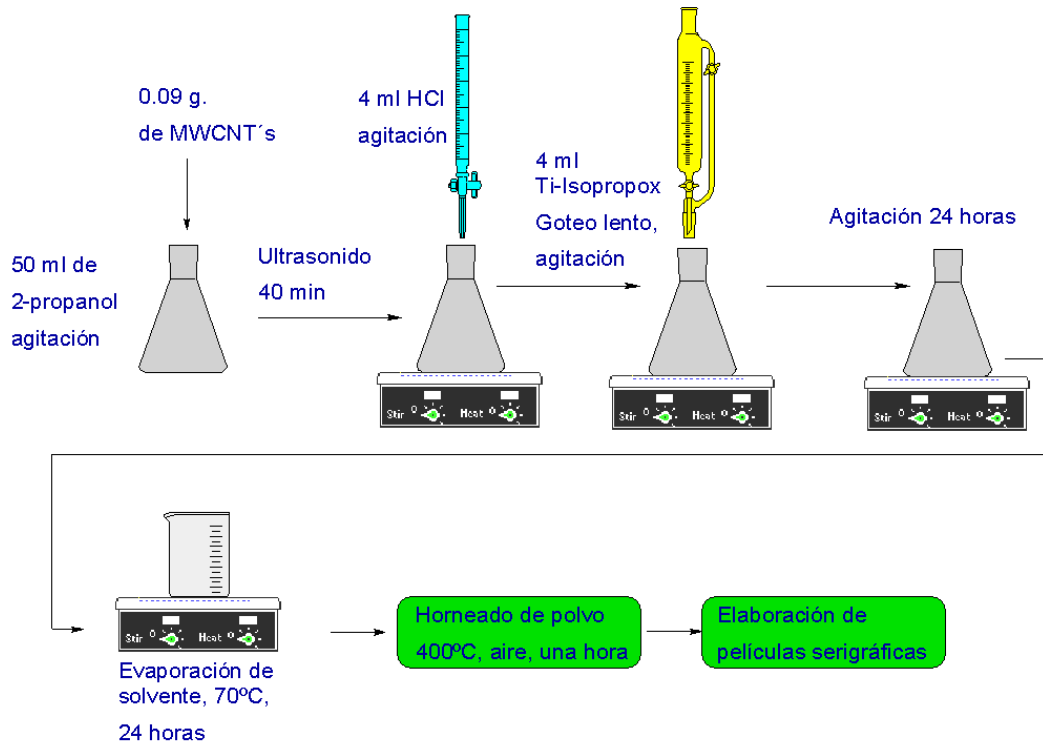


Figura 2.7. Procedimiento para elaborar los composites E y F.

en función de la adsorción o desorción de diferentes adsorbatos.

### 2.3.1. Caracterización estructural (XRD).

La caracterización estructural por difracción de rayos X se realizó en un equipo Rigaku Dmax 2200, con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ), se utilizó la configuración estándar para polvos (Bragg-Bentano) y el rango de estudio fue de 10 a 70 grados en el eje  $2\theta$ . El análisis de composición química, tamaño de grano, etc. se llevó a cabo en un software de análisis JADE-Midi, adjunto al equipo en el cual además se hizo el análisis del tamaño de grano de acuerdo a la ecuación de Debye-Scherrer:

$$Dm = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta_d)} \quad (2.7)$$

por medio de la cual se calcula el tamaño de grano de los cristales y en donde  $Dm$  es el diámetro de los granos de la muestra,  $K$  es una constante que normalmente se toma como 0.89-0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada, en este caso es  $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ,  $\beta$  es el ancho del pico a la mitad de la altura media de la difracción más alta en radianes y  $\theta_d$  es el ángulo donde ocurre esta difracción.





**Figura 2.8.** Fotografía del equipo de XRD Rigaku Dmax 2200PC del CIE-UNAM.

Como se observará más adelante se obtuvo más de una fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  y usando la relaciones de Zhang y Banfield<sup>150</sup>, se determinaron las fracciones en peso de las diferentes fases presentes en los compositos a partir de los difractogramas usando la ecuacion:

$$W_R = \frac{A_R}{0.884A_A + A_R} \quad (2.8)$$

cuando solo se encuentran presentes las fases anatasa y rutilo, y las ecuaciones:

$$W_A = \frac{k_A A_A}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \quad (2.9)$$

$$W_R = \frac{A_R}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \quad (2.10)$$

$$W_B = \frac{k_B A_B}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \quad (2.11)$$

cuando se encuentran presentes las tres fases del  $\text{TiO}_2$ , donde  $W_A$ ,  $W_R$  y  $W_B$  son fracciones en peso de la anatasa, rutilo y brookita respectivamente,  $A_A$  representa la difracción integrada del pico principal de la anatasa ( $2\theta = 25.22^\circ$ ),  $A_R$  es la intensidad integrada de la fase rutilo a  $2\theta = 27.30^\circ$ ,  $A_B$  es la intensidad integrada de la fase brookita a  $2\theta = 30.80^\circ$ ,  $k_A = 0.886$  y  $k_B = 2.721$ .

### 2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía de fuerza atómica (AFM).

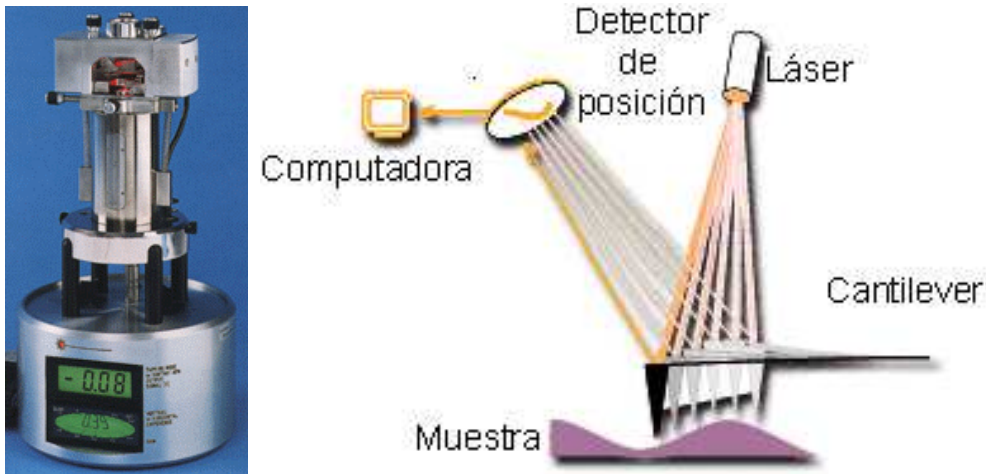
Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL 5300 (Figura 2.9) para tomar fotografías de los polvos obtenidos hasta una ampliación máxima de 15000X. El objetivo de este análisis microscópico es complementar y confirmar el análisis por XRD. Lo que se determina por XRD es el tamaño de cristal que muchas veces no corresponde al tamaño de partícula, ya que los cristales pueden coexistir con material amorfo, o bien pueden estar aglomerados en partículas secundarias.



Figura 2.9. Fotografía de un microscopio SEM Jeol 5300.

También se llevó a cabo un breve estudio utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM, Nanoscope IIIa, Digital Instruments) (Figura 2.10). Esta es una técnica microscópica que proporciona imágenes de estructuras del orden de los nanómetros, el AFM funciona arrastrando una punta semiconductor o cerámica unida a la punta de un cantilever. Conforme la punta es atraída o repelida por la superficie, el cantilever se dobla y la magnitud del doblamiento es registrada por un láser que se refleja en la punta del cantilever (Figura 2.10), posteriormente se grafica el doblamiento del cantilever contra la posición de la punta obteniéndose la resolución de las colinas y valles de la superficie. El AFM puede trabajar con la punta tocando la muestra (Contact mode) o la punta puede golpetear la muestra (Tapping mode).

La diferencia con el microscopio electrónico que proporciona principalmente imágenes en dos dimensiones es que el AFM produce imágenes tridimensionales. Las muestras analizadas en AFM no necesitan recibir tratamiento especial ni necesitan ser conductoras, mientras que el microscopio electrónico necesita aplicarse un vacío y las muestras deben ser conductoras. La mayoría de los AFM trabajan bien a temperatura ambiente o incluso con líquidos. La principal desventaja del AFM con respecto al microscopio electrónico es el tamaño de la imagen, el SEM puede mostrar un área de milímetros por lado y una



**Figura 2.10.** Microscopio de fuerza atómica (AFM) Nanoscope IIIa de Digital Instruments y su principio de operación.

profundidad también del orden de milímetros y el AFM sólo llega a una profundidad de unos micrómetros y áreas de 100 por 100 micrómetros.

### 2.3.3. Sistema de adquisición de datos.

Se desarrolló un sistema electrónico de adquisición de datos el cual se presenta en la Figura 2.11. Consiste principalmente en una fuente de voltaje directo con salidas de +12 V, -12 V y +5 V, la película a medir se presenta como *muestra*, tiene un banco de 6 resistencias diferentes, un amplificador programable PGA204, un convertidor analógico-digital TLC548 y todo el sistema se controla por medio de programa de computación escrito en lenguaje Pascal presentado en el Apéndice A.

El principio que se utiliza es muy sencillo y se basa principalmente en la ley de Ohm. La resistencia de cuadro de la película está definida como  $R_{\square}$  y se relaciona con el voltaje y corriente por la ecuación:

$$V_a = R_{\square} I \quad (2.12)$$

donde  $V_a$  es el voltaje antes de la película el cual es +12 V,  $I$  es la corriente que circula por todo el circuito. Después de la película se utiliza la ecuación:

$$V_d = R_{var} I \quad (2.13)$$

donde  $R_{var}$  es una de las resistencias que se encuentran después de la muestra, elegida adecuadamente y  $V_d$  es el voltaje después de la película el cual se puede medir, por lo tanto despejando  $I$  de la ecuación 2.13 y sustituyéndola en la ecuación 2.12 es posible calcular  $R_{\square}$  de la siguiente forma:

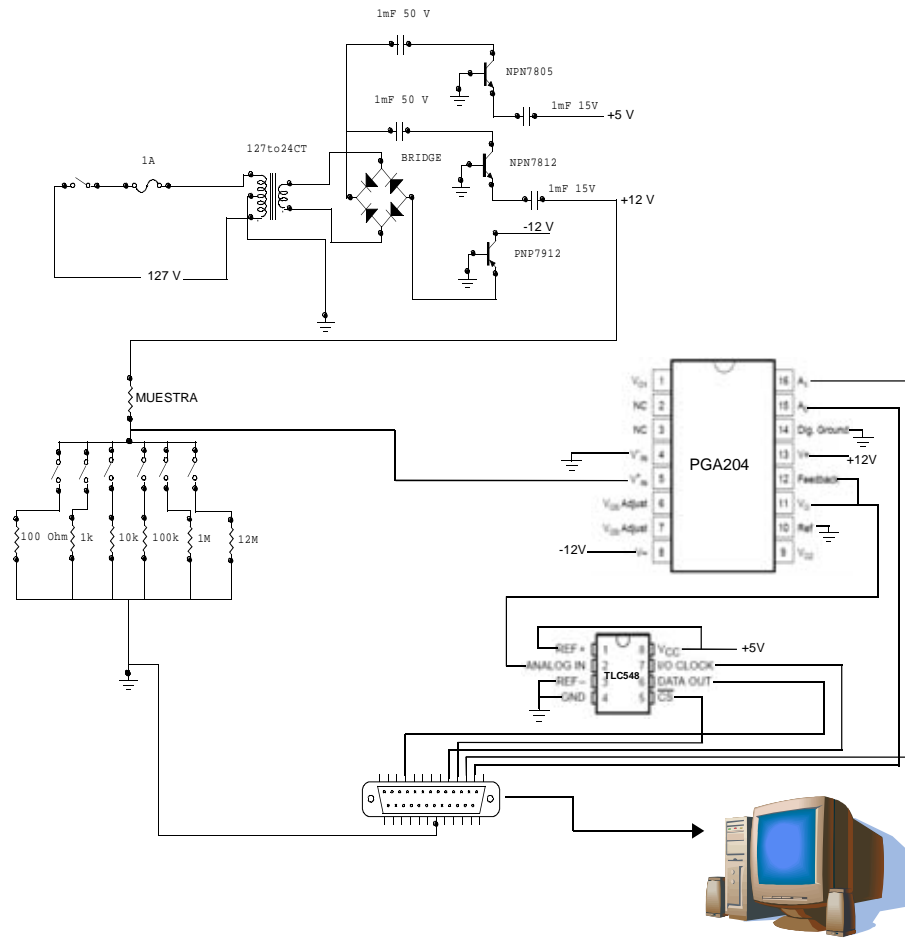
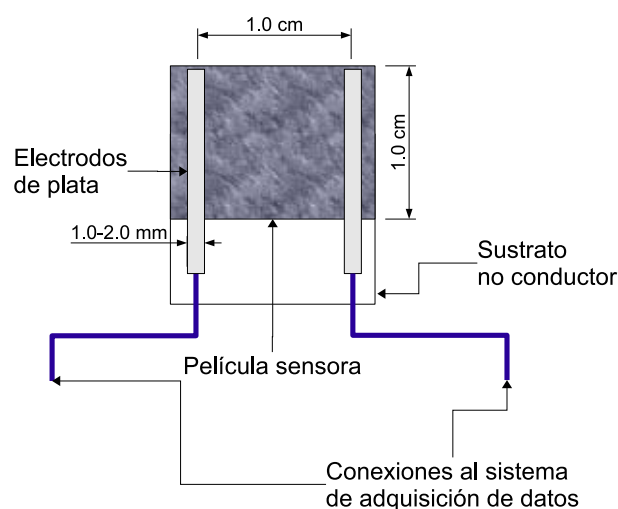


Figura 2.11. Diagrama del sistema electrónico de adquisición de datos para la caracterización eléctrica de los materiales en el sentido de gases.

$$R_{\square} = \frac{V_a R_{var}}{V_d} \quad (2.14)$$

Una vez medido  $V_d$  se envía hacia el amplificador programable PGA204 el cual se encarga de introducir el  $V_d$  en un rango de 0.02-4.9999 V al convertidor TLC548, el que lo convierte a una señal digital factible de ser leída por la computadora.

En la Figura 2.12 se presenta la configuración y dimensiones de la película y de los electrodos de plata pintados sobre la muestra para aplicar el voltaje  $V_a$  y extraer el voltaje  $V_d$ . Nótese la configuración de cuadro de  $1 \times 1$  cm.



**Figura 2.12.** Dimensiones de una película sensora con sus electrodos de plata y conexiones al sistema de adquisición de datos.

#### 2.3.4. Sistema de sensado de gases.

En la Figura 2.13 se presenta un diagrama del equipo experimental utilizado para medir el comportamiento de las películas ante la presencia de diferentes adsorbatos. Se utilizaron dos configuraciones para el sensado de gases, en la primera se utilizó el sistema presentado en la Figura 2.13 y el ensayo se hizo bombeando aire a un flujo de  $\approx 7$  L/min para obtener una línea base, posteriormente se hizo pasar  $N_2$  por un determinado tiempo a un flujo de 150 ml/min por un burbujeador que contenía el solvente en cuestión para arrastrar una cierta cantidad de adsorbato, se varió la concentración del solvente agregando agua en forma progresiva. El cálculo de la concentración de los adsorbatos en el flujo de gas se hizo en base a procedimientos descritos en el documento *Methods for estimating air emissions from chemical manufacturing facilities* elaborado por el *Research Triangle Institute* de los Estados Unidos<sup>151</sup> el cual se detalla en la siguiente sección, para desorber los gases se bombeó aire otra vez para recuperar la línea base. En una segunda configuración que se utilizó principalmente para adsorbatos no polares los cuales difícilmente se mezclan con el agua, se inyectaron microvolúmenes del adsorbato al matraz de ensayo y se dejó que el solvente se evaporara. Se calcularon las concentraciones con la ley de los gases ideales. El procedimiento de cálculo se explica más detalladamente en una sección posterior.

#### Procedimiento para el cálculo de concentraciones en un flujo de $N_2$

Cuando se tiene aire u otro gas no condensable ( $N_2$ ) fluyendo a travez de un recipiente que contiene un compuesto volátil orgánico, los vapores de descarga durante la operación están en equilibrio o saturados con el contenido líquido, dentro de ciertos parámetros de

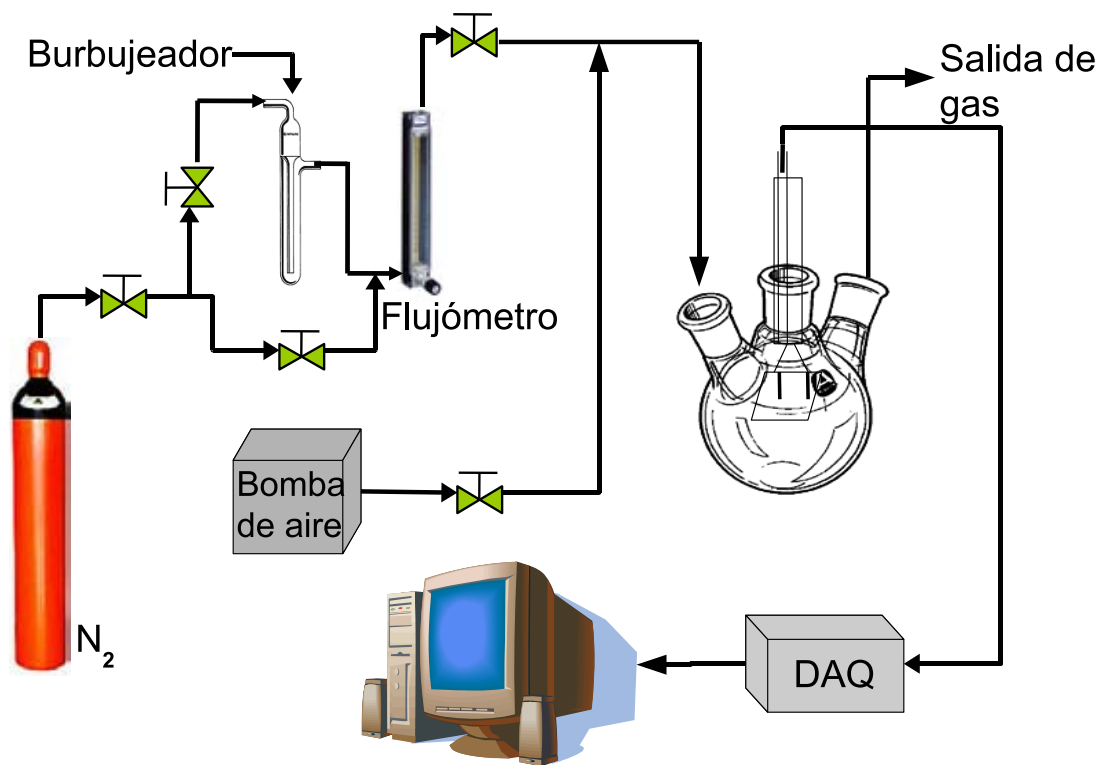


Figura 2.13. Equipo experimental para el ensayo de sensado de gases.

flujo la cantidad de componente condensable en el flujo de salida se puede calcular por la ecuación:

$$E_{R-i} = E_{R-nc} \frac{S_i p_i^{sat}}{p_{nc}^{sat}} \quad (2.15)$$

donde:

$E_{R-i}$  Son los moles del componente volátil  $i$  que salen por unidad de tiempo.

$S_i$  Nivel de saturación del flujo de gas a la salida.

$E_{R-nc}$  Moles de gas no condensable que entran al recipiente por unidad de tiempo.

$p_i^{sat}$  Presión de vapor saturado del componente  $i$ .

$p_{nc}^{sat}$  Presión parcial del gas no condensable en condiciones de presión saturada del solvente.

El factor de saturación de un vapor es función del coeficiente de transferencia de masa por evaporación  $K_i$ , el área de la superficie del líquido dentro del recipiente, la presión parcial del solvente por encima del líquido dentro del recipiente, cuando la velocidad de

salida es igual a la velocidad de evaporación se obtiene la siguiente fórmula para el nivel de saturación  $S_i$ :

$$S_i = \frac{p_i}{p_i^{sat}} = \frac{K_i A}{K_i A + F} = \frac{K_i A}{K_i A + F_{nc} + S_i F_i^{sat}} \quad (2.16)$$

donde:

$$K_i = K_0 \left( \frac{M_0}{M_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.17)$$

y

$$F_i^{sat} = F_{nc} \frac{p_i^{sat}}{p_{nc}^{sat}} = F_{nc} \frac{p_i^{sat}}{(P_{sys} - P_i^{sat})} \quad (2.18)$$

donde:

$K_i$  Coeficiente de transferencia de masa del componente  $i$ .

$K_0$  Coeficiente de transferencia de masa de un compuesto de referencia.

$M_0$  Peso molecular del compuesto de referencia.

$A$  Área en la superficie del líquido.

$F_{nc}$  Flujo volumétrico del gas no condensable.

$F_i^{sat}$  Flujo volumétrico del componente  $i$  a presión de vapor saturado.

$P_{sys}$  Presión del sistema.

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

$$S_i = \frac{-(K_i A + F_{nc}) + \sqrt{(K_i A + F_{nc})^2 + 4F_i^{sat} K_i A}}{2F_i^{sat}} \quad (2.19)$$

finalmente el flujo del componente volátil  $i$  se puede calcular por la siguiente ecuación la cual permite el uso de  $S_i$  y donde  $p_i = S_i p_i^{sat}$ .

$$E_i = \frac{M_i S_i F_i^{sat} P_{sys}}{RT} \quad (2.20)$$

**Ejemplo.- Cálculo de la concentración de acetona en el flujo de salida del burbujeador.**

A continuación a modo de ejemplo se desarrolla el cálculo de la concentración de acetona en flujo de salida de un burbujeador que contiene 2 ml de acetona y 8 ml de agua.

- $PM_{acetona}=52.02 \text{ g/mol}$
- $PV_{acetona}(25^\circ\text{C})=202 \text{ mm de Hg.}$
- $\rho_{acetona}=0.792 \text{ g/ml}$
- $PM_{agua}=18.00 \text{ g/mol}$
- $PV_{agua}(25^\circ\text{C})=23.75 \text{ mm Hg}$
- $T=27.5^\circ\text{C}=300.15 \text{ K}$

$$m_{acetona} = (\text{densidad})(\text{volumen}) = (0.792 \text{ g/ml})(2 \text{ ml}) = 1.58 \text{ g} \quad (2.21)$$

posteriormente se calcula la cantidad de moles de acetona ( $n_{acetona}$ )

$$n_{acetona} = \frac{m_{acetona}}{PM_{acetona}} = \frac{1.58 \text{ g}}{52.02 \text{ g/mol}} = 0.03 \text{ moles} \quad (2.22)$$

siguiendo el mismo procedimiento se calculan la cantidad de moles de agua y resulta en  $n_{agua}=0.44$ , por lo tanto la cantidad total de moles es de 0.47 moles de la cual la fracción porcentual de moles de acetona es 0.06 y la de moles de agua es 0.94 con estos porcentajes es posible calcular el peso molecular y la presión de vapor ajustados multiplicando las fracciones porcentuales en moles por el peso molecular y por la presión de vapor de los componentes puros:

$$PV_{ajustada,acetona} = (0.06)(202) = 11.62 \text{ mm Hg} \quad (2.23)$$

$$PV_{ajustada,agua} = (0.94)(23.75) = 22.38 \text{ mm Hg} \quad (2.24)$$

la presión de vapor de la mezcla es la suma de las dos

$$PV_{mezcla} = 34.03 \text{ mm Hg} \quad (2.25)$$

siguiendo el mismo método se calcula el peso molecular de la mezcla el cual resulta en 20.31 g/mol, con estos datos es posible utilizar el método expuesto en la sección anterior. Primero se procede a calcular el valor del coeficiente de transferencia de masa de la acetona, para esto se utiliza el coeficiente conocido del agua de 0.83 cm/s:



$$K_i = K_0 \left( \frac{M_0}{M_{mezcla}} \right)^{1/3} = 0.83 \frac{cm}{s} \left( \frac{18.00}{20.31} \right)^{1/3} = 0.79 \frac{cm}{s} \times \frac{60 \text{ s.ft}}{30.48 \text{ min.cm}} = 1.56 \frac{ft}{min}$$

$$P_{mezcla}^{sat} = 34.03 \text{ mmHg}$$

$$P_{nitrógeno}^{sat} = 760 - 34.03 = 725.97 \text{ mmHg}$$

$$F_{nitrógeno} = 150 \frac{ml}{min} \left( \frac{301 \text{ K}}{273.15 \text{ K}} \right) = 165.10 \frac{ml}{min} = 0.0058 \frac{ft^3}{min}$$

$$F_{mezcla}^{sat} = \left( 0.0058 \frac{ft^3}{min} \right) \frac{34.03 \text{ mm Hg}}{725.97 \text{ mm Hg}} = 0.00027 \frac{ft^3}{min}$$

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

$$S_{mezcla} = \frac{-((1.56)(0.00021) + 0.0058)}{2(0.00027)} + \frac{\sqrt{((1.56)(0.00021) + 0.0058)^2 + 4(0.00027)(1.56)(0.00021)}}{2(0.00027)} = 0.053$$

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

$$E_{mezcla} = \left( 0.00027 \frac{ft^3}{min} \right) (0.053) = 1.46 \times 10^{-5} \frac{ft^3}{min} = 0.41 \frac{ml}{min}$$

con lo cual es posible calcular el porcentaje de la mezcla en el flujo de salida y como la presión de vapor de la acetona es grande comparada con la del agua se simplifica la situación suponiendo que lo único que sale es acetona

$$\%Acetona = \left( \frac{0.41}{150 + 0.41} \right) \times 100 = 0.25 \%$$

debido a que todo este procedimiento es muy largo se procedió introducir todos estas operaciones en hojas de cálculo, en el Apéndice C se presentan en las Figuras C.1 y C.2, los cálculos para mezclas de 10 ml de acetona-agua desde el 5 hasta el 100 % en volumen.

### Procedimiento para el cálculo de concentraciones por medio de la ley de gases ideales.

Debido a la dificultad para mezclar el agua con solventes no polares como el tetracloruro de carbono o el benceno en estos casos se optó por una segunda forma de hacer las pruebas y consistió simplemente en cerrar totalmente el matraz de pruebas e inyectar pequeñas cantidades del solvente utilizando microjeringas Hamilton aumentando progresivamente la cantidad de solvente y esperando a que el solvente se evapore, la desorción se llevó a cabo simplemente abriendo el matraz y dejando que el material alcance el equilibrio con el ambiente y recupere su línea base.

**Ejemplo.- Cálculo de la concentración de tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>).**

Calcular la concentración de CCl<sub>4</sub> al inyectar 0.5  $\mu$ l al matraz de pruebas.

Datos:

- $PM_{CCl_4} = 153.8 \text{ g/mol}$
- $\rho_{CCl_4} = 1.59 \text{ g/ml}$
- $T = 25^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$
- $R = 0.082 \text{ atm.lit/mol.K}$

en primer lugar se convierte el volumen a ml:

$$0.5 \mu\text{l} = 0.0005 \text{ ml}$$

posteriormente se calcula la masa del CCl<sub>4</sub> líquido, utilizando la densidad del mismo

$$\rho = \frac{m}{v} \Rightarrow m = (\rho)(v) = \frac{1.59 \text{ g}}{\text{ml}}(0.0005 \text{ ml}) = 0.000795 \text{ g}$$

posteriormente se procede a calcular el número de moles

$$n = \frac{m}{PM} = \frac{0.000795 \text{ g}}{153.8 \text{ g/mol}} = 5.16 \times 10^{-6} \text{ moles}$$

utilizando la ley de los gases ideales se calcula el volumen de esta cantidad de moles de CCl<sub>4</sub> al convertirse a gas

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} = \frac{(5.16 \times 10^{-6} \text{ moles})(0.082 \text{ atm.lit/mol.K})(300 \text{ K})}{1 \text{ atm}} =$$

$$V = 1.26 \times 10^{-4} \text{ lit} = 0.12 \text{ ml}$$

el matraz utilizado fue de un volumen de 240 ml por lo tanto se puede calcular la concentración del gas en el matraz

$$\%CCl_4 = \left( \frac{0.12 \text{ ml}}{240 \text{ ml} + 0.12 \text{ ml}} \right) \times 100 = 0.05 \%$$

En el Apéndice C se presenta la Figura C.3 en la cual se presenta la hoja de cálculo de las concentraciones de CCl<sub>4</sub> utilizando el procedimiento descrito en esta sección.



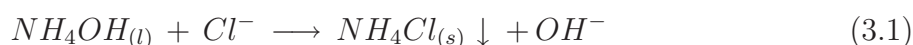
# Capítulo 3

## Caracterización.

SE llevaron a cabo caracterizaciones por difracción de rayos X (XRD), por microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM).

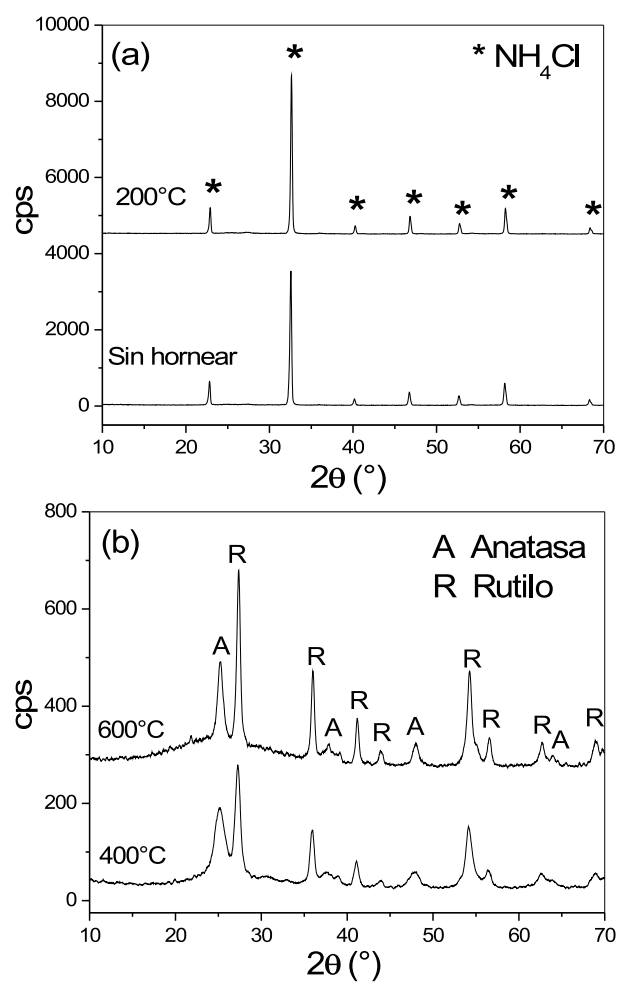
### 3.1. Difracción de rayos X.

En la Figura 3.1 se presentan los patrones de difracción de rayos X de precipitados de baños acuosos de Sol-Gel sometidos a diferentes tratamientos térmicos en aire por una hora. Lo primero que se observa en estos estudios es la presencia de la sal amoniacal  $NH_4Cl$  (Figura 3.2)<sup>152</sup> formada por la reacción química 3.1 en los precipitados tratados a temperaturas menores a  $400^\circ C$ . La descomposición de la sal ocurre de acuerdo a la reacción 3.2 a  $350^\circ C$ .<sup>153</sup> De los difractogramas se deduce que el  $TiO_2$  a temperatura ambiente no está cristalizado y es hasta una temperatura de  $400^\circ C$  que se empiezan a observar las fases anatasa y rutilo.

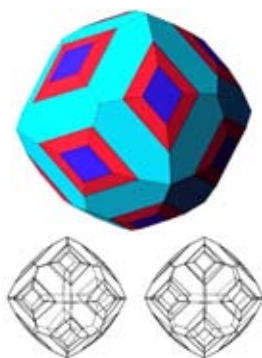


En la Figura 3.3 se presentan los resultados del cálculo del tamaño de grano utilizando la ecuación de Debye-Scherrer así como la composición del polvo en cuestión. En la Figura 3.3 (a) se puede observar que hasta los  $600^\circ C$  el tamaño de grano de ambas fases cristalinas se mantiene en el orden de los 10 nm y posteriormente se eleva hasta  $\approx 30$  nm. En la Figura 3.3 (b) se puede apreciar que la composición de la película se mantiene constante en el rango de  $600-800^\circ C$  con la fase rutilo en  $\approx 75\%$  y la fase anatasa en  $\approx 25\%$ .

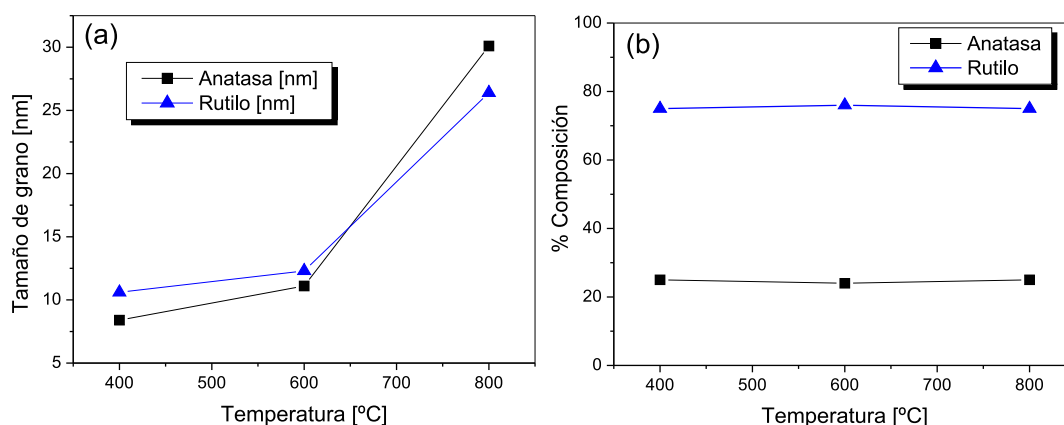
En la Figura 3.4 se presenta el estudio de XRD de polvos de  $TiO_2$  obtenidos utilizando  $TiCl_4$  como precursor vía síntesis alcohólica, se presentan los precipitados tratados a temperaturas mayores a  $200^\circ C$  puesto que a temperaturas más bajas domina el espectro



**Figura 3.1.** Difracción de Rayos X de TiO<sub>2</sub> obtenido vía Sol-Gel en medio acuoso, precursor de TiCl<sub>4</sub>, tratamientos térmicos en aire, (a) sin tratamiento térmico y 200°C en aire, (b) 400 y 600°C en aire.



**Figura 3.2.** Forma cristalina de la sal NH<sub>4</sub>Cl.



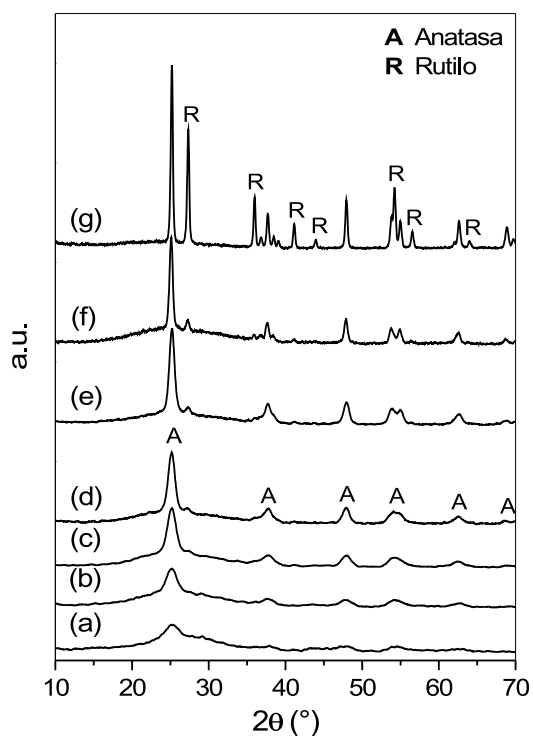
**Figura 3.3.** Tamaño de grano (a), y composición en peso (b) de TiO<sub>2</sub> proveniente de Sol-Gel por síntesis acuosa vs. temperatura, precursor: TiCl<sub>4</sub>, tratamientos térmicos en aire.

de la sal NH<sub>4</sub>Cl. La diferencia principal entre estos espectros y los obtenidos vía acuosa es la presencia dominante de la anatasa, además de un adelgazamiento en los picos y el crecimiento de los picos de rutilo con el aumento de la temperatura de horneado.

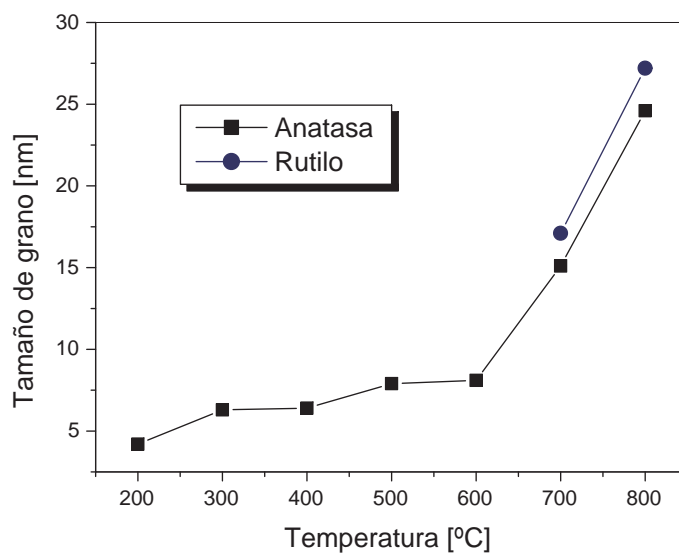
La Figura 3.5 muestra el tamaño de grano vs. temperatura, y se observa que hasta 600°C la presencia de anatasa con tamaño de grano menor a 10 nm es dominante. Después de 600°C se observa un crecimiento claro en el tamaño de grano de la anatasa y la probable transformación de la anatasa a rutilo. Una de las causas de la diferencia en tamaño de grano con respecto al material proveniente de la síntesis acuosa puede deberse a la muy baja cantidad de agua en el medio alcohólico, lo cual como se analizó en la sección de la explicación de la técnica de Sol-Gel previa es determinante para la velocidad de la reacción. El hecho de que la síntesis acuosa favorezca la fase rutilo y la síntesis alcohólica a la fase anatasa está fuera de este tema de tesis pero se puede comentar que el pH más ácido ha sido asociado a la formación de rutilo. Asimismo la cinética de formación es mucho más rápida en agua que en alcohol lo cual puede influir en la formación de fases mixtas.

Con el fin de investigar cuales son los efectos en la composición estructural del TiO<sub>2</sub> al incluir los MWCNTs, se sintetizaron los compositos TiO<sub>2</sub>/MWCNT con 0.1% y 1% en peso de MWCNT, utilizando 3 ml de NH<sub>4</sub>OH para acelerar la reacción. Las Figuras 3.6 y 3.7 presentan los resultados de XRD de ambos compositos, mientras que la Tabla 3.1 y la Figura 3.8 presentan la composición cristalográfica y tamaño de grano en función de la composición del composito y de la temperatura de horneado.

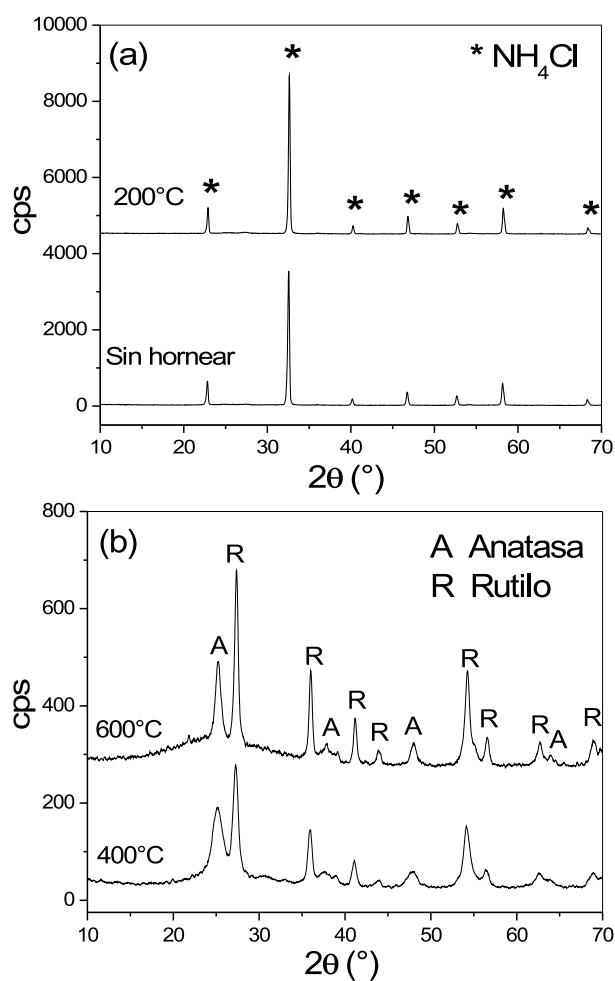
De los difractogramas de las Figuras 3.6 y 3.7 es interesante la presencia de rutilo en los precipitados sin tratamiento térmico y con 1% de MWCNT. Se podría concluir que la presencia de nanotubos favorece la formación de rutilo en la síntesis alcohólica, quizás porque aumenta la cinética de precipitación y/o reduce el pH interfacial. La tendencia



**Figura 3.4.** Difracción de rayos X de  $\text{TiO}_2$  obtenido vía síntesis alcohólica de Sol-Gel, precursor:  $\text{TiCl}_4$ , 3 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ , tratamientos térmicos en aire, (a)  $200^\circ\text{C}$ , (b)  $300^\circ\text{C}$ , (c)  $400^\circ\text{C}$ , (d)  $500^\circ\text{C}$ , (e)  $600^\circ\text{C}$ , (f)  $700^\circ\text{C}$ , (g)  $800^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.5.** Tamaño de grano vs. temperatura de horneado de  $\text{TiO}_2$  proveniente de síntesis Sol-Gel en medio alcohólico, precursor:  $\text{TiCl}_4$ , tratamientos térmicos en aire.

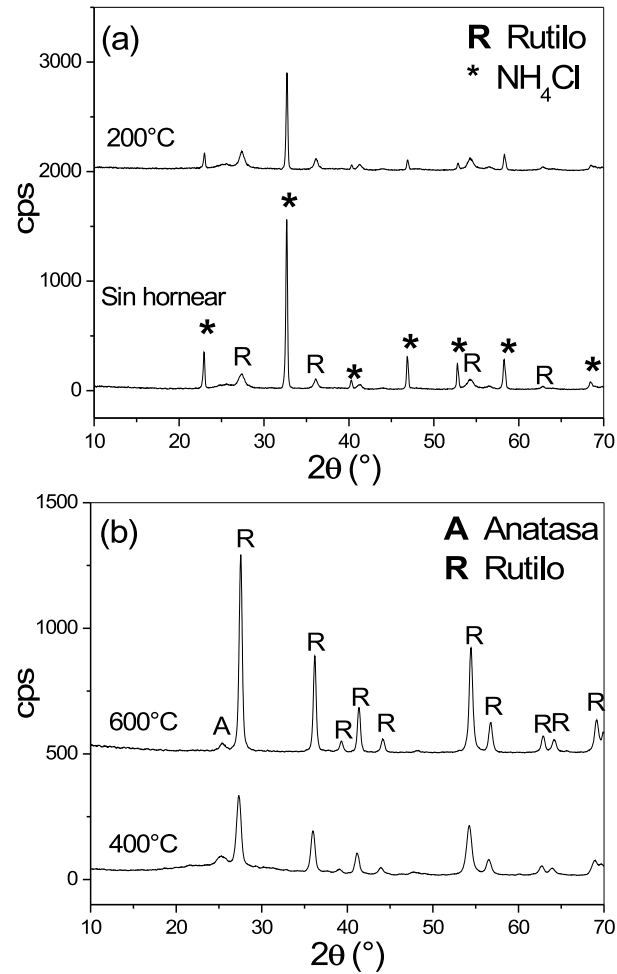


**Figura 3.6.** Difractogramas de  $\text{TiO}_2$ -MWCNT 0.1 % por síntesis alcohólica, 3 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ , precursor:  $\text{TiCl}_4$ , (a) sin hornear y  $200^\circ\text{C}$  en aire, (b)  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  en aire.

a favorecer el crecimiento del  $\text{TiO}_2$  en la fase rutilo es más clara en los resultados de la Tabla 3.1 donde la relación entre anatasa/rutilo es aproximadamente 1/2. Se observa que cuando la cantidad de CNTs se aumenta 10 veces como el material  $\text{TiO}_2$ -CNTs 1 % el  $\text{TiO}_2$  aparece a temperatura ambiente.

Cuando el porcentaje de MWCNTs se eleva hasta el 1.0 % se observa el aumento del tamaño de grano, el dominio de la fase rutilo (la relación aproximada entre anatasa y rutilo es de 1:9 y el tamaño de grano promedio se eleva a 15 nm). Nuestros resultados concuerdan con estudios anteriores en los cuales se lleva a cabo el crecimiento de  $\text{TiO}_2$  principalmente en su fase rutilo<sup>125,126</sup> sobre CNTs. La presencia de la sal amoniacal, sin duda crea ambientes diferentes de crecimiento. Su estructura está representada en la Figura 3.2, donde se puede apreciar que es un cristal con varias superficies de alta energía

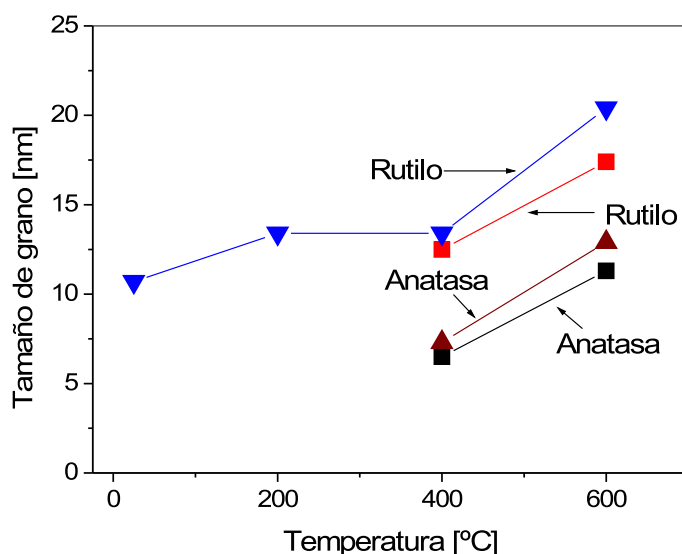




**Figura 3.7.** Difractogramas de  $\text{TiO}_2$ -MWCNT 1.0 % por síntesis alcohólica, 3 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ , precursor:  $\text{TiCl}_4$ , (a) sin hornear y  $200^\circ\text{C}$  en aire, (b)  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  en aire.

**Tabla 3.1.** Composición de los composites  $\text{TiO}_2$ -MWCNT 0.1 % y  $\text{TiO}_2$ -MWCNT 1.0 %, 3 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ , precursor:  $\text{TiCl}_4$ , tratamientos térmicos en aire.

Material	Temperatura [ $^\circ\text{C}$ ]	% Anatasa	% Rutilo
$\text{TiO}_2/\text{CNT}$ 0.1 %	400	45	55
	600	35	65
$\text{TiO}_2/\text{CNT}$ 1.0 %	25	—	—
	200	—	—
	400	12	88
	600	3	97



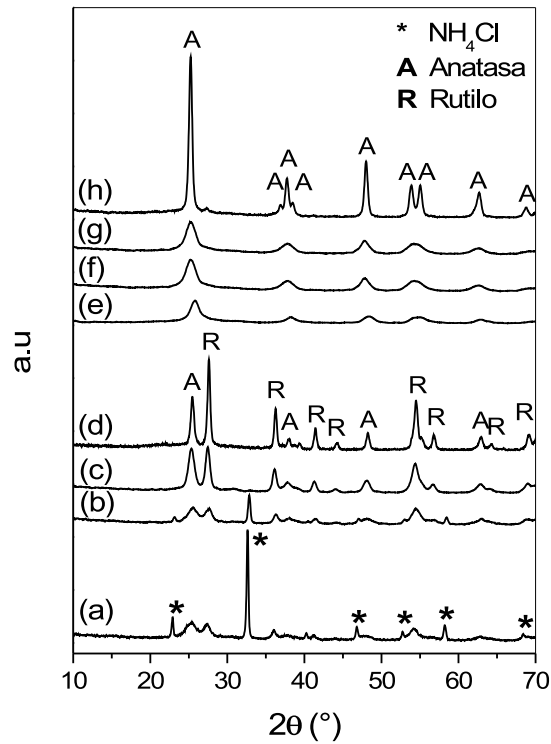
**Figura 3.8.** Estudio de tamaño de grano vs. temperatura de las fases anatasa y rutilo de los materiales TiO<sub>2</sub>-CNT 0.1%, 3.0 ml NH<sub>4</sub>OH (cuadrados) y TiO<sub>2</sub>-CNT 1.0%, 3.0 ml NH<sub>4</sub>OH (triángulos). Tratamientos térmicos en aire.

que pueden ayudar a la nucleación y crecimiento del TiO<sub>2</sub>. En presencia de CNTs, la sal tiene tendencia a adsorberse en la superficie del carbón, alterando el crecimiento del óxido.

Se probó la hipótesis de que eliminando el NH<sub>4</sub>Cl y/o aumentando la acidez del baño (disminuyendo el reactivo NH<sub>4</sub>OH) era posible eliminar la fase rutilo al disminuir la cinética de precipitación. Por lo tanto se sintetizaron composites al 1% de CNTs en los cuales se iba disminuyendo progresivamente la cantidad de NH<sub>4</sub>OH. En la Figura 3.9 se comparan los difractogramas de composites de TiO<sub>2</sub>-CNTs al 1% de CNTs provenientes de síntesis alcohólica sin y con NH<sub>4</sub>OH. De la comparación es claro que pH mayor y/o la presencia de sales en el baño de Sol-Gel favorece la formación de óxidos mixtos en cuanto a su fase con tamaño de grano mayor. Sin NH<sub>4</sub>OH la fase dominante es la anatasa con cristalitas de  $\approx 6$  nm. En la Figura 3.10 y la Tabla 3.2 se presenta el estudio de tamaño de grano vs. temperatura y la composición cristalográfica de los composites provenientes de baños de Sol-Gel con y sin NH<sub>4</sub>OH.

El efecto de NH<sub>4</sub>OH en la estructura cristalina de los composites se estudió a mayor concentración de MWCNTs. Para ello se sintetizaron los composites (A-D) con 5-10% en peso de MWCNTs y variaciones de NH<sub>4</sub>OH en el rango de 0-11 ml de NH<sub>4</sub>OH, las composiciones de cada baño de Sol-Gel, incluyendo los de los composites con los cuales se obtuvieron las mejores respuestas en el sensado (E y F) se presentan en la Tabla 3.3.

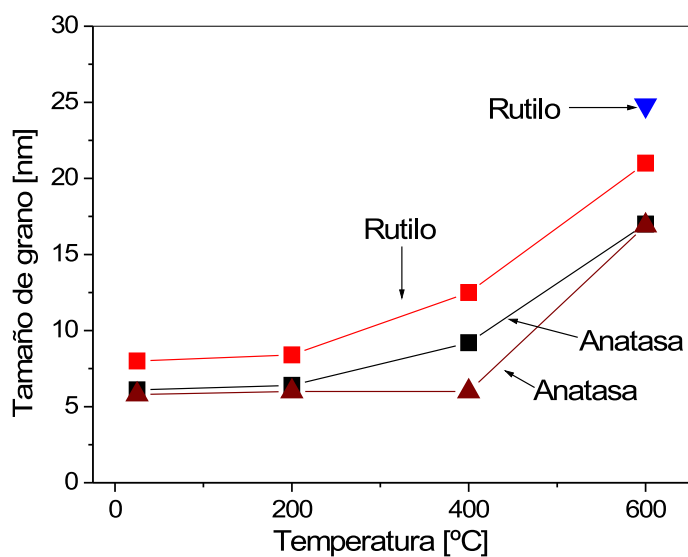
En la Figura 3.11 se presentan los difractogramas de los composites A-D y en la Tabla 3.4 se presentan sus tamaños de grano y composiciones. La comparación de los polvos sin



**Figura 3.9.** TiO<sub>2</sub>-MWCNT 1% vía síntesis alcohólica, precursor: TiCl<sub>4</sub>, tratamientos térmicos en aire, de (a) a (d) 1.0 ml de NH<sub>4</sub>OH, de (e) a (h) sin NH<sub>4</sub>OH, (a) y (e) sin tratamiento térmico, (b) y (f) 200°C, (c) y (g) 400°C, (d) y (h) 600°C.

**Tabla 3.2.** Composición cristalográfica de los composites TiO<sub>2</sub>-1% MWCNT proveniente de baños de Sol-Gel con 1.0 ml de NH<sub>4</sub>OH y sin NH<sub>4</sub>OH, precursor: TiCl<sub>4</sub>, tratamientos térmicos en aire.

Material	Temperatura [°C]	% Anatasa	% Rutilo
TiO <sub>2</sub> /CNT 1% 1 ml NH <sub>4</sub> OH	25	—	—
	200	50	50
	400	50	50
	600	30	70
TiO <sub>2</sub> /CNT 1% Sin NH <sub>4</sub> OH	25	100	—
	200	100	—
	400	100	—
	600	99	1

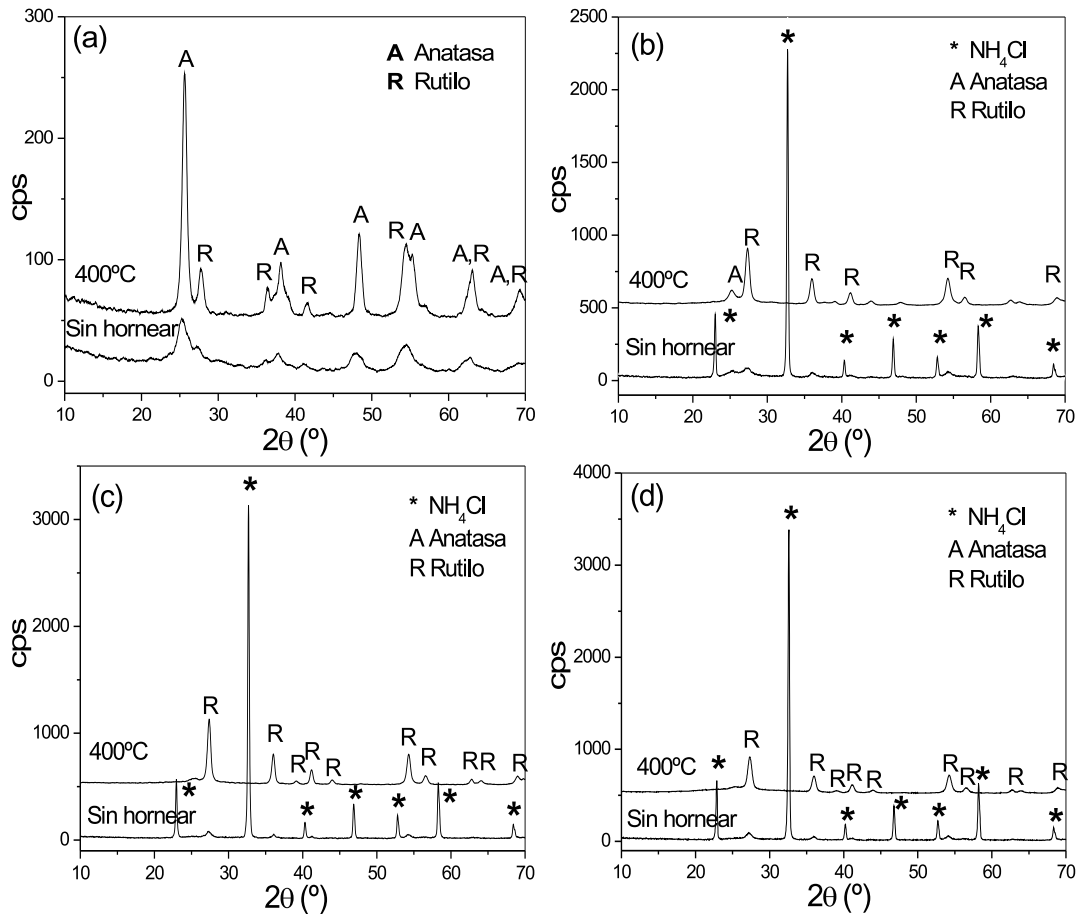


**Figura 3.10.** Estudio de tamaño de grano vs. temperatura de las fases anatasa y rutilo de los materiales  $\text{TiO}_2\text{-CNT}$  1.0 %, con  $\text{NH}_4\text{OH}$  (cuadrados) y sin  $\text{NH}_4\text{OH}$  (triángulos), tratamientos térmicos en aire.

**Tabla 3.3.** Comparación en la composición de los baños de Sol-Gel de los diferentes compositos.

Composito	% de MWCNTs	Volumen de $\text{NH}_4\text{OH}$ (ml)
A	5	0
B	5	3
C	5	11
D	10	11
E	10	0
F	10	0

hornear indica que a medida que aumenta el volumen de  $\text{NH}_4\text{OH}$  se favorece la presencia de rutilo y que la tendencia de los MWCNTs de favorecer la fase rutilo y comprometer la cristalinidad no se revierte al aumentar la concentración de MWCNTs (Figura 3.11 (c) vs. 3.11 (d)). La comparación de los composites horneados a  $400^\circ\text{C}$  indica el dominio de la fase anatasa (tamaño de grano 10 nm) en precipitados provenientes de baños sin  $\text{NH}_4\text{OH}$ , y de rutilo (tamaño de grano 11-17 nm) en precipitados provenientes de baños con  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



**Figura 3.11.** Difractogramas de composites utilizados en el sensor de gases, precursor:  $\text{TiCl}_4$ , tratamientos térmicos en aire, (a) composite A:  $\text{TiO}_2$ -MWCNT 5 %, sin  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (b) composite B:  $\text{TiO}_2$ -MWCNT 5 %, 3 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (c) composite C:  $\text{TiO}_2$ -MWCNT 5 %, 11 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (d) composite D:  $\text{TiO}_2$ -MWCNT 10 %, 11 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

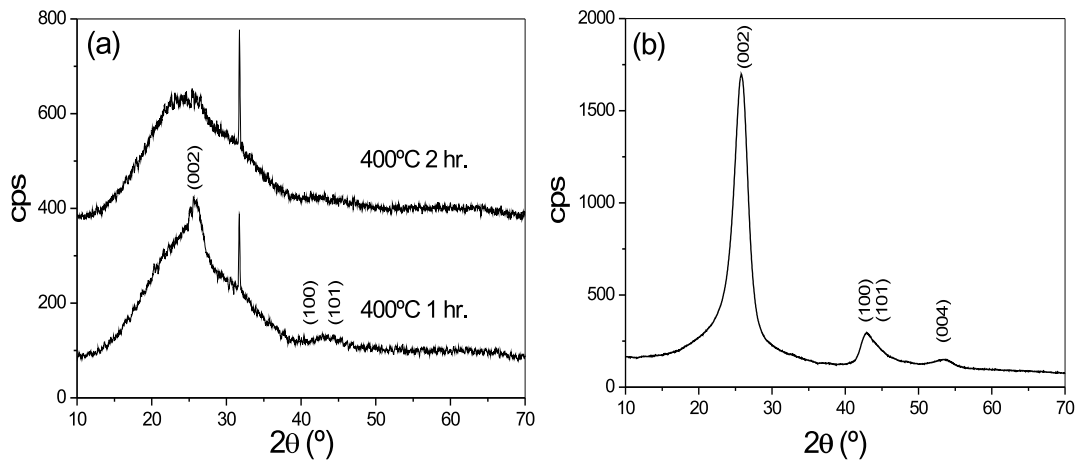
En los composites C y D no se calcularon los porcentajes de cada fase debido a que las cantidades de polvo obtenidas llegaron a superar a las cantidades estequiométricas esperadas hasta en un 200 %, lo cual imposibilita el uso de las ecuaciones de Zhang y Banfield.

**Tabla 3.4.** Composición y tamaño de grano de diferentes composites de TiO<sub>2</sub>-MWCNT, tratamientos térmicos en aire.

Composito/ Precursor/ Funcionalización	Temperatura [°C]	Tamaño de grano, anatasa [nm]	Tamaño de grano, rutilo [nm]	Tamaño de grano, brookita [nm]	% Anata- sa	% Rutilo
A/ TiCl <sub>4</sub> / Sin	25	5	9		90	10
	400	12	11		80	20
B/ TiCl <sub>4</sub> / Sin	25	—	9		—	—
	400	11	14		15	85
C/ TiCl <sub>4</sub> / Sin	25	—	12		—	—
	400	6	17		10	90
D/ TiCl <sub>4</sub> / Sin	25	—	10		—	—
	400	6	12		0	100
TiO <sub>2</sub> / Ti- Isopropox.	400	9	12	9	50	5
F/ Ti- Isopropox./ Con	400	10	11	9	77	10

También se elaboraron composites con nanotubos funcionalizados. Para ello se hicieron estudios de XRD de los MWCNTs utilizados los cuales se presentan en la Figura 3.12. Se presentan, la sensibilidad de los MWCNTs a tratamientos térmicos de 400°C (Figura 3.12(a)) y a tratamientos ácidos (Figura 3.12 (b)). En la Figura 3.12 (a) se puede observar que con 1 h de horneado los picos característicos de los MWCNTs ((002), (100), (101)) están acompañados de un fondo amorfo correspondiente al carbón desordenado. Tratamientos de 2 h destruyen aún más la estructura grafitizada de los CNTs, la difracción aguda que se puede observar en este material coincide con espectros agudos de metal, probablemente remanentes metálicos del catalizador usado en la síntesis del reactivo comercial.

En la Figura 3.12 (b) se observa el efecto de los tratamientos ácidos en los MWCNTs. A diferencia de los tratamientos en aire, aquí si se logra la remoción del carbón amorfo y se obtienen espectros muy limpios de la estructura grafitizada de los MWCNTs. El cálculo del tamaño de cristal utilizando el pico (002) permite hacer una estimación del



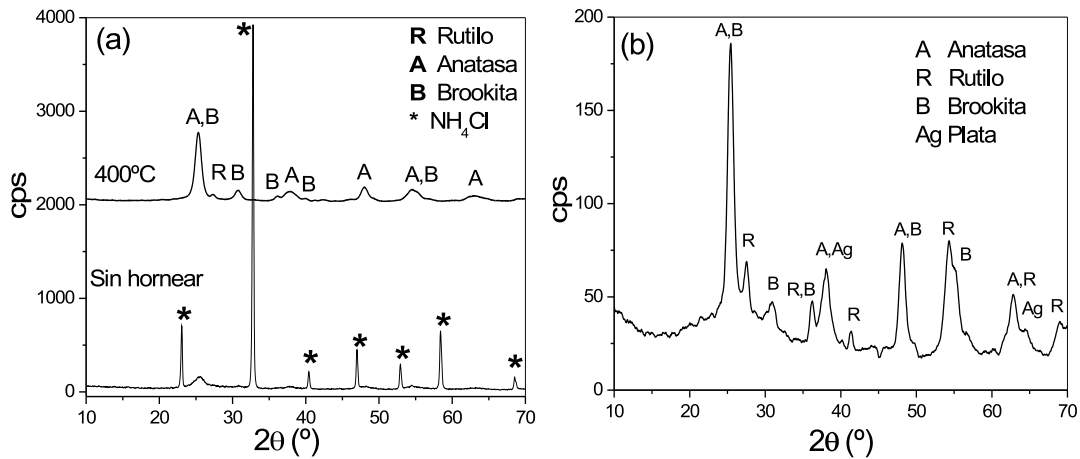
**Figura 3.12.** Difractogramas de CNTs, (a) película de MWCNTs sin funcionalizar con tratamientos térmicos en aire, (b) MWCNTs funcionalizados para utilizarse en la elaboración del compuesto F.

número de capas y/o del diámetro del nanotubo. El resultado de aplicar la ecuación de Debye-Scherrer dió un diámetro de 4 nm, el cual es menor que el dato del fabricante que reporta 10 nm de diámetro externo, y sugiere la exfoliación de algunas capas de grafito durante el tratamiento con ácido.

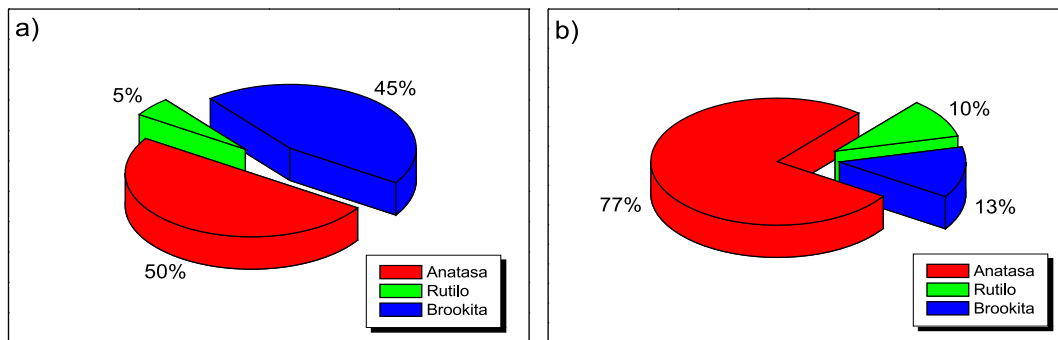
Para la síntesis de los composites de  $\text{TiO}_2$ -MWCNTs funcionalizados se prefirió trabajar con el precursor isopropóxido de titanio. En la Figura 3.13 (a) se presenta el difractograma del  $\text{TiO}_2$  utilizando el Ti-Isopropox. y el difractograma del compuesto F el cual consiste en  $\text{TiO}_2$ -MWCNTs funcionalizados.

Como se puede observar, la novedad en el  $\text{TiO}_2$  proveniente de Ti-Isopropox es que se observa la presencia de la brookita en una proporción importante (45 %), es la segunda fase en proporción después de la anatasa y el tamaño de grano se encuentra en el orden de los 10 nm. Cuando se introducen los CNTs funcionalizados ocurre un cambio muy fuerte sobre todo en la composición del material, de una composición anatasa:rutilo:brookita en relación de porcentajes 50:5:45 se pasa a una composición 77:10:13 beneficiando fuertemente a la anatasa en detrimento principalmente de la brookita (Figura 3.14). El tamaño de grano de la anatasa aumenta, el del rutilo disminuye y el de la brookita se mantiene igual.

En la siguiente sección se presentarán estudios de microscopía electrónica de barrido de algunas películas de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 3.13.** XRD de materiales utilizados en el sensado de gases, precursor: Ti-Isopropox, tratamientos térmicos en aire, (a) polvo de TiO<sub>2</sub>, (b) película del compuesto F: TiO<sub>2</sub>-MWCNTs funcionalizados al 10 %.



**Figura 3.14.** Composición porcentual de las diferentes fases del TiO<sub>2</sub> en materiales horneados a 400°C en aire durante una hora, precursor: Ti-Isopropox., (a) TiO<sub>2</sub>, (b) compuesto F: TiO<sub>2</sub>-CNT 10 % funcionalizados.

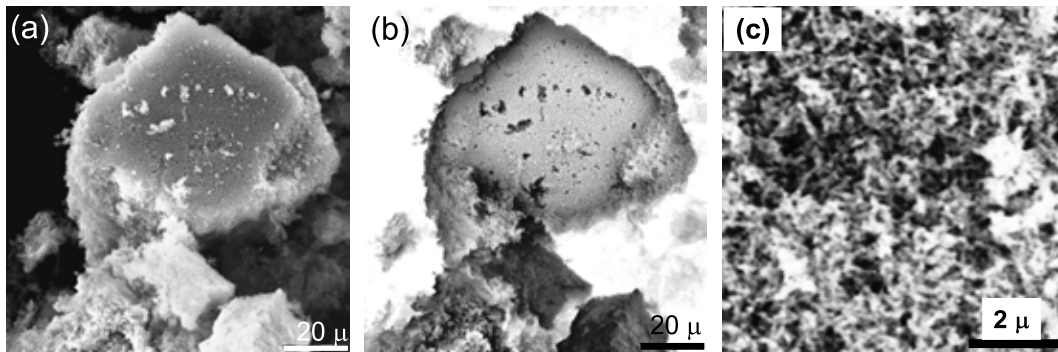
## 3.2. Microscopía electrónica.

Se llevaron a cabo estudios de SEM en TiO<sub>2</sub> sintetizado por vía acuosa y por vía alcohólica. Se estudió el efecto de la temperatura en la morfología de los materiales, analizándose polvos obtenidos de las diferentes síntesis, así como de películas serigráficas.

En la Figura 3.15 se presentan fotografías de SEM de polvo de TiO<sub>2</sub> obtenido por síntesis acuosa de Sol-Gel con TiCl<sub>4</sub> como precursor y horneado a 800°C en aire una hora. La Figura 3.15 (a) se tomó a una ampliación de 1000X, en esta fotografía se logró capturar un bloque de granos de TiO<sub>2</sub> el cual presenta una consistencia bastante porosa, por la temperatura a la que se horneó se puede asegurar que se trata de la fase rutilo de TiO<sub>2</sub>.



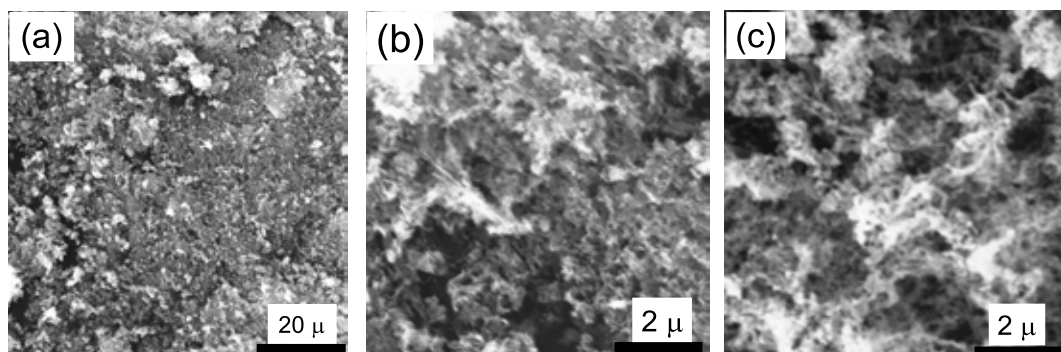
Esta fotografía se procesó para observarla bajo iluminación de contraste y el resultado se presenta en la Figura 3.15 (b) en esta fotografía se aprecia mucho mejor que el bloque del centro de la fotografía es poroso puesto que se observa bastante traslúcido. La Figura 3.15 (c) es un acercamiento a la superficie del bloque de la Figura 3.15 (a), a una ampliación de 15000X. Se observa una consistencia con el 90 % de la superficie formada por poros de 300-400 nm, por lo que es un material con un área superficial muy grande. A esta escala es posible apreciar que el diámetro las partículas es menor de 50 nm, lo que concuerda con los estudios de XRD pero a la vez indica la tendencia de los cristalitas a formar partículas más grandes.



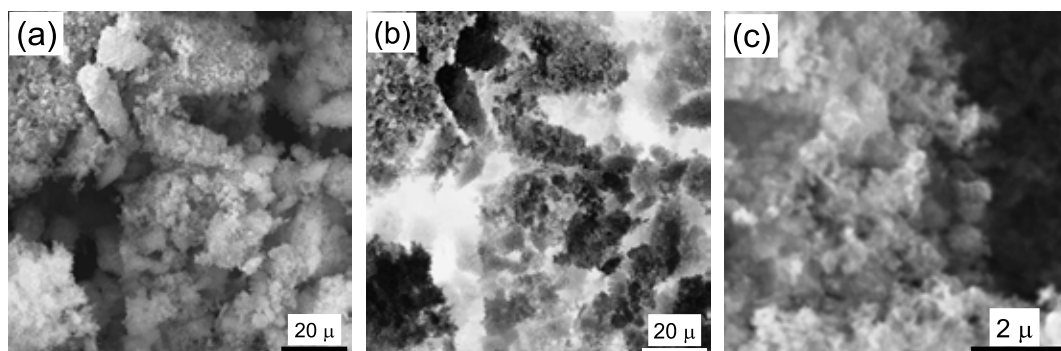
**Figura 3.15.** Fotografías de SEM de polvo de  $\text{TiO}_2$  proveniente de síntesis acuosa con precursor de  $\text{TiCl}_4$  horneado a  $800^\circ\text{C}$  en aire durante una hora, (a) ampliación de 1000X, (b) ampliación de 1000X bajo iluminación de contraste, (c) ampliación de 15000X.

En la Figura 3.16 se presentan fotografías de SEM de  $\text{TiO}_2$  obtenido vía síntesis alcohólica con  $\text{TiCl}_4$  como precursor y horneado a  $600^\circ\text{C}$  en aire por una hora a una ampliación de 1000X y 15000X. En la Figura 3.16 (a) se aprecia que  $\approx 90\%$  de la superficie del material es uniforme con pequeños grupos de granos distribuidos en toda la superficie. En ampliación a 15000X se puede observar que este material presenta una consistencia *algodonosa* muy fina y no es posible calcular un tamaño de partícula por lo cual se infiere que las partículas tienen un tamaño promedio muy por debajo de  $\approx 50$  nm, que impacta en la mayor compactación del óxido y en menor porosidad, aunque el horneado a una temperatura de  $800^\circ\text{C}$  en aire (Figura 3.16 (c)) aumenta la presencia de cavidades micrométricas y la apariencia fibrosa de las partículas, mismas que parecen coalescer en agregados más grandes. Esto concuerda con estudios de XRD, en los cuales se observa un aumento del tamaño de grano con el aumento de temperatura de 600 a  $800^\circ\text{C}$ .

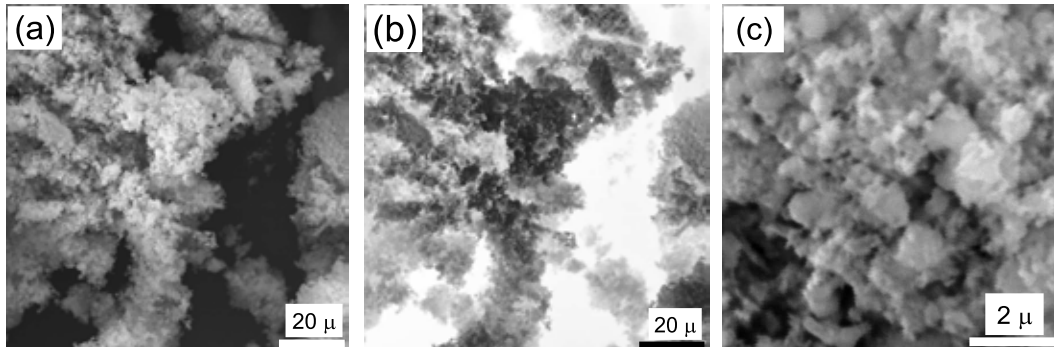
La comparación de los polvos raspados de las películas serigráficas y cuyas imágenes se presentan en las Figuras 3.17 y 3.18 con los precipitados originales indica un mayor sinterizado y la pérdida de la estructura fibrosa en las imágenes de las películas. Esto pudiera ser consecuencia de los surfactantes y/o la menor temperatura a la que se hornearon los polvos raspados ( $\approx 400^\circ\text{C}$ ).



**Figura 3.16.** Fotografías de SEM de polvo de  $\text{TiO}_2$  proveniente de síntesis alcohólica con precursor de  $\text{TiCl}_4$  horneado a diferentes temperaturas en aire durante una hora, (a)  $600^\circ\text{C}$ , ampliación de 1000X, (b)  $600^\circ\text{C}$ , ampliación de 15000X, (c)  $800^\circ\text{C}$ , ampliación de 15000X.



**Figura 3.17.** Polvos raspados de películas de  $\text{TiO}_2$  elaboradas con precipitados obtenidos de la síntesis acuosa, precursor:  $\text{TiCl}_4$ , (a) ampliación de 1000X, (b) ampliación de 1000X bajo iluminación de contraste, (c) ampliación de 15000X.



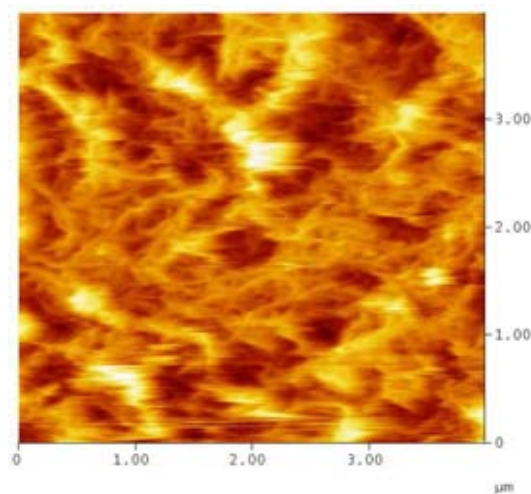
**Figura 3.18.** Polvos raspados de películas de  $\text{TiO}_2$  elaboradas con precipitados obtenidos de la síntesis alcohólica, con precursor de  $\text{TiCl}_4$ , (a) ampliación de 1000X, (b) ampliación de 1000X bajo iluminación de contraste, (c) ampliación de 15000X.

### 3.3. AFM.

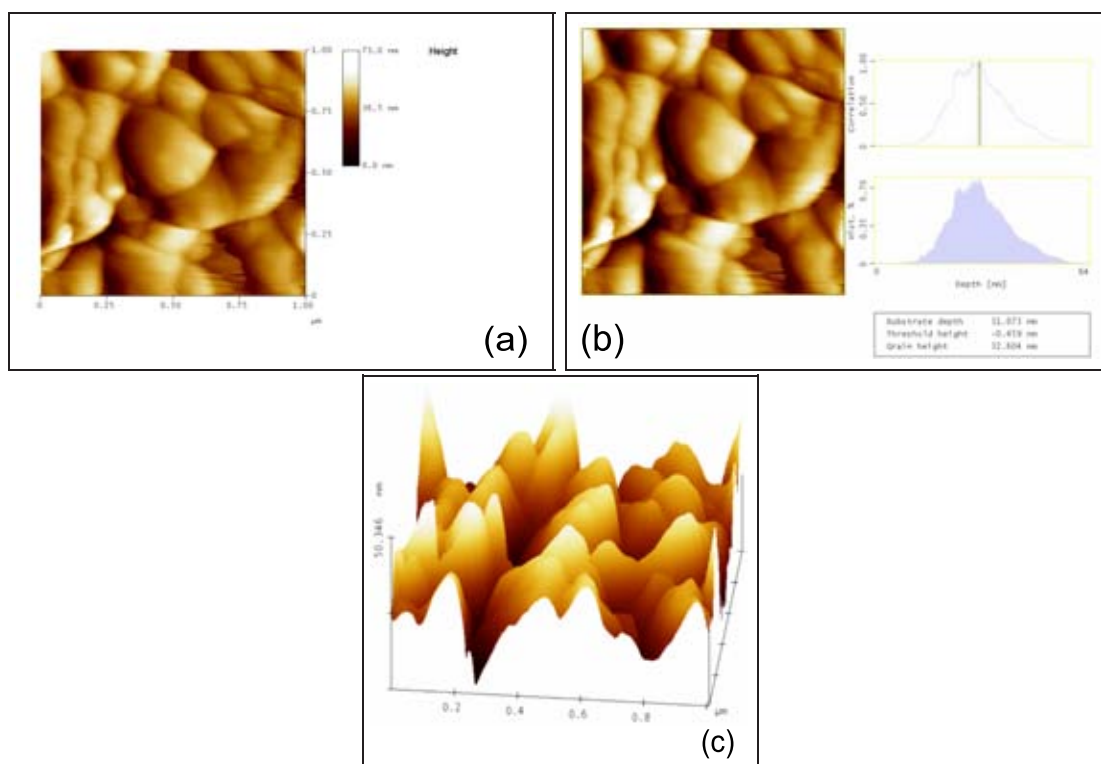
Se llevó a cabo un breve estudio de Microscopía de Fuerza Atómica de películas serigráficas de  $\text{TiO}_2$  y de MWCNTs.

En la Figura 3.19 se presenta un fotografía por AFM de una película serigráfica de MWCNTs la cual fue horneada a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  en aire durante una hora, en ella se observan con cierta claridad los MWCNTs. Se trata de MWCNTs no alineados, extremadamente curvados y entrelazados entre sí, se puede apreciar algunos de ellos dañados o cortados, probablemente debido al tratamiento térmico aplicado, además se observan puntos donde se aglomeran por lo que su distribución no es uniforme, sin embargo parece que existe muy buena conectividad entre ellos, no se aprecian lo suficiente para medir su diámetro sin embargo un cálculo manual aproximado resultó en un diámetro externo de 15 nm.

También se tomaron fotografías de AFM de una película serigráfica de  $\text{TiO}_2$ , síntesis alcohólica, precursor: Ti-Isopropox. las cuales se muestran en la Figura 3.20. En la Figura 3.20 (a) se presenta la topografía 2D del material, se puede observar desde esta perspectiva que el grado de cobertura del recubrimiento es muy alto formando una película compacta. El análisis de tamaño de grano (Figura 3.20 (b)) resulta en un tamaño de grano de 32 nm. La vista tridimensional de la película se presenta en la Figura 3.20 (c) donde se observan depresiones de 20-30 nm y formaciones montañosas hasta de 40 nm. La ausencia de estructura fina en estas películas, sugiere la coalescencia de cristalitos y partículas más pequeñas en aglomerados más grandes, como se observó en los polvos obtenidos de películas de  $\text{TiO}_2$  provenientes de la síntesis alcohólica con  $\text{TiCl}_4$  como precursor. La aglomeración puede ser una consecuencia del uso de surfactantes en la pasta serigráfica.



**Figura 3.19.** Fotografía de AFM de una película serigráfica de MWCNTs horneada a 400°C en aire durante una hora.



**Figura 3.20.** Fotografía de AFM de una película serigráfica de  $\text{TiO}_2$  de síntesis alcohólica horneada a 400°C en aire durante una hora, precursor: Ti-Isopropox, (a) detalles de topografía en 2-D, (b) análisis de tamaño de grano,  $d=32$  nm, (c) presentación tridimensional.

En el siguiente capítulo se presenta el comportamiento de todos estos materiales ante diferentes adsorbatos, principalmente volátiles orgánicos como acetona, cloroformo, etanol, 2-propanol, etc., de manera que se pueda establecer el efecto de la microestructura y composición cristalográfica con las propiedades de sensado de las mismas.

# Capítulo 4

## Sensado de gases.

Este capítulo se enfoca principalmente a la presentación de resultados de sensado de diferentes gases, en primer lugar se presenta una breve descripción de las estructuras moleculares y propiedades de los gases utilizados. Esto permitirá correlacionar estas propiedades con los resultados del sensado y con las variables de síntesis de materiales. Se reportan tiempos de respuesta, sensibilidad y curvas de calibración de diferentes gases y la elección del mejor composito. Se da cierto énfasis a los estudios con acetona y con amoniaco debido a que con estos gases se obtuvieron las mejores respuestas de nuestros materiales.

### 4.1. Gases utilizados.

Los gases utilizados fueron acetona ( $C_3H_6O$ ), 2-propanol ( $C_3H_7OH$ ), cloroformo ( $CHCl_3$ ), amoniaco ( $NH_3$ ) y tetracloruro de carbono ( $CCl_4$ ). A continuación se presentan algunas características generales de cada gas para entender mejor el comportamiento de sensado de los compositos de  $TiO_2$ -CNTs con respecto a estos gases, el orden de presentación es en base a su constante dieléctrica ( $\epsilon$ : parámetro que mide la capacidad de un solvente para mantener cargas opuestas separadas) las cuales se presentan en la Tabla 4.1 de mayor a menor.

**Tabla 4.1.** Gases utilizados y su constante dieléctrica.

Gas	$\epsilon$
Acetona	20.7
Isopropanol	18.3
Amoniaco	16.5
Cloroformo	4.8
Tetracloruro de carbono	2.2



### 4.1.1. Acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ).

La acetona (Figuras 4.1 y 4.2) es un líquido incoloro, oloroso, miscible con agua en todas proporciones (p.f.=  $-94.6^\circ\text{C}$ , p.e.=  $56^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 0.79$ , PM= 58.07, composición: C(62.04%), H(10.41%), O(27.55%), P.V.( $25^\circ\text{C}$ )= 200 mm Hg). Es un compuesto con un grupo carbonilo ( $>\text{C}=\text{O}$ ) el cual es un grupo funcional que consiste en un átomo de oxígeno unido por un doble enlace a un átomo de carbono. Debido a que el oxígeno tiene mayor electronegatividad, adquiere carga parcial negativa volviéndose rico en electrones, por lo tanto el átomo de carbono adyacente se vuelve deficiente en electrones adquiriendo carga parcial positiva. Una reacción típica de este tipo de grupos involucra la adición de compuestos químicos ricos en electrones al carbono del grupo carbonilo. Otro tipo de reacciones es debido a la tendencia del carbono del  $>\text{C}=\text{O}$  a atraer los electrones de los átomos de carbono adyacentes incrementando la acidez de estos átomos de hidrógeno. El grupo carbonilo interacciona con el agua por enlaces de puente hidrógeno, pero no puede establecer puentes de hidrógeno consigo mismo, esto hace a los compuestos con grupos carbonilos, más volátil que los alcoholes o ácidos carboxílicos de peso molecular semejante.

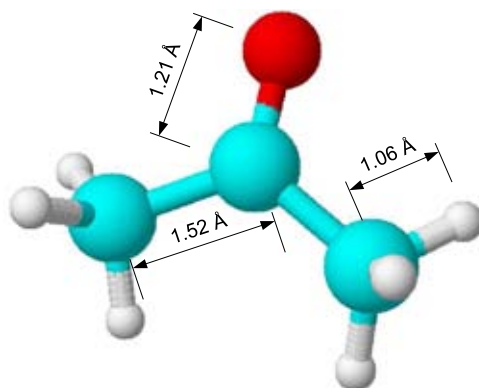


Figura 4.1. Estructura molecular de la acetona.

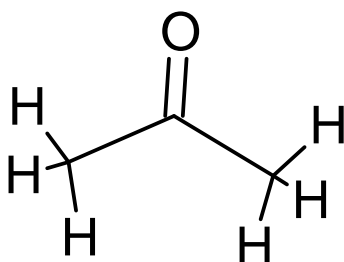


Figura 4.2.  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ .

La acetona es un compuesto sintético que también existe naturalmente en el medio ambiente. Es un líquido incoloro de olor y sabor fáciles de distinguir. Se evapora fácilmente, es flamable y soluble en agua. También se le conoce como dimetilcetona, 2-propanona y beta-cetopropano. La acetona se usa en la fabricación de plásticos, fibras, medicamentos y otros productos químicos.

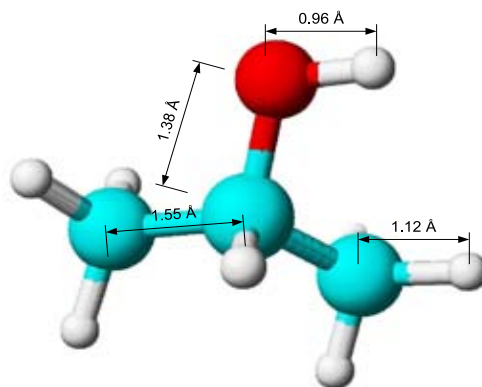
La acetona pasa a la sangre y es transportada a todos los órganos en el cuerpo. Si la cantidad es pequeña, el hígado la degrada a compuestos que no son perjudiciales y que se usan para producir energía para las funciones del organismo.

Sin embargo, respirar niveles moderados o altos de acetona por periodos breves puede causar irritación de la nariz, la garganta, los pulmones y los ojos, dolores de cabeza, mareo, confusión, aceleración del pulso, efectos en la sangre, náusea, vómitos, pérdida del conocimiento y posiblemente coma. Además, puede causar acortamiento del ciclo menstrual en mujeres.

La Administración de Salud y Seguridad Ocupacional de los Estados Unidos (OSHA) ha establecido un límite máximo de 1,000 partes por millón (1,000 ppm) durante una jornada de 8 horas diarias, 40 horas semanales. El Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional (NIOSH) recomienda un límite de exposición de 250 ppm en el aire del trabajo durante una jornada de 10 horas diarias.

#### 4.1.2. Isopropanol ( $C_3H_7OH$ ).

El 2-propanol o isopropanol (Figura 4.3 y 4.4) es un líquido incoloro y flamable a temperatura ambiente (p.f.=  $-85.8^{\circ}C$ , p.e.=  $82.5$ ,  $\rho= 0.789$ , PM=  $60.09$ , composición: C(59.96 %), H(13.42 %), O(26.62 %), P.V.( $25^{\circ}C$ )=  $40$  mm Hg) con un olor parecido a una mezcla de etanol y acetona, completamente miscible con agua, etanol, acetona, cloroformo y benceno. Esta molécula es parecida a la de la acetona pero la distancia de enlace sencillo -C-OH ( $1.38 \text{ \AA}$ ) es mayor que la del enlace doble  $>C=O$  ( $1.21 \text{ \AA}$ ) de la acetona. El grupo OH hace a la molécula polar y le permite formar puentes de hidrógeno y el par de electrones libres del oxígeno lo hace un compuesto nucleofílico además de que se comporta como una base débil en presencia de ácidos fuertes como el  $H_2SO_4$ . Experimenta todas las reacciones típicas de los alcoholes secundarios: reacciona violentamente con fuertes agentes oxidantes, cuando se quema se descompone para formar gases tóxicos como el monóxido de carbono.

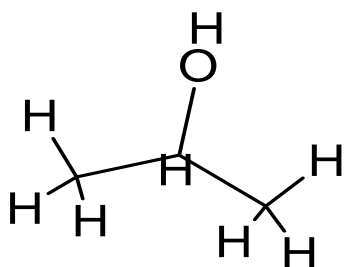


**Figura 4.3.** Estructura molecular del 2-propanol.

Su poder de disolución del nitrato de celulosa, del butirato de celulosa, del propionato de celulosa, junto con su velocidad de evaporación moderada y su completa miscibilidad



con varios solventes lo hace útil en lacas, tintas y thiners. Otros usos incluyen la aplicación como refrigerante en la industria de la cerveza, modificador de la polimerización en la producción de polivinilo de fluoruro. Es un buen agente de limpieza para dispositivos electrónicos como los pins, cintas magnéticas, cabezas de unidades floppy, cd, dvd, monitores, etc.



**Figura 4.4.**  $C_3H_7OH$ .

Los efectos agudos (corto plazo) sobre la salud son: irritación y quemadura al contacto con la piel y con los ojos, la inhalación puede irritar la nariz y la garganta y la sobreexposición puede causar dolor de cabeza, somnolencia, confusión, pérdida de la coordinación, inconsciencia y la muerte. Los efectos crónicos (largo plazo) al contacto con la piel son: picazón, enrojecimiento, salpullido y resecaimiento, este compuesto no ha sido evaluado totalmente para determinar si existe daño al sistema nervioso central. Sin embargo muchos solventes y otros químicos provenientes del petróleo han demostrado causar tal daño. Otros efectos a largo plazo

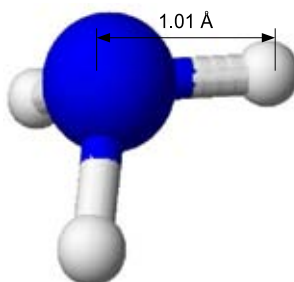
son cambios en la personalidad y en la concentración, fatiga, trastornos del sueño además de que puede afectar el hígado y los riñones.

Los límites permisibles de exposición de 2-propanol varían de acuerdo a la agencia que los emite, la OSHA permite un máximo de 400 ppm de PEL (Límite permisible en una jornada de 8 horas), el NIOSH permite un máximo de 400 ppm durante 10 horas y 500 ppm durante 15 minutos y la ACGIH permite un TWA de 200 ppm y un STEL de 400 ppm.

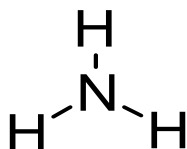
#### 4.1.3. Amoníaco ( $NH_3$ ).

El amoníaco (Figura 4.5 y 4.6) es un gas incoloro con un olor característico muy desagradable (PM= 17.03, composición: H(17.76 %), N(82.24 %),  $\rho=0.58$ ,  $PV(25^\circ C)_{30\%}=720$  mm Hg), se licúa fácilmente y el líquido ebulle a  $-33.7^\circ C$  y se solidifica a  $-75^\circ C$  en una masa de cristales blancos. El amoníaco líquido tiene un fuerte poder ionizante reflejado en una constante dieléctrica alta ( $\epsilon=22$ ), aunque en solución acuosa esta disminuye a  $\epsilon=16.5$ . El amoníaco líquido es similar al agua en sus propiedades físicas debido a que las moléculas están fuertemente asociadas. Su propiedad más notable es su habilidad para disolver metales alcalinos. La comparación de las propiedades físicas del amoníaco con las del agua demuestra que tiene menor punto de fusión, punto de ebullición, densidad, viscosidad, constante dieléctrica y conductividad eléctrica, esto se debe en parte al enlace por puente de hidrógeno más débil que en el agua y al hecho de que tal enlace no puede formar redes porque cada molécula de amoníaco tiene solo un par de electrones libres por dos que tiene la molécula de agua, esta molécula no tiene carbono y a diferencia de la acetona y el isopropanol la distancia del enlace N-H (1.01 Å) es parecida a la del enlace C-H (1.06-1.1 Å) del isopropanol más que al O-H (0.96 Å). Las soluciones acuosas son

básicas y expulsan todo el amoníaco al calentarse.



**Figura 4.5.** Estructura molecular del amoníaco.



**Figura 4.6.**  $\text{NH}_3$ .

El amoníaco existe en forma natural y es producido en las actividades humanas. Es una importante fuente de  $\text{N}_2$  el cual es necesario para las plantas y animales, algunas bacterias halladas en los intestinos pueden producir amoníaco. Su olor es familiar a mucha gente porque el amoníaco se usa en algunos agentes aromáticos y en muchos productos de uso doméstico y limpiadores industriales y de limpieza de ventanas. También se utiliza en fertilizantes para plantaciones o céspedes.

No se han encontrado efectos en las personas expuestas a concentraciones bajas de amoníaco. La exposición a altos niveles en el aire produce irritación de la piel, ojos, garganta y pulmones, puede existir daño a los pulmones y muerte. Las personas con asma son más sensibles al amoníaco. La ingestión de soluciones concentradas de amoníaco pueden causar quemaduras en la boca, la garganta y el estómago. Al contacto con los ojos puede causar quemaduras y ceguera.

La OSHA ha establecido un TWA de 25 ppm y un STEL de 35 ppm.

#### 4.1.4. Cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ).

El cloroformo (Figura 4.7 y 4.8) (PM= 119.37,  $\rho$ = 1.489, p.f.= - 63.5°C, p.e.= 61.2°C, composición: C(10.06 %), H(0.84 %), Cl(89.09 %), PV(25°C)= 200 mm Hg) es un líquido volátil que no es flamable y no forma mezclas explosivas a presión y temperatura ambiente. Es miscible con la mayor parte de solventes orgánicos y ligeramente soluble en agua. El cloroformo se evapora rápidamente en su forma gaseosa concentrada, no reacciona con el oxígeno hasta temperaturas de 290°C, sin embargo a 270°C el  $\text{NO}_2$  oxida el cloroformo para formar fosgeno, HCl, agua y dióxido de carbono. La pirólisis del vapor de cloroformo ocurre a temperaturas de 450°C.

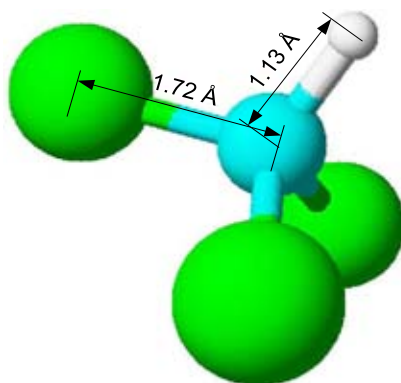


Figura 4.7. Estructura molecular del cloroformo.

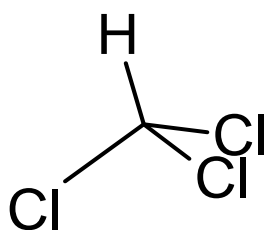


Figura 4.8.  $\text{CHCl}_3$ .

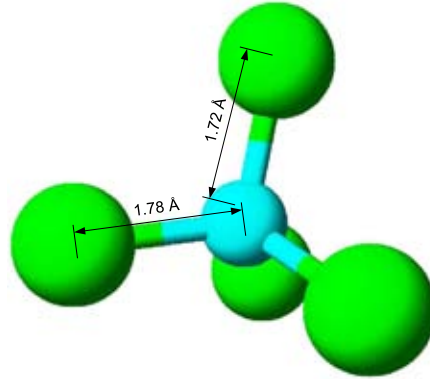
En el pasado, el cloroformo fue usado como anestésico en cirugía; en la actualidad tal uso se ha abandonado. Hoy en día, el cloroformo se usa para manufacturar otros productos químicos. Pequeñas cantidades de cloroformo se forman cuando se añade cloro al agua. También se le llama triclorometano y tricloruro de metilo.

Respirar cerca de 900 partes de cloroformo por millón de partes de aire (900 ppm) por corto tiempo puede causar mareo, cansancio y dolor de cabeza. Respirar aire, ingerir alimentos, o tomar agua que contiene suficiente cloroformo por largo tiempo puede dañar el hígado y los riñones. El contacto de la piel con grandes cantidades de cloroformo puede producir ulceración. No se sabe si el cloroformo produce efectos en el sistema reproductivo o si causa defectos de nacimiento en seres humanos. El Departamento de Salud y Servicios Humanos de los E.U. ha determinado que es razonable predecir que el cloroformo es carcinogénico. La EPA limita la exposición en agua potable al conjunto de metanos con tres halógenos, entre los que se incluye el cloroformo, a 100 microgramos por litro de agua ( $100 \mu\text{g/L}$ ) y requiere que se le notifique en casos de derrames o de liberación al medio ambiente de 10 libras o más de cloroformo. La OSHA ha establecido una concentración permisible máxima de 50 ppm de cloroformo en el aire del trabajo durante una jornada de 8 horas diarias, 40 horas semanales.

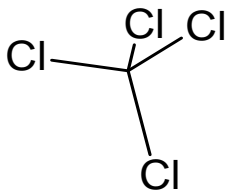
#### 4.1.5. Tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ).

El tetracloruro de carbono (Figura 4.9 y 4.10) ( $\text{PM} = 153.82$ ,  $\rho = 1.59$ , p.f. =  $-22.6^\circ\text{C}$ , composición: C(7.81%), Cl(92.19%), p.e. =  $76.8^\circ\text{C}$ ,  $\text{PV}(25^\circ\text{C}) = 120 \text{ mm Hg}$ ) es un líquido claro, incoloro, no flamable, tiene un olor dulce, aromático ligeramente parecido al del cloroformo, es corrosivo para los plásticos y es miscible con la mayoría de solventes

orgánicos como el benceno, cloroformo y éter pero es prácticamente insoluble en agua, se descompone en flamas directas para formar fosgeno.



**Figura 4.9.** Estructura molecular del tetracloruro de carbono.



**Figura 4.10.**  $\text{CCl}_4$ .

El tetracloruro de carbono ha sido producido en grandes cantidades para manufacturar líquidos refrigerantes y propulsores para aerosoles. Debido a que se ha descubierto que estos productos afectan la capa de ozono, la manufactura de estas sustancias químicas se está eliminando gradualmente. Por lo tanto, la manufactura y el uso del tetracloruro de carbono han disminuido considerablemente.

El hígado es especialmente sensible al tetracloruro de carbono debido a que posee una gran número de enzimas que degradan a esta sustancia química. Algunos de los productos de degradación pueden atacar a proteínas en las células, interfiriendo así con las funciones de las células del hígado. En casos de intoxicación leve, el hígado se dilata y se acumula grasa dentro del mismo. En casos graves, las células del hígado pueden ser dañadas o destruidas, lo que produce una disminución en la función del hígado. El riñón también es sensible al tetracloruro de carbono.

La exposición al tetracloruro de carbono puede disminuir la producción de orina, lo que puede causar acumulación de agua en el cuerpo (especialmente en los pulmones) y de productos de desecho en la sangre. La falla renal ha sido la principal causa de muerte en personas que fallecieron a raíz de exposición a altos niveles de tetracloruro de carbono. Generalmente, ambos órganos vuelven a funcionar normalmente en unos días o semanas después que la exposición termina. La exposición a altos niveles de tetracloruro de carbono afecta al sistema nervioso, incluyendo al cerebro. Una exposición de esta naturaleza puede ser fatal. Los efectos inmediatos generalmente son signos y síntomas de intoxicación e incluyen dolor de cabeza, mareo y somnolencia acompañados a veces de náusea y vómitos. El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS), la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) y la EPA han determinado que el

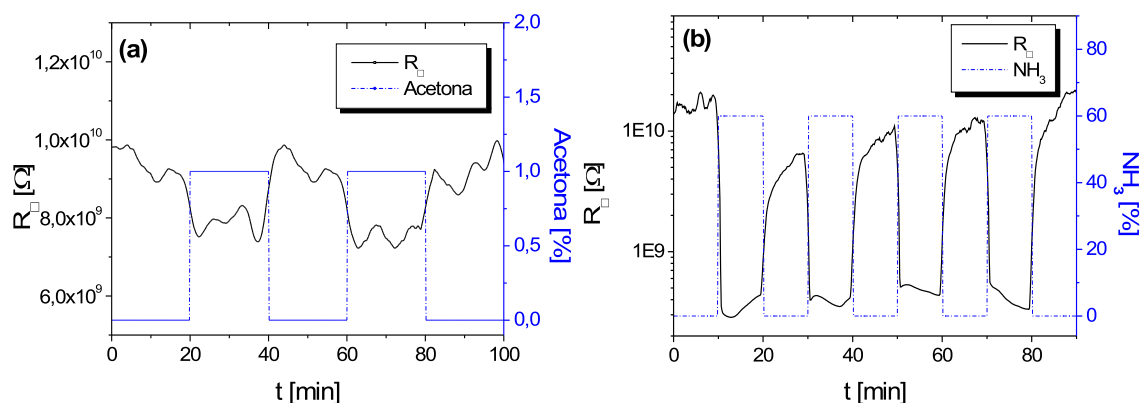
tetracloruro de carbono muy probablemente es carcinogénico en seres humanos.

Para proteger a los trabajadores que usan tetracloruro de carbono en el trabajo, la OSHA ha establecido un TWA de 10 ppm. La EPA ha establecido un Nivel de Contaminación Máximo (MCL) para el tetracloruro de carbono de 5 partes por billón (5 ppb).

## 4.2. Resultados y discusión.

### 4.2.1. Sensado en MWCNTs y en $\text{TiO}_2$ .

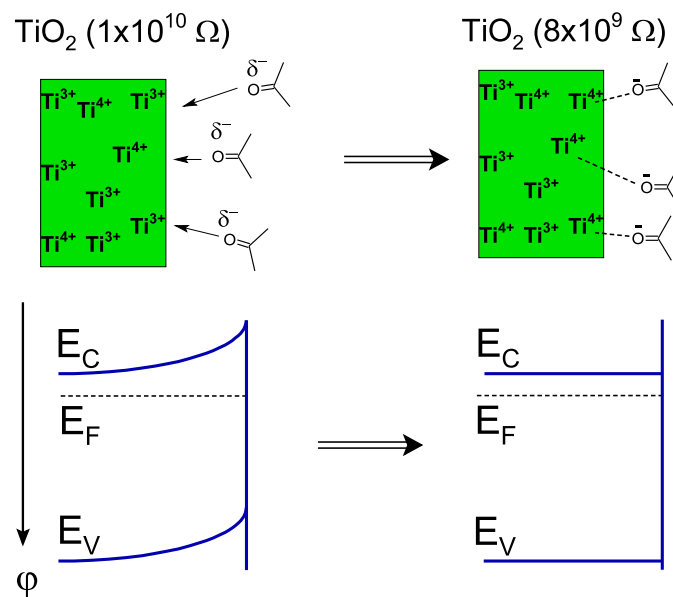
Para entender el comportamiento del composito se comenzó por analizar el comportamiento de los materiales integrantes por separado. En la Figura 4.11 se presentan gráficas del comportamiento de la resistencia de cuadro de una película de  $\text{TiO}_2$  proveniente de Ti-Isopropox. en presencia de acetona al 1.0 % y de amoniaco ( $\text{NH}_3$ ) al 60 %. La disminución de la  $R_{\square}$  es típica de un material tipo-n y de un gas con tendencia a donar electrones (esto es a oxidarse). El tiempo de respuesta es de  $\approx 1.5$  min para la acetona y  $\approx 1.0$  min para el amoniaco, las sensibilidades de este material fueron del 15 % para la acetona y 97 % para el amoniaco. De la Figura 4.11 es posible deducir que la transferencia de carga electrónica es mayor en el amoniaco, y que el nivel de recuperación de la señal original aumenta con el número de ciclos de adsorción-desorción. Es importante señalar que a pesar de la alta  $R_{\square}$  del  $\text{TiO}_2$  ( $\approx 10^{10} \Omega$ ) y de que las mediciones se hicieron a temperatura ambiente, los tiempos de respuesta y de recuperación son muy cortos. Esto puede ser una consecuencia del carácter nanométrico y de la abundancia de grupos superficiales en los óxidos de Sol-Gel, actuando como sitios receptores del amoniaco y donando electrones de la banda de conducción.



**Figura 4.11.** Comportamiento de la  $R_{\square}$  del  $\text{TiO}_2$  proveniente de la síntesis de Ti-Isopropox. en presencia de vapores, porcentajes en volumen en un flujo de 150 ml de  $\text{N}_2$ , (a) sensando acetona, (b) sensando  $\text{NH}_3$ .

Un posible mecanismo de sensado en el caso de acetona se muestra en la Figura 4.12

en la cual se tiene un  $\text{TiO}_2$  tipo-n con vacancias de oxígeno que dan lugar a especies  $\text{Ti}^{3+}$ .<sup>72,154</sup> Al acercarse la acetona, que es un solvente polar ( $\epsilon=20.7$ ), con el polo negativo constituido por el oxígeno y el polo positivo por el carbono adyacente, ocurre una atracción electrostática entre la vacancia positiva de oxígeno y el oxígeno de la acetona. La reestructuración de las cargas en la superficie por la formación del intermediario  $[\text{TiO}(\text{CH}_3)_2]^-$ , disminuye la barrera creada por la policristalinidad del material con el consiguiente desdoblamiento de bandas y la disminución de la resistencia del material. La recuperación rápida sugeriría que se trata de una atracción electrostática débil (sin cambio en el número de oxidación del Ti), o bien de una reacción redox altamente reversible.



**Figura 4.12.** Mecanismo de la adsorción de acetona en el  $\text{TiO}_2$ .

En el caso del amoníaco el mecanismo es similar (Figura 4.13 y 4.14), aunque la mayor densidad electrónica en el nitrógeno aumenta la interacción y la transferencia electrónica al  $\text{TiO}_2$  tipo-n, causando una disminución de dos órdenes en la  $R_{\square}$ . La recuperación rápida se puede deber al papel que juegan los hidroxilos. La mayor diferencia con el mecanismo de la acetona es que aquí el adsorbato ocupa las vacancias positivas del oxígeno de manera que no se espera que los cationes  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  estén involucrados. Esto es una consecuencia del cambio de heteroátomo y de la imposibilidad del nitrógeno de ocupar los sitios del oxígeno, ya que el oxígeno tiende a quedar con carga negativa y el nitrógeno con carga positiva.

Contrario al  $\text{TiO}_2$  la película de MWCNTs presenta resistencias muy pequeñas como se observa en la Figura 4.15. La Figura presenta gráficas de tiempo vs.  $R_{\square}$  de los MWCNTs horneados en aire a  $400^{\circ}\text{C}$  una hora (Figura 4.15 (a) y 4.15 (b)), se observa que la res-

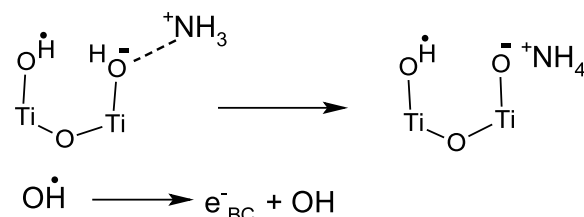


Figura 4.13. Mecanismo de adsorción del amoníaco en el  $\text{TiO}_2$  vía grupos hidroxilos.

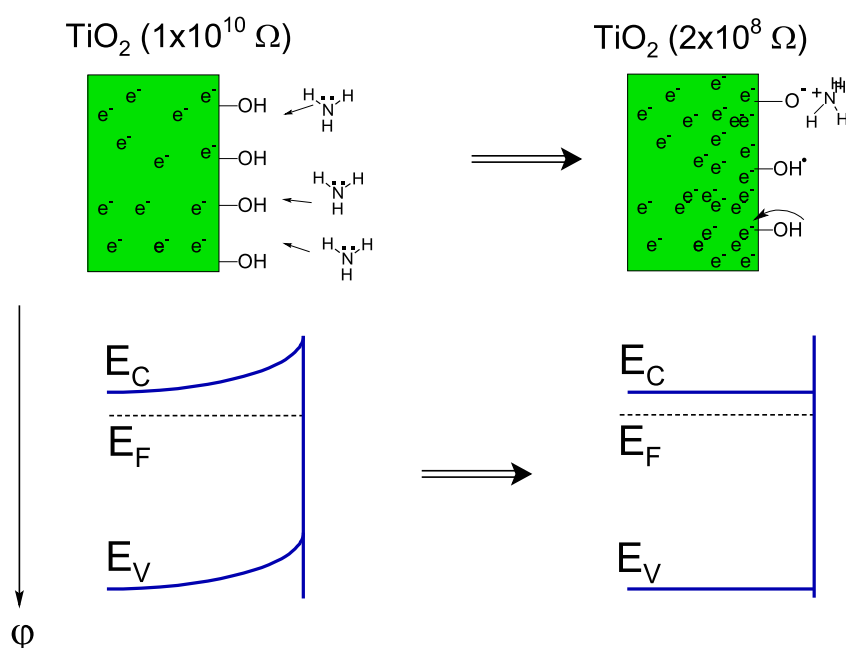
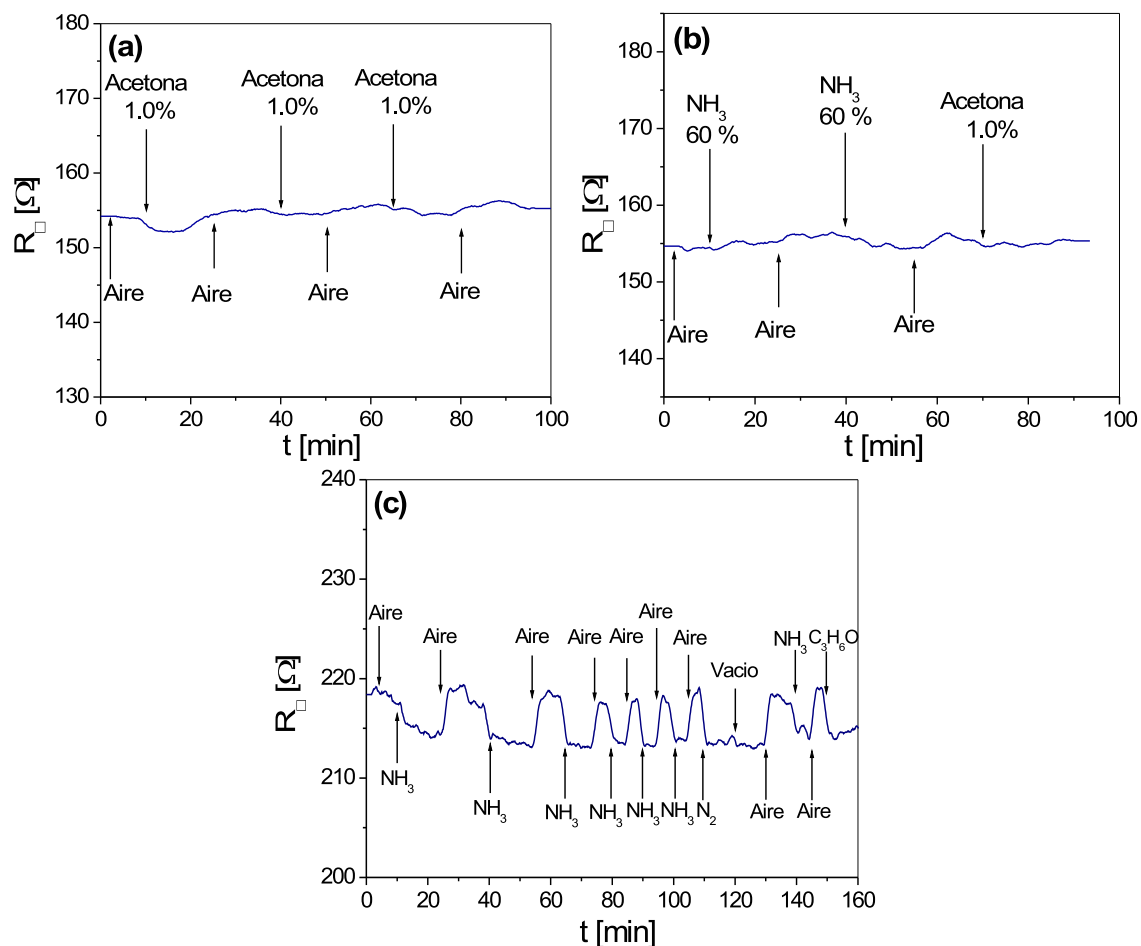


Figura 4.14. Mecanismo de la adsorción del amoníaco en el  $\text{TiO}_2$ .

puesta a la acetona y el amoníaco es muy débil y aumenta si el tiempo de horneado se duplica. Cantalini y colaboradores ya reportaron la casi insensibilidad de MWCNTs recién preparados a la presencia de gases.<sup>155</sup> Los mismos investigadores reportaron que era posible impartir cierto carácter semiconductor y por lo tanto sensibilidad a los MWCNTs horneándolos a temperaturas por encima de  $400^\circ\text{C}$  durante una hora. El poco aumento en la  $R_{\square}$  de los MWCNTs horneados por dos horas hace suponer que el cambio de metálico a semiconductor es poco probable, y que es el aumento en área superficial causado por la exfoliación oxidativa la responsable de la mejor respuesta durante el sensado.

De los resultados de la Figura 4.15 (c), donde la película de MWCNTs horneada en



**Figura 4.15.** Gráficas de tiempo de exposición vs.  $R_{\square}$  de películas de MWCNTs, (a) película horneada a 400°C en aire durante una hora sensando acetona, (b) película horneada a 400°C en aire durante una hora sensando amoníaco y acetona, (c) película horneada a 400°C en aire durante dos horas sensando diferentes adsorbatos.



aire durante dos horas y expuesta a amoníaco, acetona, nitrógeno y un vacío de 120 mm de Hg, lo primero que se puede observar es que la resistencia base aumenta de 155  $\Omega$  hasta 220  $\Omega$  (insuficiente para justificar el cambio de metálico a semiconductor). Lo interesante es que en contra de varias investigaciones y estudios teóricos,<sup>37,156,157</sup> el material parece presentar un comportamiento tipo-n, puesto que los gases amoníaco, nitrógeno y acetona son atmósferas reductoras y esto tendería a aumentar la  $R_{\square}$  de los MWCNTs tipo-p. La otra posibilidad es que la sensibilidad de los MWCNTs sea hacia el aire, y que su respuesta al  $\text{NH}_3$  y acetona sea nula, equivalente a quitar el oxígeno adsorbido. Aún así la liberación del oxígeno adsorbido ( $\text{O}_2^-$ ) debería causar un aumento en la  $R_{\square}$ , ya que se liberan electrones. La aparente respuesta tipo-n de los MWCNTs ha sido reportada en otros trabajos donde los MWCNTs han sido expuestos a atmósferas ricas en oxígeno.<sup>158</sup> La excesiva funcionalización de los nanotubos con grupos oxigenados puede entonces cambiar la conductividad de tipo-p a tipo-n.

Como un MWCNT consiste en varios tubos agrupados en forma concéntrica,<sup>159</sup> los contactos entre tubos actúan como defectos estáticos constituyendo obstáculos para la circulación de electrones.<sup>160</sup> En una posible explicación del comportamiento tipo-n de estos CNTs, el mecanismo más importante es el efecto de resistencia al tunelaje entre los CNTs concéntricos. El nivel de Fermi de los CNTs metálicos se encuentra a la mitad de la brecha  $E_g$ , por lo tanto la inserción de  $\text{O}_2$  en forma molecular modifica la densidad de estados introduciendo un nivel de impureza cerca de la banda de valencia de los CNTs. Cuando la cantidad de oxígeno es lo suficientemente alta se convierten en sitios de recombinación de huecos y el nivel de Fermi se desplaza hacia energías más positivas, por lo tanto las barreras energéticas hacia el flujo de huecos crecen con respecto a los CNTs sin tratamiento térmico y la resistividad del CNT crece. si se sigue introduciendo oxígeno el CNT se convierte en un semiconductor extrínseco tipo-n.<sup>158</sup>

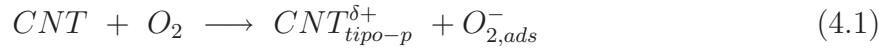
En la siguiente sección se presentan las respuestas de composites en los cuales los MWCNTs se utilizaron sin funcionalizar.

#### 4.2.2. Sensado en composites con MWCNTs sin funcionalizar.

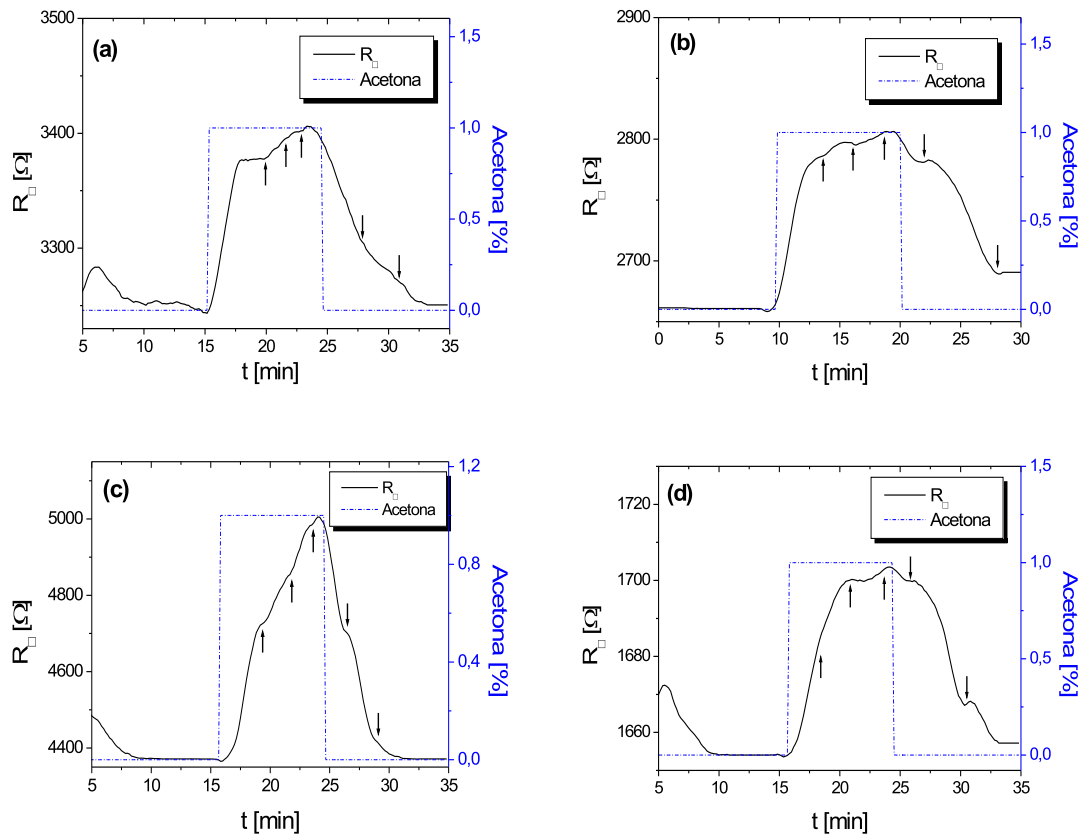
La combinación de  $\text{TiO}_2$  y MWCNTs presenta ventajas con respecto a los materiales puros. Por un lado el  $\text{TiO}_2$  sirve como matriz para dispersar y contrarrestar la tendencia de los nanotubos de carbón a aglomerarse. Por otro lado la combinación n-p permite pronosticar propiedades sinérgicas y/o complementarias en el sensado.

En la Figura 4.16 se presentan las gráficas de la  $R_{\square}$ , vs. tiempo de los composites A, B, C y D, sensando acetona. Estos composites corresponden a la síntesis utilizando  $\text{TiCl}_4$  como precursor y diferentes concentraciones de amoníaco. Los parámetros que se estudian en un sensor son: el tiempo de respuesta ( $t_r$ ), tiempo de recuperación o desorción ( $t_d$ ), sensibilidad ( $S$ ) y forma de la curva de sensado. En la Figura 4.16 se observa que en todas las gráficas domina el comportamiento tipo-p de los CNTs, a pesar de que el  $\text{TiO}_2$  se encuentra en una proporción del 90%. En general los CNTs son sensibles a la presencia

del  $O_2$  atmosférico,<sup>42</sup> lo cual provoca que se aumente el dopado tipo-p durante la reacción de adsorción del oxígeno:



Todavía no existe un acuerdo sobre el mecanismo por el cual el oxígeno dopa a los CNTs.<sup>25, 161, 162</sup> Goldoni y colaboradores demostraron que los contaminantes residuales en SWCNTs son los responsables de la sensibilidad y de las propiedades ópticas y electrónicas,<sup>28</sup> mientras que en MWCNTs, Valentini y colaboradores<sup>158</sup> encontraron que la conductividad tipo-p se puede cambiar a tipo-n por la adsorción de grandes cantidades de oxígeno.



**Figura 4.16.** Compositos de  $TiO_2$ -CNT provenientes de la síntesis con  $TiCl_4$  y amoníaco sensando acetona, películas con tratamiento térmico a  $400^\circ C$  en aire durante una hora, (a) composito A con 5% de CNTs, sin  $NH_4OH$ , (b) composito B con 5% de CNTs, 3 ml  $NH_4OH$ , (c) composito C con 5% de CNTs, 11 ml  $NH_4OH$ , (d) composito D con 10% de CNTs, 11 ml  $NH_4OH$ .

En el caso del composito A, el  $t_r$  resultó de 6 minutos, el  $t_d$  fue de 7.5 min y la sensibilidad fue de 5% y su resistencia base fue de 3250  $\Omega$ . En este material se observan dos tipos diferentes de respuesta, la primera una respuesta relativamente rápida (2-3 min), una estabilización de  $\approx 2$  min y posteriormente se inicia otra respuesta más lenta. De esto se puede deducir que este material tiene dos sitios diferentes de adsorción, el primero y más importante debido a su rapidez y magnitud se puede adjudicar al exterior de los CNTs como se muestra en la ecuación 4.2. Debido a que se trata de CNTs sin funcionalizar/purificar y probablemente cerrados se puede suponer que los demás sitios de adsorción están constituidos por el carbono amorfo y/o los diferentes entornos creados por las diferentes fases cristalinas del  $TiO_2$  alrededor de los CNTs.



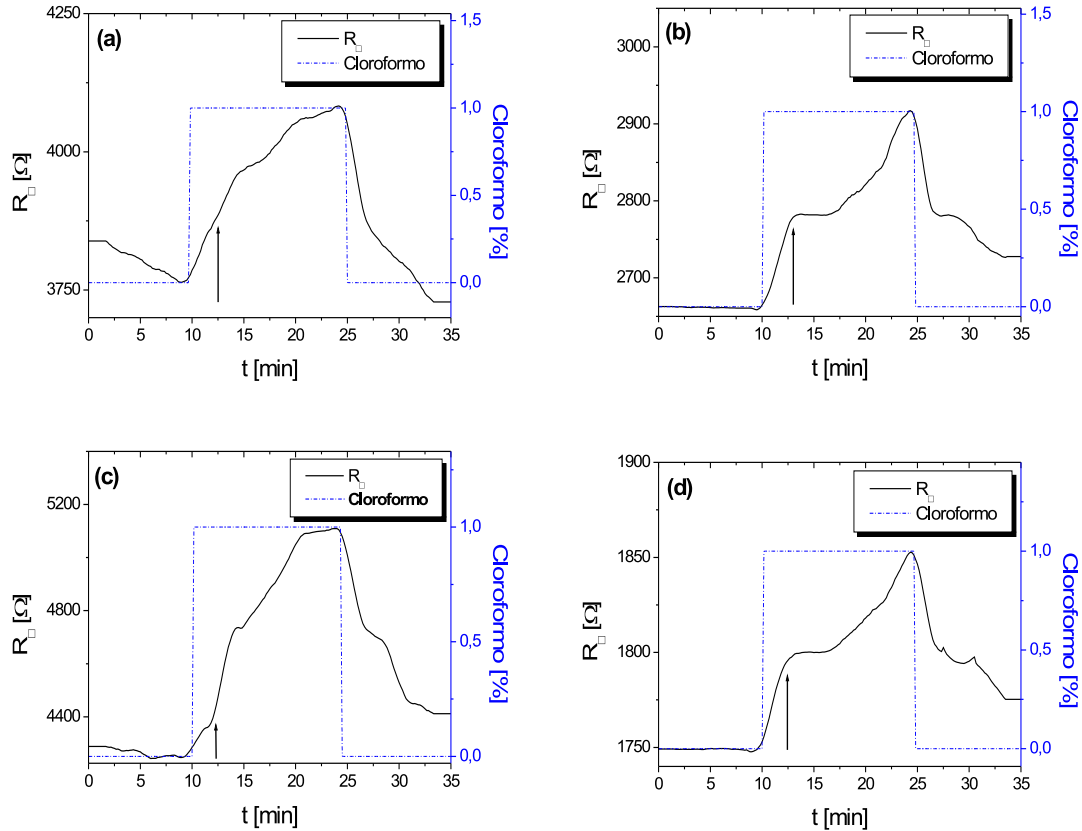
En el caso del composito B la principal diferencia consiste en una reducción de la resistencia base la cual es menor que la del composito A (2650  $\Omega$ ) producto probablemente de un cambio en la fase cristalina de anatasa a rutilo fase en la cual se presenta un mayor compactamiento en su celda unitaria, por lo tanto una mayor cantidad de átomos de Ti y O por unidad de volumen lo cual proporciona una mejor vía para el transporte de carga. Del tipo de respuesta de aumento de la resistencia se deduce que el mecanismo dominante es la adsorción en los CNTs como se muestra en la ecuación 4.2.

Para el composito C la situación es muy diferente, en primer lugar comparando las texturas de los compositos A, B y C en los cuales la única diferencia era la cantidad de  $NH_4OH$  agregada, se pudo apreciar que una mayor cantidad de hidróxido producía un polvo más fino y más fácil de moler, la diferencia no fue muy grande entre el composito A y el composito B pero si fue muy notable con el composito C, es posible suponer que una mayor suavidad en el polvo es representativa de poca interacción entre los granos cristalinos y por lo tanto un polvo muy resistivo como lo indica su resistencia base (3800  $\Omega$ ).

En el composito D se observa una respuesta relativamente rápida a los 4 minutos aproximadamente y una resistencia base más pequeña que todas las demás (1650  $\Omega$ ) debido justamente a la concentración al doble de CNTs, el tiempo de desorción es aproximadamente igual al tiempo de respuesta (5 min).

En la Figura 4.17 se presentan gráficas de la respuesta de los compositos A, B, C y D al cloroformo ( $CHCl_3$ ) en una concentración del 1%. De acuerdo al tipo de la respuesta puede observarse que el cloroformo tiene un efecto reductor sobre los CNTs, en todas las gráficas referentes a este adsorbato es posible apreciar perfectamente más de un sitio de adsorción dominante. A diferencia de la acetona el sitio de adsorción que se satura a los 2.5 min no es dominante quizás por el carácter hidrofílico de la matriz de óxido cubriendo la superficie externa de los CNTs. Los demás sitios de adsorción a tiempos más largos constituyen más del 50% de la respuesta, por lo que no únicamente representan la adsorción en las impurezas de carbón, sino quizás una afinidad mayor del composito

rutilo-MWCNTs hacia el cloroformo que hacia la acetona.

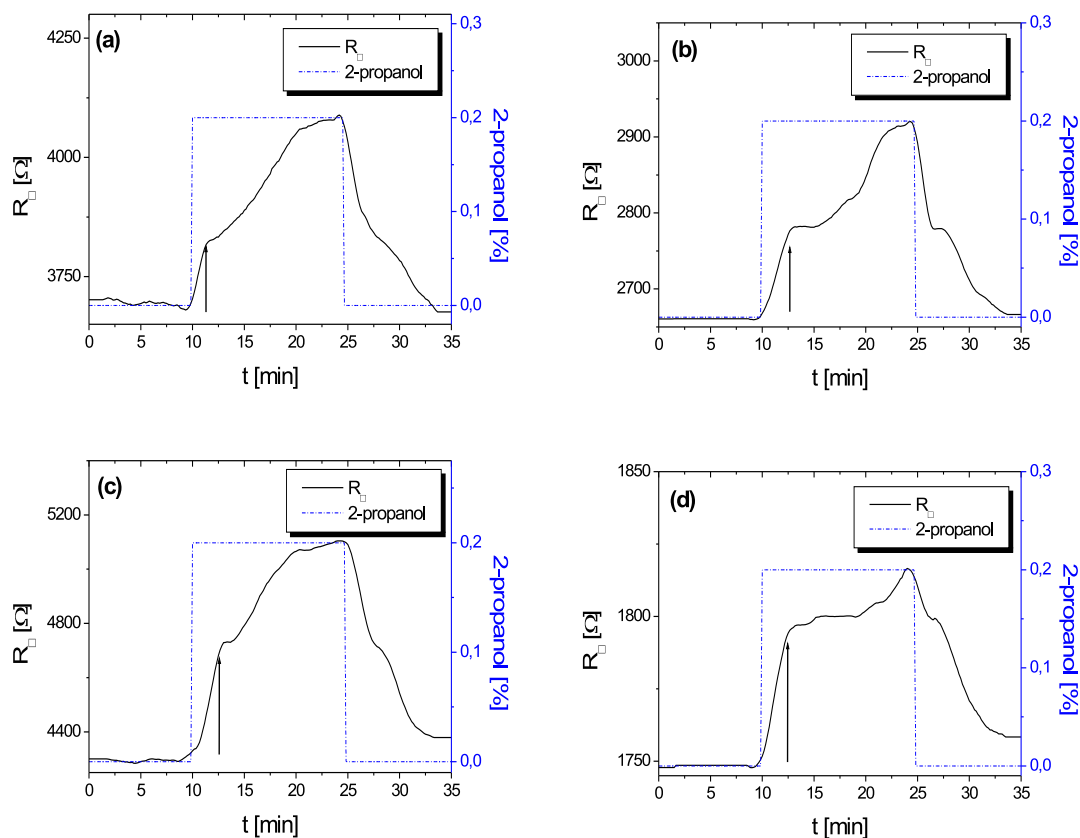


**Figura 4.17.** Compositos de  $\text{TiO}_2\text{-CNT}$  provenientes de la síntesis con  $\text{TiCl}_4$  y amoníaco sensando cloroformo, películas con tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$  en aire durante una hora, (a) composito A con 5% de CNTs, sin  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (b) composito B con 5% de CNTs, 3 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (c) composito C con 5% de CNTs, 11 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (d) composito D con 10% de CNTs, 11 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

El cloroformo es un solvente poco polar ( $\varepsilon=4.8$ ) de acuerdo a su disposición estequiométrica en la cual se tiene un átomo de carbono unido a 3 átomos de cloro y uno de hidrógeno, la poca carga negativa se encuentra distribuida entre los 3 átomos de cloro y la positiva se encuentra repartida entre el carbono y el hidrógeno. Por lo tanto, cada molécula tiene 3 polos cargados negativamente los cuales interactúan con los CNTs, esto podría explicar la gran sensibilidad de todos los compositos hacia el cloroformo, siendo la sensibilidad de todos los compositos mayor que la sensibilidad hacia la acetona.

La respuesta de los compositos a 0.2% de 2-propanol se presentan en la Figura 4.18. Al igual que con el cloroformo existen varios sitios sensibles a este adsorbato y el que conforma

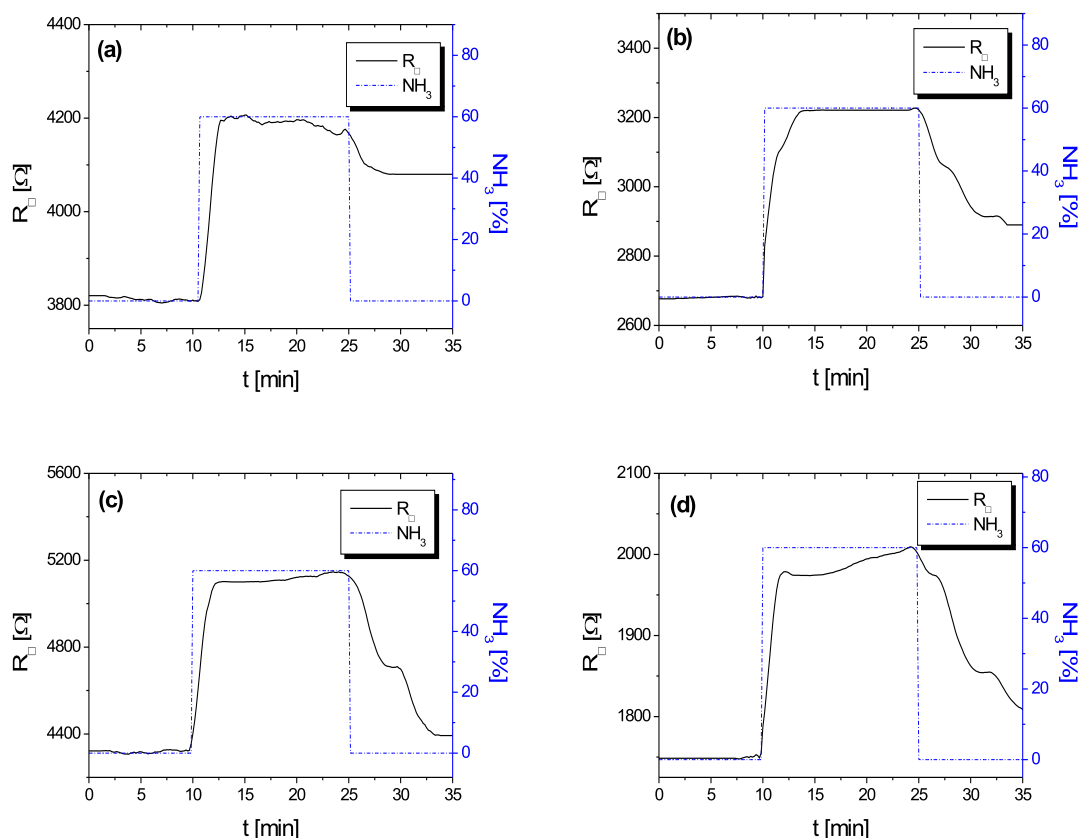
la respuesta rápida no es el dominante. Es claro también que el entorno de rutilo es más favorable para el sensado de 2-propanol. La mayor cantidad de MWCNTs en el composito D favorece la respuesta de tipo rápida, comportamiento que se observó también en la acetona pero no en el cloroformo. El mecanismo de reacción es similar al propuesto para la acetona (Ecuación 4.2) donde la fisiorción del grupo OH del 2-propanol se facilita por el recubrimiento de los CNTs con el óxido.



**Figura 4.18.** Compositos de  $\text{TiO}_2$ -CNT provenientes de la síntesis con  $\text{TiCl}_4$  y amoníaco sensando isopropanol, películas con tratamiento térmico de  $400^\circ\text{C}$  en aire durante una hora, (a) composito A con 5% de CNTs, sin  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (b) composito B con 5% de CNTs, 3 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (c) composito C con 5% de CNTs, 11 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (d) composito D con 10% de CNTs, 11 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Por último en la Figura 4.19 se presenta la respuesta de los compositos a un flujo de amoníaco al 60%. A esta concentración de amoníaco la saturación de los sitios de adsorción ocurre simultáneamente. Los tiempos de respuesta son muy cortos ( $\approx 2$  min) en todos los compositos y se mantienen aproximadamente constantes durante el tiempo

de exposición. Cuando se retira el gas y se vuelve a introducir aire ocurre un fenómeno interesante; los tiempos de desorción son diferentes y sigue el siguiente orden de menor a mayor  $t_{d,C} < t_{d,D} < t_{d,B} < t_{d,A}$ . En el compuesto A la desorción es mínima lo cual concuerda con reportes que mencionan que la desorción de amoniaco de CNTs se lleva a cabo a temperaturas de 400-500°C y después de 2-3 horas.<sup>46, 163-165</sup>



**Figura 4.19.** Compositos de  $\text{TiO}_2$ -CNT provenientes de la síntesis con  $\text{TiCl}_4$  y amoniaco sensando amoniaco, películas con tratamiento térmico a 400°C en aire durante una hora, (a) compuesto A con 5% de CNTs, sin  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (b) compuesto B con 5% de CNTs, 3 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (c) compuesto C con 5% de CNTs, 11 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (d) compuesto D con 10% de CNTs, 11 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

El mecanismo de sensado del amoniaco con CNTs ha sido un tema muy discutido desde que Kong y colaboradores demostraron que era factible sensar amoniaco en concentraciones de partes por millón. Los estudios que presentan mecanismos se pueden clasificar en estudios en MWCNTs y en SWCNTs. En el caso de SWCNTs, Chang y colaboradores<sup>156</sup> intentaron modelar la adsorción de  $\text{NH}_3$  por medio de la teoría de densidad de estados fun-

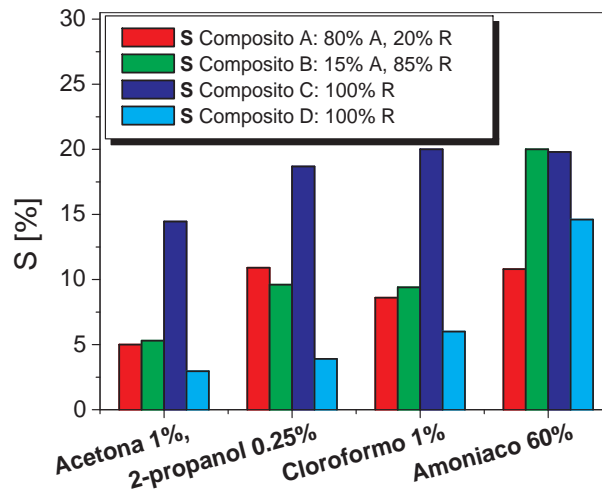
cionales y predijeron que existía una pequeña fisisorción con una pequeña transferencia de carga y una energía de enlace de 0.18 eV. Esto no fue validado por los estudios experimentales en SWCNTs. Por otro lado estudios de adsorción de amoníaco en MWCNTs<sup>46, 48, 166</sup> sugieren el mecanismo de quimisorción mediante la transferencia del par electrónico del nitrógeno.

Un estudio teórico reciente de Andzelm y colaboradores,<sup>167</sup> investigó el efecto de los defectos topológicos comúnmente observados en SWCNTs. En defectos tales como vacancias de carbón y defectos Stone-Wales con oxígeno predisociado el  $\text{NH}_3$  se adsorbe en forma espontánea en  $\text{NH}_2$  y H. Los resultados de los cálculos presentan una energía de reacción de -2.77 eV, una energía de activación de 0.25 eV y una transferencia de carga de  $0.176 e^-$ , tales resultados son consistentes con los resultados experimentales en los cuales se necesita aplicar temperatura para desorber el amoníaco y la gran transferencia de carga explica el aumento de la  $R_{\square}$

Los resultados experimentales presentados en la Figura 4.19 sugieren que la matriz de  $\text{TiO}_2$  favorece la reversibilidad de los MWCNTs hacia el amoníaco, particularmente si se encuentra en la fase rutilo. La mayor irreversibilidad del composito A sugiere el crecimiento independiente de la fase anatasa, es decir no necesariamente sobre los MWCNTs. Durante la elaboración de los compositos se observó que conforme se aumentaba la cantidad de  $\text{NH}_4\text{OH}$  se obtenía un polvo más suave y por lo tanto más fácil de manejar. En el caso del composito A se trataba de un polvo de granos grandes y duros comparados con los demás compositos.

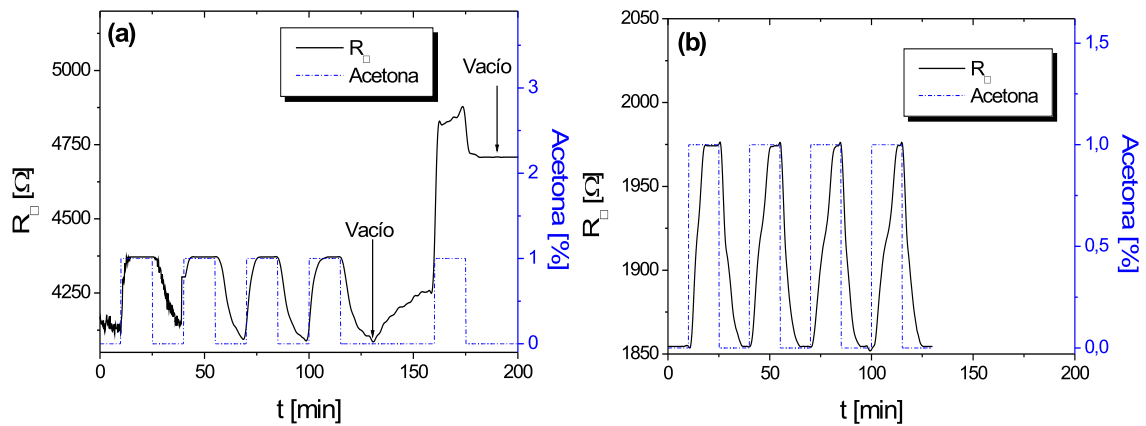
Para resumir, en la Figura 4.20 se presentan las sensibilidades de los diferentes compositos a los cuatro adsorbatos ensayados, de esta Figura se pueden extraer varias conclusiones: en primer lugar parece que la exposición de los compositos a un flujo de 60 % de amoníaco provoca la saturación de los sitios de adsorción debido a que las sensibilidades registradas para este gas son las más altas de todas. El composito más sensible es el composito C, lo cual parece indicar que la fase rutilo es mucho más sensible a los gases sensados que la fase anatasa. Al aumentar al doble la cantidad de MWCNTs disminuye la  $R_{\square}$  base a aproximadamente la mitad, sin embargo se presenta un efecto perjudicial sobre la sensibilidad reduciéndose aproximadamente a la tercera parte. Los compositos en los cuales coexisten las fases rutilo y anatasa (composito A y B) presentan un comportamiento aproximadamente igual sensando acetona, cloroformo y 2-propanol pero cuando se satura con amoníaco se observa que la cantidad de sitios de adsorción cuando existe más rutilo es aproximadamente el doble, probablemente debido a que en la fase rutilo existe más titanio y oxígeno por unidad de volumen que en la fase anatasa.

En vista del comportamiento tan contrastante de los compositos A y D cuyas composiciones son también muy diferentes con el composito A presentando principalmente la fase anatasa y el composito D principalmente la fase rutilo, se llevaron a cabo estudios en los cuales se exponían estos compositos en forma sucesiva a un determinado gas y los gases elegidos fueron el amoníaco y la acetona. En la Figura 4.21 (a) se presenta la respuesta



**Figura 4.20.** Sensibilidad de los compositos a diferentes adsorbatos,  $R_{\square,base,A} \approx 3530 \Omega$ ,  $R_{\square,base,B} \approx 2650 \Omega$ ,  $R_{\square,base,C} \approx 4300 \Omega$ ,  $R_{\square,base,D} \approx 1700 \Omega$ , [acetona]= 1 %, [cloroformo]= 1 %, [2-propanol]= 0.2 %, [amoniac] = 60 %.

del composito A a cuatro exposiciones sucesivas a un flujo de 150 ml/min de  $N_2$  al 1 % de acetona con tiempos de adsorción de 15 minutos, al minuto 130 se aplicó un vacío de 120 mm de Hg durante 30 minutos y posteriormente otra exposición a acetona de 15 minutos, posteriormente 15 minutos en aire y 10 minutos de vacío.

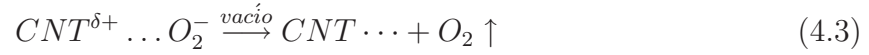


**Figura 4.21.** Gráfica de  $R_{\square}$  vs. tiempo de diferentes compositos sensando un flujo de 150 ml/min de  $N_2$  al 1 % de acetona, (a) composito A: 5 % de CNTs, sin  $NH_4OH$ , (b) composito D: 10 % de CNTs, 11 ml  $NH_4OH$ .

Se puede observar que se tiene un comportamiento reproducible conforme pasa el tiempo, es decir, no existe un envenenamiento por acetona, los tiempos de respuesta son  $\approx 2$  min con tiempos de desorción de  $\approx 12$  min y sensibilidad de  $\approx 7$  %. El gran aumento



en la resistencia en el último pulso de inyección de acetona se puede explicar porque al momento de aplicar el vacío existe un desdopado de los CNTs causado por la desorción de oxígeno de acuerdo a la reacción:

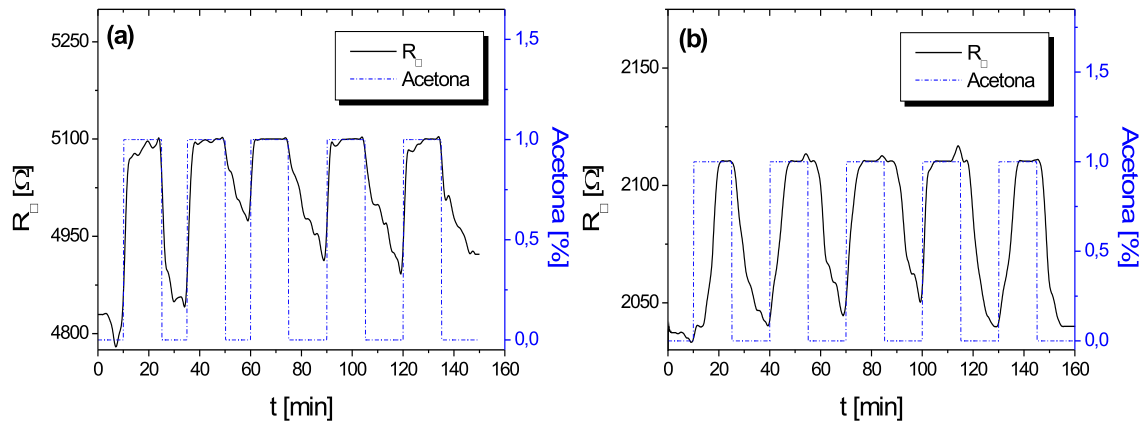


el gran aumento en la resistencia al introducir la acetona después del vacío sugiere que estos sitios desocupados por el oxígeno tienen gran tendencia a quimisorber a la acetona causando la irreversibilidad del último pulso.

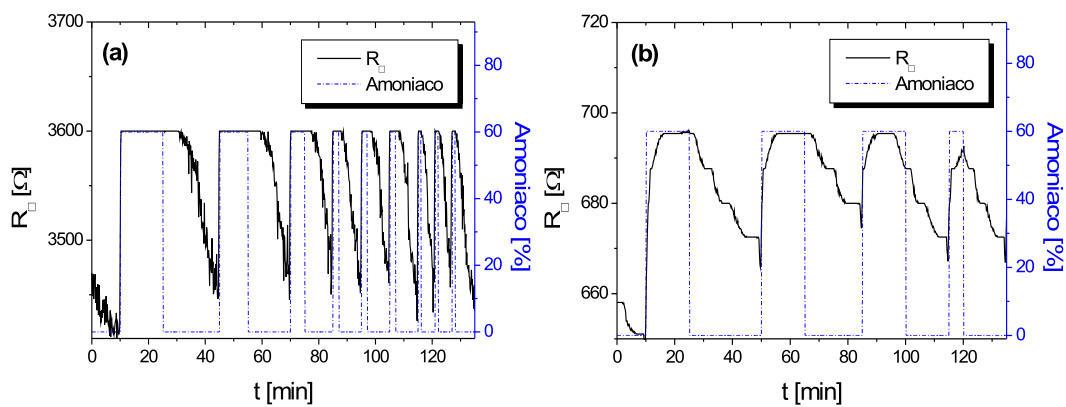
En la Figura 4.21 (b) se presenta la respuesta del composito D sometido a los 4 primeros pulsos a los que se sometió el composito A. Los tiempos de respuesta son de 6-12 min y los tiempos de desorción son de 7-9 min con una sensibilidad de  $\approx 6\%$ . Los tiempos de respuesta se prolongan conforme aumenta la cantidad de pulsos, aunque el tiempo de desorción permanece constante. También se observa que conforme pasa el tiempo dos tipos de respuesta evolucionan, una más rápida que constituye aproximadamente la mitad de la respuesta y la otra un poco más lenta. Se observa que conforme aumenta la cantidad de pulsos ocurre un envenenamiento del sitio de adsorción rápido por lo que su tiempo de respuesta es más largo. Este cambio ocurre a pesar de que durante la desorción se recupera la línea base y sugiere que la superficie del composito sufre cambios físicos más que químicos (dilatación y/o contracción).

Para investigar si el efecto de la adsorción era permanente o solo era cuestión de un momento se repitió el proceso de sensado de acetona con los compositos A y D, 24 horas después. Los resultados se presentan en la Figura 4.22, donde se puede observar que la resistencia base se mantiene y el tiempo de desorción del composito A es aproximadamente igual (15 min), se mejoran un poco los tiempos de respuesta reduciéndose de 2 a 1 min aunque la sensibilidad se reduce de 7 a 3%. En particular el composito D es el más beneficiado por el acondicionamiento ocasionado por los diferentes sensados y/o el envejecimiento de 24 horas.

En la Figura 4.23 (a) se presenta el estudio de  $R_{\square}$  vs. tiempo del composito A ante exposiciones sucesivas de amoníaco: el primer pulso es de 15 min con un tiempo de desorción de 18 min, el segundo pulso de 10 min con un  $t_d=13$  min, el tercer pulso de 5 min con un  $t_d=9$  min, los 3 siguientes pulsos son de 2 min con  $t_d=7$  min los 3 últimos pulsos de 1 min y un  $t_d=4$  min. Algunos de los aspectos positivos de este material es su rapidez de respuesta de 10-20 segundos durante la adsorción y que se trata de un material que a temperatura ambiente logra desorber a pesar de haber estado sometido a una concentración muy alta de amoníaco ( $\approx 60\%$ ) por tiempos tan altos como 15 min. A tiempos de exposición de un minuto la desorción toma menos de 4 min a diferencia de todos los reportes anteriores sobre sensado de amoníaco con MWCNTs, en los cuales la adsorción es irreversible y se necesita calentamiento o luz ultravioleta o flujos muy elevados de nitrógeno. Sin duda el efecto matriz del  $TiO_2$  debilita la interacción  $NH_3$ -MWCNTs permitiendo su fácil desorción.



**Figura 4.22.** Gráfica de  $R_{\square}$  vs. tiempo de diferentes compositos sensando un flujo de 150 ml/min de  $N_2$  al 1% de acetona después de un acondicionamiento en acetona como el que se muestra en la Figura 4.21 (a), (a) composito A: 5% de CNTs, sin  $NH_4OH$ , (b) composito D: 10% de CNTs, 11 ml  $NH_4OH$ .



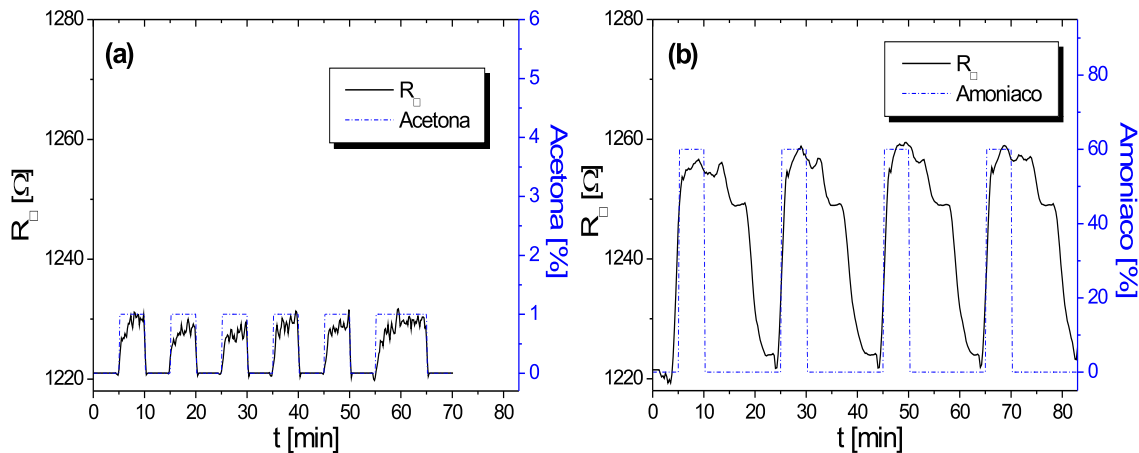
**Figura 4.23.** Gráfica de  $R_{\square}$  vs. tiempo de diferentes compositos sensando un flujo de 150 ml/min de  $N_2$  al 60% de amoniaco, (a) composito A: 5% de CNTs, sin  $NH_4OH$ , (b) composito D: 10% de CNTs, 11 ml  $NH_4OH$ .

En la Figura 4.23 (b) se presenta la gráfica de  $R_{\square}$  vs. tiempo del composito D, donde se presentan 3 pulsos de 15 min de amoniaco al 60% con tiempos de desorción de 25, 20 y 15 min, posteriormente un pulso de 5 min con tiempo de recuperación de 15 min. En esta gráfica se puede apreciar que la señal no se satura y que el tiempo de respuesta es de 3-4 min. También se observa que los diferentes sitios de adsorción se notan mejor durante la desorción en claro contraste con el sensado de la acetona (Figura 4.21) donde la adsorción es la que muestra claramente dos etapas.

En general se observa que el uso del  $NH_4OH$  en la síntesis de Sol-Gel crea mayores problemas de adherencia, tiempos de respuesta y desorción más lentos, multiplicidad de

sitios de adsorción y respuestas no reproducibles con respecto al tiempo.

La síntesis vía Ti-Isopropox. permite evitar el uso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ya que el intercambio de ligandos no acidifica el medio como es el caso del  $\text{TiCl}_4$ . La Figura 4.24 presenta los resultados de exposición al amoniaco y a la acetona de un compuesto con 10 % de MWCNTs vía Ti-Isopropox. En la Figura 4.24 (a) el material se sometió a 5 pulsos de 5 min cada uno y un pulso de 10 minutos de un flujo de 1 % de acetona, los tiempos de respuesta son de 30-40 seg y los tiempos de recuperación son de 10-20 seg con sensibilidades de 0.65 %, además de que se observa un comportamiento totalmente reproducible. En el caso del amoniaco (Figura 4.24 (b)) se sometió el material a 4 pulsos de amoniaco al 60 %, los tiempos de respuesta fueron de  $t_r \approx 1$  min y los tiempos de recuperación fueron de  $t_d \approx 11$  min con sensibilidad de 3 %. La comparación de este compuesto con el compuesto D que contiene también 10 % MWCNTs indica que la  $R_{\square}$  es menor en el compuesto obtenido vía Ti-Isopropox. ( $2000 \Omega$  vs  $1000 \Omega$ ). Asimismo el cambio de  $R_{\square}$  durante el sensado de acetona es significativamente menor en este compuesto que en el compuesto D ( $150 \Omega$  vs.  $10 \Omega$ ), aunque el cambio en  $R_{\square}$  durante el sensado en amoniaco es similar ( $30 \Omega$  vs.  $40 \Omega$ ) y también lo es la presencia de varios escalones durante la desorción del amoniaco. Aún así el amoniaco se desorbe en solamente 11 minutos a temperatura ambiente además de que se observa un comportamiento totalmente reproducible en el compuesto vía Ti-Isopropox. Una posible explicación es que la respuesta a la acetona es más sensible que la respuesta al amoniaco a la fase cristalográfica del  $\text{TiO}_2$ , favoreciéndose con la presencia de la fase anatasa. En el compuesto vía Ti-Isopropox. además de las fases anatasa y rutilo se encuentra la fase brookita en cantidades importantes, la cual es una fase mas compacta que las dos primeras y disminuye la posibilidad de que algo de acetona penetre al interior del  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 4.24.**  $R_{\square}$  vs. tiempo del compuesto vía Sol-Gel con Ti-Isopropox., 10 % de CNTs, sin  $\text{NH}_4\text{OH}$ , sensando flujos de  $\text{N}_2$  con diferentes adsorbatos, (a) 1 % acetona, (b) 60 % amoniaco.

Los compositos discutidos hasta este punto contienen a los MWCNTs embebidos en matrices de óxidos sin ningún control del crecimiento del óxido. La funcionalización de los MWCNTs permite crear sitios de interacción localizada con el precursor de titanio, con lo cual es posible controlar el grado de crecimiento del  $\text{TiO}_2$  sobre los CNTs.

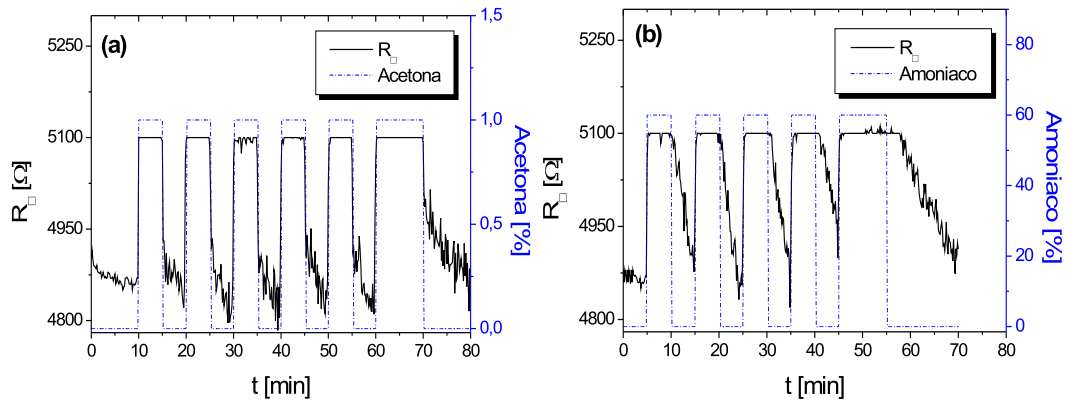
En la siguiente sección se estudia el comportamiento de compositos con MWCNTs funcionalizados.

### 4.2.3. Sensado en compositos con CNTs funcionalizados.

En esta sección se presentan los resultados de sensado con compositos con CNTs funcionalizados. En el caso del amoníaco y de la acetona se utilizó la configuración del flujo saturado con el solvente con el adsorbato respectivo y en el caso del 2-propanol y del  $\text{CCl}_4$  se inyectaron los adsorbatos y se dejaron evaporar.

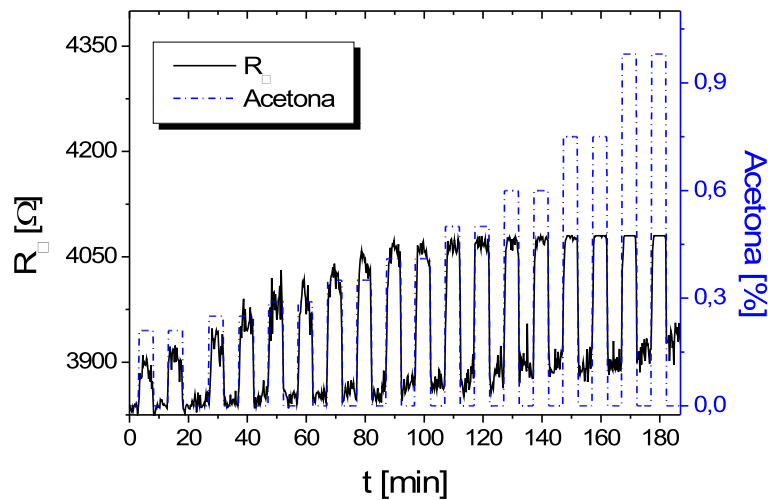
En la Figura 4.25 (a) se presenta la gráfica de  $R_{\square}$  vs. tiempo del composito E en presencia de acetona, se sometió a 5 pulsos de 5 minutos cada uno, dejando tiempos de desorción de 5 min, al final se sometió a un pulso de 10 minutos. Lo sorprendente es el tiempo de respuesta del material en todos los pulsos ( $t_r=10$  seg), donde los tiempos de desorción son de 30 seg; el tiempo de desorción del último pulso es de cuatro min, la sensibilidad registrada fue de 5%. El ruido en la línea base durante la desorción podría deberse a la ineficiente remoción de la acetona y a su tendencia a ser readsorbida. En la Figura 4.25 (b) se presenta la respuesta del mismo composito a un flujo de amoníaco al 60%. Se sometió a 4 pulsos durante 5 minutos con periodos de exposición al flujo de aire intercalados de 5 minutos, al final se sometió a un pulso de 10 min y exposición al aire durante otros 15 minutos, los tiempos de respuesta son de 20-30 seg, los tiempos de desorción en los primeros 4 pulsos son de 4-5 min y en el último pulso el tiempo de desorción fue de 9 min, y una sensibilidad de 5%. En general se observa un comportamiento mejor en el composito E que en cualquiera de los compositos en los cuales se introdujeron MWCNTs sin funcionalizar. Particularmente el sensado de la acetona mejora considerablemente sugiriendo que la interacción covalente de  $\text{TiO}_2$ -MWCNT promueve la formación de la fase anatasa en primer lugar y en segundo lugar la fase rutilo. Debido a que en nuestros ensayos se deseaba trabajar a temperatura ambiente, no se utilizó calentamiento por lo tanto después de 24 horas de llevar a cabo las corridas presentadas en la Figura 4.25 se presentó un envenenamiento por amoníaco. Es decir, el sensor ya no respondió, además de que se presentaron ciertos problemas de adherencia.

La Figura 4.26 presenta la respuesta a la acetona de composito F. Son notables las velocidades tan rápidas de adsorción y desorción ( $\approx 10$  seg) y la ausencia de diferentes etapas en el proceso de adsorción del gas a diferencia de los compositos A-D. En este material la fase cristalina predominante es la anatasa, aún cuando el rutilo y la brookita también están presentes. Las diferencias en cuanto a sitios y velocidades de adsorción provienen del proceso de purificación/funcionalización de los MWCNTs. El carbono amorfo y los residuos de metal catalizador son eliminados por medio del tratamiento en áci-



**Figura 4.25.** Gráficas de  $R_{\square}$  vs. tiempo del compuesto E: 10 % de MWCNTs funcionalizados con  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , sensando un flujo de 150 ml/min de  $\text{N}_2$  con diferentes adsorbatos, (a) 1 % de acetona, (b) 60 % de amoniaco.

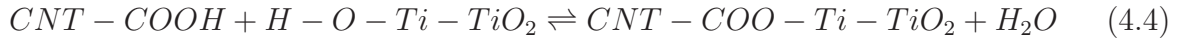
do, mientras que la incorporación de grupos funcionales oxigenados en la superficie de carbón<sup>168</sup> en cantidades de  $1 \times 10^{20}$  favorece la interacción con el isopropóxido y conduce a un recubrimiento uniforme de los MWCNTs.<sup>124–126, 129, 169–171</sup>



**Figura 4.26.** Gráficas de  $R_{\square}$  vs. tiempo del compuesto F: 10 % de MWCNTs funcionalizados con  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  con tratamiento posterior en  $\text{HCl}$ , sensando un flujo de 150 ml/min de  $\text{N}_2$  con acetona al 1 %.

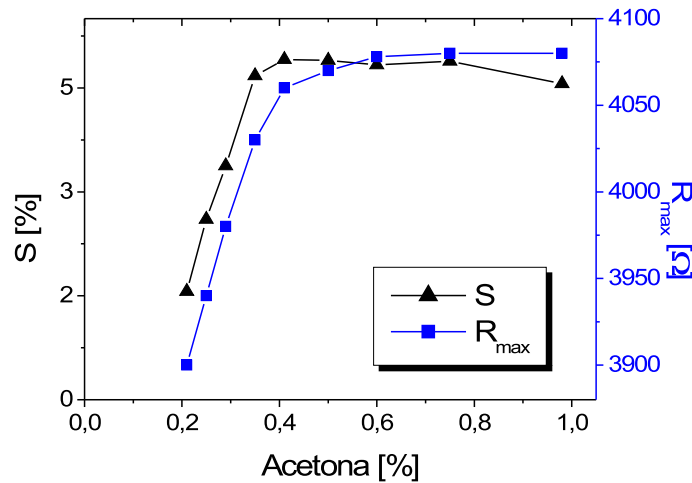
Se puede suponer que existe una muy buena interacción entre el CNT y el  $\text{TiO}_2$  primero porque los MWCNTs sirven como puntos de nucleación y segundo porque se ha reportado la formación de una unión muy fuerte entre los grupos carboxilos inducidos por el tratamiento químico y los grupos OH del  $\text{TiO}_2$  de acuerdo a la reacción de esterifica-

ción:<sup>171</sup>



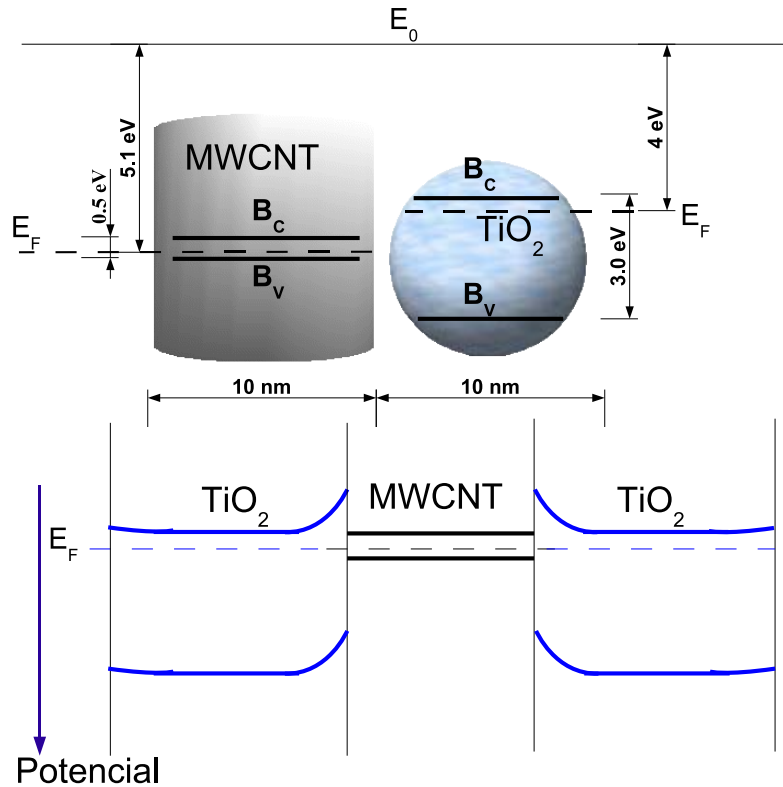
la cual es una reacción fuertemente catalizada por un medio ácido<sup>172</sup> que es precisamente el medio en el cual se hace crecer el dióxido de titanio. La covalencia entre los MWCNTs y el TiO<sub>2</sub> puede funcionar como una buena vía de transferencia de carga

En la Figura 4.26 la resistividad de la película aumenta en forma lineal con el incremento de la concentración de acetona hasta una concentración de 0.4% de su concentración en la mezcla acetona-N<sub>2</sub>, por encima de esa concentración la línea base se desplaza a resistividades más grandes debido a la sobresaturación de la película (adsorción + absorción). Más aún la acetona adsorbida tarda para desorberse y la resistividad alcanza un valor de saturación. Estos límites de linealidad se muestran más claramente en la Figura 4.27, donde se muestra la gráfica de la sensibilidad (S) y de la R<sub>max</sub> en función de la concentración de acetona. De esta gráfica se puede concluir que la linealidad de R<sub>max</sub> vs. % Acetona es buena hasta una concentración de 4000 ppm quizás debido al área del sensor. Sensores basados en SWCNT-PET por el contrario, no presentaban buena reproducibilidad a niveles inferiores a 5000 ppm.<sup>173</sup>



**Figura 4.27.** Gráfica de sensibilidad (S) y R<sub>max</sub> del compuesto F vs. concentración de acetona.

El mecanismo de sensado de la acetona se puede explicar tomando en cuenta las funciones de trabajo de los dos materiales. Es muy conocida la función de trabajo (4 eV) y el ancho de banda del TiO<sub>2</sub> (3 eV), también es conocido su carácter tipo-n. Por otro lado Ago y colaboradores calcularon funciones de trabajo de MWCNTs sin funcionalizar (4.3 eV) y sometidos a diferentes funcionalizaciones y obtuvieron para MWCNTs funcionalizados



**Figura 4.28.** Posición en la escala energética de los MWCNTs y del TiO<sub>2</sub> y doblamientos de bandas en las interfaces al entrar en contacto el TiO<sub>2</sub> con los MWCNTs.

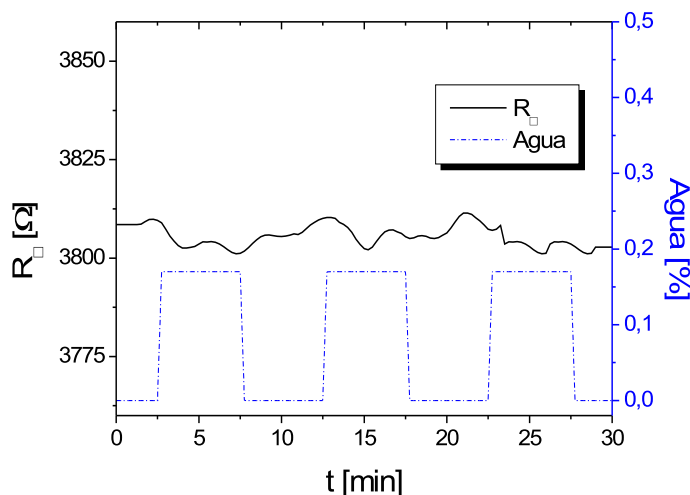
químicamente un valor de 5.1 eV.<sup>174</sup> Además se conoce que en condiciones ambientales los MWCNTs poseen un carácter tipo-p y los anchos de banda típicos se encuentran entre 0.5 y 1.0 eV, toda esta información se ha plasmado en la Figura 4.28, en la parte superior se dibujaron las posiciones de los dos materiales sin contacto en la escala energética, cuando los dos materiales se ponen en contacto existe una transferencia de electrones del óxido metálico tipo-n hacia los MWCNTs tipo-p hasta un punto en equilibrio en el cual se producen dos zonas de agotamiento la más importante en la interfaz TiO<sub>2</sub>-MWCNT con la producción de una barrera energética la cual impide el flujo de carga en la superficie del TiO<sub>2</sub> una vez que se ha llegado al equilibrio, la otra es producida por la acción del oxígeno del aire el cual atrapa los electrones alejando la banda de conducción del nivel de Fermi en la superficie.

Este desdopado de los MWCNTs por la unión covalente con el TiO<sub>2</sub> origina que los composites elaborados con nanotubos funcionalizados sean más resistivos. El recubrimiento uniforme de TiO<sub>2</sub> ayuda a que la respuesta del composito sea muy superior a la del TiO<sub>2</sub> o MWCNTs por separado. El efecto sinérgico de la matriz sobre la respuesta de los MWCNTs se beneficia por la unión covalente ya que el cambio de  $R_{\square}$  es superior a la



observada en compositos con CNTs sin funcionalizar (Figura 4.24 (a)). Trabajos teóricos previos han demostrado que los grupos funcionales que contienen oxígeno (carbonilos, carboxilos, hidroxilos) adheridos en la superficie de los CNTs disminuye la energía de interacción con gases oxidantes y reductores, mejorando la reversibilidad del sensor.<sup>175</sup> En el caso del composito F el desdopado causado por la matriz de TiO<sub>2</sub> no inhibe la transferencia de electrones de la acetona a los MWCNTs, aunque si la disminuye.

Debido a que existen reportes en los cuales algunos tipos de MWCNTs responden a la presencia del agua en forma de humedad<sup>155,158</sup> y también debido a que la composición de la mezcla en el burbujeador fue del compuesto a adsorber mezclado con agua se decidió estudiar si nuestro composito presentaba algún tipo de respuesta a la humedad. En la Figura 4.29 se presenta las curva de  $R_{\square}$  vs. tiempo del composito F sometido a un flujo de 150 ml/min de N<sub>2</sub> burbujeado en agua a temperatura ambiente. Como se puede observar no se registran cambios apreciables de la  $R_{\square}$  por lo que las respuestas de las soluciones acuosas se deben principalmente a la presencia de acetona, 2-propanol, cloroformo y amoniaco.

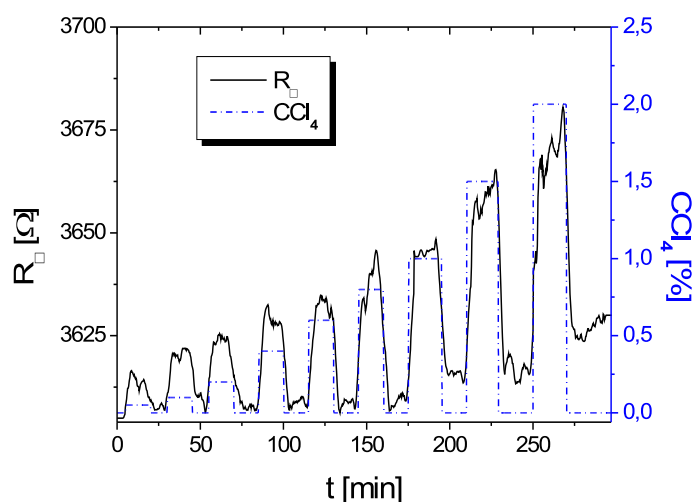


**Figura 4.29.** Gráfica de  $R_{\square}$  vs. tiempo del composito F sensando agua.

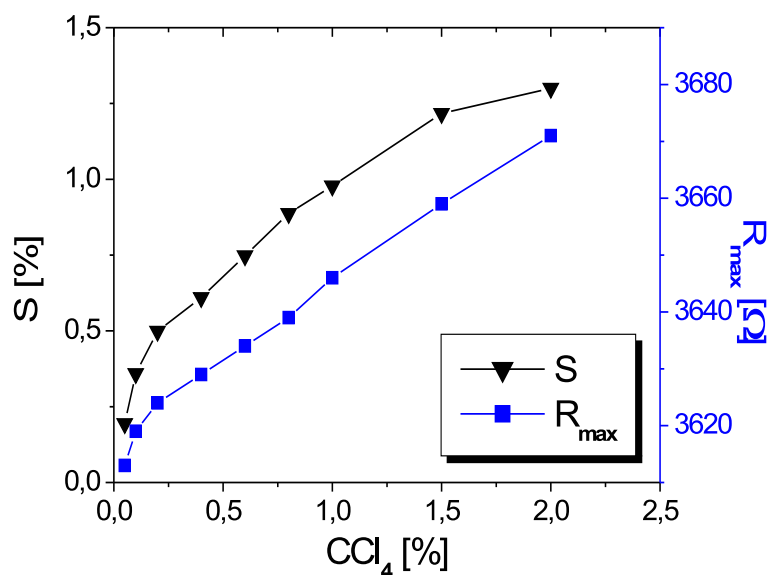
El segundo volátil orgánico que se sensó con el composito F fue el tetracloruro de carbono. Su toxicidad es ampliamente conocida y es un compuesto que puede ser representativo de la familia de compuestos orgánicos halogenados no polares, ( $\epsilon=2.2$ ). En la Figura 4.30 se observa la gráfica resultante variando la concentración de CCl<sub>4</sub> y en la Figura 4.31 se presenta la gráfica de la sensibilidad (S) y de la  $R_{max}$  contra la concentración de CCl<sub>4</sub>.

En términos generales la respuesta del composito F a este gas no polar es menos ruidosa que la observada con la acetona. Aunque aquí también la línea base se mueve a valores más altos cuando se aumenta la concentración de CCl<sub>4</sub>. La sensibilidad es proporcional a





**Figura 4.30.** Gráfica de  $R_{\square}$  vs. tiempo del compuesto F sensando  $\text{CCl}_4$  a diferentes concentraciones.

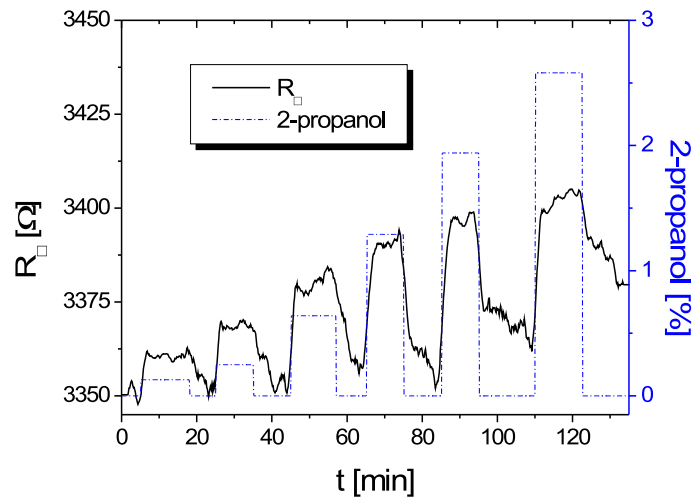


**Figura 4.31.** Gráfica de sensibilidad ( $S$ ) y  $R_{max}$  del compuesto F vs. concentración de  $\text{CCl}_4$ .

la concentración, de manera que la linealidad de las curvas en la Figura 4.31 es superior a la de la acetona en la Figura 4.27. La sensibilidad en general es baja lo cual se puede atribuir a la baja polaridad de la molécula ( $\epsilon=2.2$ ) y su poca afinidad con el recubrimiento hidrofílico del carbón. Los tiempos de respuesta son de 3-4 minutos y los tiempos de desorción son más rápidos (2-3 minutos). En la Figura 4.31 se observan dos zonas de

comportamiento aproximadamente lineal, la primera hasta una concentración del 0.4 % y la otra hasta una concentración del 1.5 %. La primera zona de adsorción tiene un efecto más pronunciado en la  $R_{\square}$  por lo que puede deberse a la adsorción franca en MWCNTs sin recubrimiento de algún tipo y la segunda tiene un efecto más gradual en la  $R_{\square}$  quizás por el amortiguamiento causado por la capa de óxido en MWCNTs cubiertos.

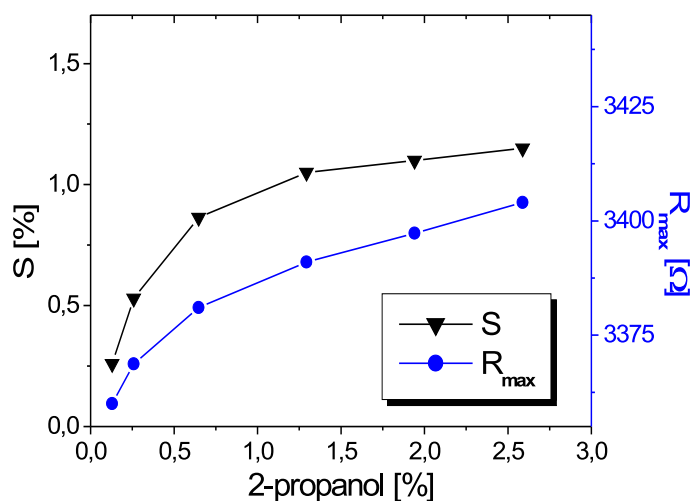
En la Figura 4.32 se presenta la gráfica de la  $R_{\square}$  del compuesto F vs. tiempo a diferentes concentraciones de 2-propanol desde 0.25 hasta 2.5 % en la cual se observa que el compuesto presenta un comportamiento lineal hasta una concentración de 0.5 % y posteriormente se alcanza un nivel de saturación como se observa en la Figura 4.33 en la cual se presenta la gráfica de la sensibilidad y la  $R_{max}$  vs. la concentración de 2-propanol. Los tiempos de respuesta son bastante rápidos (0.8-1.5 min) aunque los tiempos de desorción son un poco más largos (4-5 min).



**Figura 4.32.** Gráfica de  $R_{\square}$  vs. tiempo del compuesto F sensando 2-propanol a diferentes concentraciones.

La sensibilidad del compuesto F a este gas es la más pequeña de todas las observadas y alcanza un máximo de ( $\approx 1.0\%$ ). La Figura 4.20 sugiere que a bajas concentraciones de adsorbatos  $< 1\%$ , los compuestos de  $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$  responden mejor o por lo menos tienen sensibilidad más alta a medida que baja la  $\varepsilon$  del adsorbato. Esto es más claro a medida que la concentración de MWCNTs aumenta y la fase de anatasa deja de ser dominante. En el caso particular del 2-propanol con el compuesto F, su comparación con el compuesto D sugiere que la desorción sigue siendo lenta y compleja, y que la funcionalización solo aumentó la resistividad del material.

Por último se presentan los resultados de sensado del amoníaco, el sensado de este gas ha sido muy ensayado con diferentes tipos de sensores, debido a que se utiliza ampliamente en varios campos de la industria, se ha intentado utilizar MWCNTs y SWCNTs



**Figura 4.33.** Gráfica de sensibilidad (S) y  $R_{max}$  vs. concentración de 2-propanol.

para sensarlo, los tiempos de respuesta han sido en el orden de los segundos lo cual es muy bueno, sin embargo el principal problema que se ha presentado son los tiempos de desorción los cuales están en el orden de 2 a 3 días o técnicas de desorción complicadas (vacío, luz ultravioleta, altos flujos de nitrógeno, calentamiento). El comportamiento de un buen sensor debe seguir a las fluctuaciones de concentración del gas en cuestión y mientras más fiel sea el monitoreo mejor. En la Figura 4.34 se presentan los cambios de  $R_{\square}$  vs. tiempo del composito F sometido a diferentes concentraciones de amoniac. En la Figura 4.35 se presenta la gráfica de la sensibilidad (S) y la  $R_{max}$  del material vs. la concentración del amoniac.

Existen varios puntos interesantes en el comportamiento del composito F al amoniac, en primer lugar se observa el comportamiento de un material tipo-n aún cuando se trata del mismo material que en los ensayos anteriores. Los tiempos de adsorción y de desorción son excelentes ( $\approx 10$  seg), la sensibilidad registrada es de 1.5% hasta una sensibilidad máxima de 4.5%, la saturación se alcanza a una concentración de 0.5%.

En el composito F se observa un tipo de respuesta opuesta a la del composito E (Figura 4.25 (b)), donde también se observa una desorción muy lenta, para explicar estas diferencias se deben considerar los tratamientos químicos aplicados a los CNTs utilizados para cada composito. En el composito F el refluj tenía una concentración de  $\text{HNO}_3$  2.5 veces superior a la que se utilizó para el composito E (1 M) y además se hizo un refluj en una solución 3 M de HCl con lo cual se logra una mejor purificación de los MWCNTs y una mayor generación de grupos funcionales.<sup>87,92,93,99,168,171,174,176,177</sup> Todo esto contribuye a crear un recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  más uniforme sobre los CNTs aunque no total, a diferencia del composito de la Figura 4.25 en el cual debe haber mayor número de impurezas como carbón amorfo y metales funcionando como sitios de nucleación para

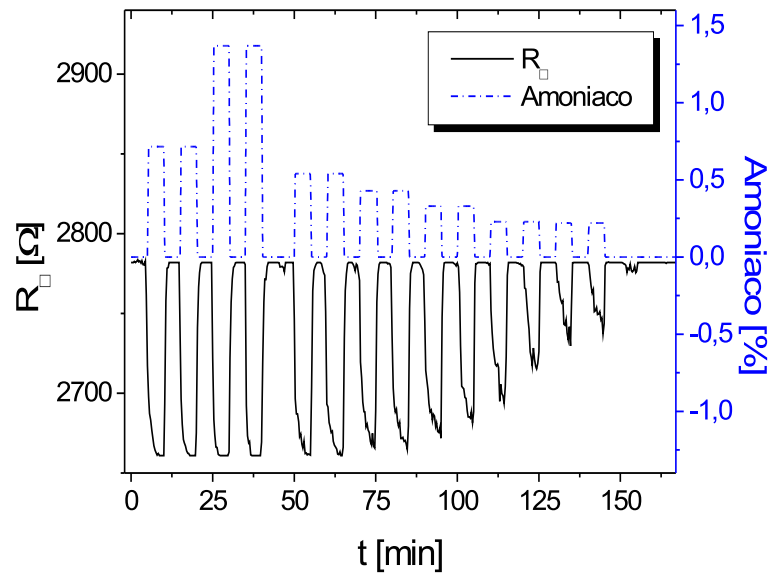


Figura 4.34. Gráfica de  $R_{\square}$  vs. tiempo del compuesto F sensando amoniaco a diferentes concentraciones.

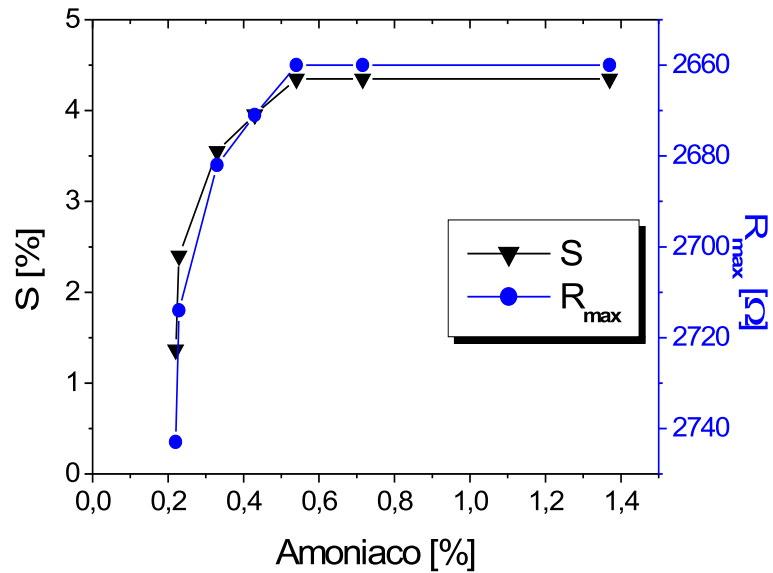


Figura 4.35. Gráfica de sensibilidad (S) y  $R_{max}$  del compuesto F vs. concentración de amoniaco.

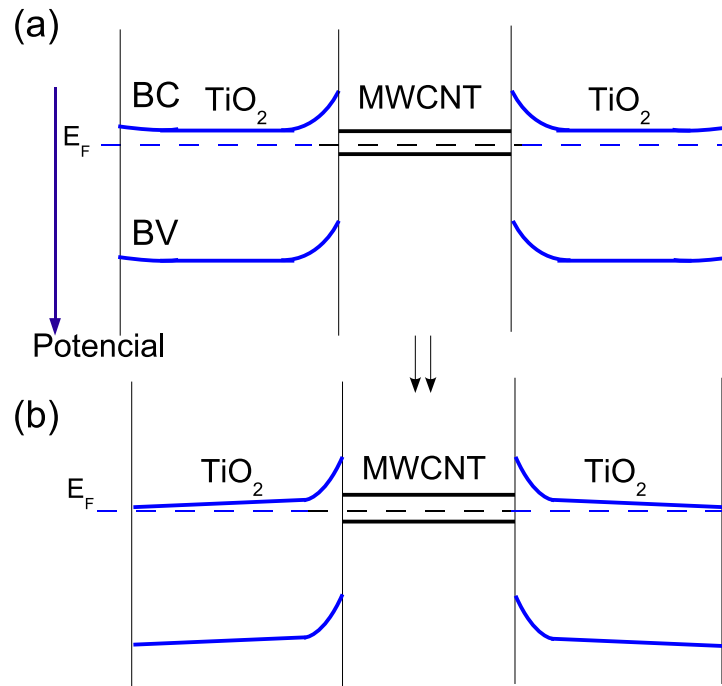
el  $\text{TiO}_2$  e impidiendo la total cobertura de los MWCNTs. Como se observó cuando se sensó acetona y amoníaco con el  $\text{TiO}_2$  proveniente de la síntesis con isopropóxido (Figura 4.11), el  $\text{TiO}_2$  responde fuertemente al amoníaco con respuestas totalmente reversibles (Figura 4.11 (b)). Comparando las respuestas al amoníaco del  $\text{TiO}_2$  con la del composito F se puede observar que son parecidas. Sin embargo los valores absolutos de  $R_{\square}$  y  $\Delta R$  son muy diferentes.

Con el amoníaco la transición electrónica hacia el composito parece dopar al  $\text{TiO}_2$  y no alterar la población de huecos en los MWCNTs. Este comportamiento es diferente al propuesto para la acetona, 2-propanol y cloroformo, donde la transición se hacía hacia los MWCNTs y la matriz de óxido solo tenía un efecto de amortiguamiento físico (incompatibilidad de compuestos no-polares con el carácter hidrofílico del óxido) o electrónico (menor carácter tipo-p en los MWCNTs funcionalizados debido a la transferencia electrónica del  $\text{TiO}_2$  a los MWCNTs mediante los enlaces covalentes).

Hasta este momento hemos venido hablando del sensado de gases como fenómenos de superficie pero para poder explicar totalmente la respuesta del composito F al amoníaco es necesario hablar de un fenómeno de bulto. Es decir, en el caso del amoníaco, debido a su tamaño pequeño (diámetro:  $\approx 2 \text{ \AA}$ ), es capaz de entrar en la celda cristalina del  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa cuyos parámetros de celda unitaria son  $a=b=3.782 \text{ \AA}$ ,  $c=9.502 \text{ \AA}$ , a diferencia de todas las demás moléculas sensadas las cuales tienen diámetros mucho mayores ( $4\text{-}5 \text{ \AA}$ ), lo cual reduce las posibilidades de poder entrar a la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ . Como consecuencia de esto y debido a la gran cantidad de  $\text{TiO}_2$  con respecto a los MWCNTs, existe una área de interacción entre el amoníaco y el  $\text{TiO}_2$ , que debilita la transferencia electrónica del amoníaco hacia los MWCNTs

Desde el punto de vista de la configuración de bandas de energía existen cambios importantes. En la Figura 4.36 se presentan en la parte superior la configuración de bandas de energía cuando los dos materiales están en contacto en condición de temperatura y presión ambiente, en la parte inferior se presenta la configuración de las bandas después de que se ha adsorbido el amoníaco. El principal cambio que se observa es que debido a que el amoníaco dopa al  $\text{TiO}_2$  se produce un aumento de la conductividad del óxido y por lo tanto del composito es decir un acercamiento de la banda de conducción al nivel de Fermi fijo debido a que su posición está determinada por el comportamiento casi metálico de los MWCNTs. También se observa una disminución del ancho de la capa de agotamiento, con lo cual aumenta la altura de la barrera y la imposibilidad de seguir afectando la conductividad de los MWCNTs por la adsorción del amoníaco. Por último queda claro que el comportamiento podría revertirse a mayores concentraciones de  $\text{NH}_3$ , una vez que el óxido se sature y la transferencia electrónica del  $\text{NH}_3$  desdope a los MWCNTs manifestándose entonces una respuesta como la presentada en la Figura 4.25 (b).

Como apoyo a lo ya explicado referente al comportamiento de este composito ante el amoníaco se presenta en la Figura 4.37 la sensibilidad del composito F ante los 4 ga-

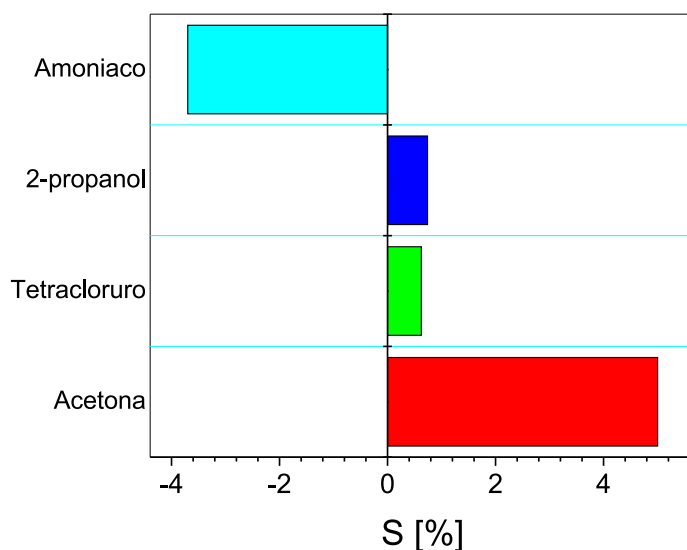


**Figura 4.36.** Cambio en la configuración de las bandas de conducción y de valencia del compuesto F en función de la adsorción de amoníaco, (a) antes de la adsorción, (b) con amoníaco adsorbido.

ses ensayados a una concentración de 0.4%. Se ha escogido esta concentración porque se encuentra en regiones en donde el sensor no se ha saturado, la mayor sensibilidad se presentó cuando el sensor se expone a la acetona, en segundo lugar se encuentra la sensibilidad al amoníaco, en tercer lugar y con mucha diferencia se encuentran las sensibilidades al 2-propanol y al  $\text{CCl}_4$ .

En la Tabla 4.2 se presentan comparaciones entre las propiedades de los diferentes adsorbatos ensayados con el compuesto F (acetona, 2-propanol, amoníaco y tetracloruro de carbono) ordenados en base a la constante dieléctrica de mayor a menor, las otras propiedades que se comparan son: la presión de vapor a  $25^\circ\text{C}$ , la  $S$  a una concentración de 0.4% y el diámetro molecular.

De la Tabla 4.2 se puede obtener información variada, primero cabe hacer notar que en caso del tetracloruro de carbono y el 2-propanol los ensayos se hicieron utilizando la configuración en la cual se inyectaba el adsorbato y se esperaba que se evaporara, en el caso del amoníaco y de la acetona el ensayo se hizo haciendo circular el flujo de  $\text{N}_2$  saturado. Es muy probable que el uso de la configuración donde se hacía circular el  $\text{N}_2$  produzca una mayor sensibilidad y la configuración donde se inyectan los adsorbatos, es una configuración más cercana a la realidad de un sensor en condiciones de trabajo reales pero en nuestro caso produce sensibilidades menores. Una vez hecha esta aclaración



**Figura 4.37.** Sensibilidad del compuesto F a diferentes gases a una concentración de 0.4 %.

**Tabla 4.2.** Tabla comparativa de las sensibilidades del compuesto F en función de las propiedades de cada gas a concentraciones del 0.4 %.

Gas	$\epsilon$	P.V. (25°C) mm Hg	S a 0.4 %	Diámetro molecular (Å).
Acetona	20.7	200	5.0	5.0
2-propanol	18.3	40	0.6	4.8
NH <sub>3</sub>	16.5	720	3.7	2.5
CCl <sub>4</sub>	2.2	120	0.7	6.0

se puede concluir que la respuesta a la acetona es determinada principalmente por las interacciones acetona-MWCNTs. En el caso del amoniaco, debido a su pequeño diámetro molecular, este adsorbato es capaz de penetrar la red cristalina del TiO<sub>2</sub>, por lo tanto existen respuestas importantes tanto de los MWCNTs como del TiO<sub>2</sub>, debido a que el área de interacción con el TiO<sub>2</sub> es mayor la respuesta dominante es tipo-n. Independientemente de lo anterior es posible determinar que el parámetro que determina la magnitud de la respuesta es la polaridad de la molécula. En el caso del 2-propanol y del CCl<sub>4</sub> la magnitud de la respuesta parece estar determinada igualmente por la polaridad de la molécula en primer lugar y en segundo por la presión de vapor del adsorbato. La baja presión de vapor del 2-propanol se ve compensada por su polaridad es por esto que las S son aproximadamente iguales.

# Capítulo 5

## Conclusiones.

### 5.1. Conclusiones.

SE ha demostrado totalmente la factibilidad técnica de la utilización de un composito de  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  para el sensado de gases.

En este trabajo se ha desarrollado, caracterizado y optimizado un sensor para gases (volátiles orgánicos y amoníaco) a base de un composito de  $\text{TiO}_2$  nanométrico y nanotubos de carbono. La respuesta del composito optimizado (F) es muy superior en varios sentidos a la obtenida con los nanotubos u óxido de titanio por separado. Las técnicas de Sol-Gel y serigrafía como técnicas de síntesis de materiales y depósito de películas resultaron económicas y muy versátiles en el estudio de la influencia de las fases cristalinas, funcionalización de nanotubos, etc. en el sensado de gases. Se encontró que la funcionalización y la purificación son críticas para obtener tiempos de adsorción y de desorción cortos. La presencia de sitios múltiples de adsorción se favorece con el precursor  $\text{TiCl}_4$  y la presencia de  $\text{NH}_4\text{OH}$  en el proceso de formación del óxido.

El efecto de la fase cristalina del óxido es importante en el sensado con compositos. En compositos conformados por carbón amorfo, MWCNTs con recubrimiento de óxido, la fase brookita es la única que parece inconveniente en el sensado. La evidencia no es conclusiva, pero tanto la anatasa como el rutilo muestran cierta selectividad por algunos adsorbatos. Compositos conformados principalmente por MWCNTs recubiertos de forma covalente con óxidos muestran excelentes resultados aún con la presencia de las tres fases (anatasa, rutilo y brookita) aunque las dominantes son la anatasa y el rutilo.

El composito resultante de  $\text{TiO}_2$  con CNTs funcionalizados al 10% de peso resultó ser un sensor con excelentes propiedades al sensar acetona, amoníaco,  $\text{CCl}_4$  y 2-propanol, en las propiedades en las que presentó mejor comportamiento fueron: tiempos de respuesta y desorción ( $\approx 10$  segundos), reproducibilidad, resistividades ( $R_{\square, base} = 3800 \Omega$ ), capacidad para discriminar entre diferentes adsorbatos.



## 5.2. Trabajos a futuro.

La conclusión exitosa de este trabajo abre la posibilidad de continuar la investigación en este campo por diferentes líneas algunas de las cuales son las siguientes:

- ① Ensayo de diferentes funcionalizaciones de los MWCNTs con el fin de obtener una mejor sinergia entre los CNTs y el  $\text{TiO}_2$ .
- ② Estudio del efecto del área de sensado.
- ③ Estudio del efecto del espesor del óxido.
- ④ Ampliación del espectro de gases y curvas de calibración en rangos de menor concentración.
- ⑤ Desarrollo de un arreglo de sensores conocido como *nariz electrónica* junto con algoritmos computacionales de reconocimiento para poder sensar una gran variedad de gases.

# Apéndice A

## Programa de automatización.

EN este apéndice se presenta el programa en lenguaje Pascal utilizado para la automatización del sistema electrónico para el monitoreo de la resistencia de cuadro  $R_{\square}$  de las películas elaboradas.

```
USES CRT;
LABEL E1,E2,E3;
VAR I:BYTE;
CONST CS=4; CLK=8; DOUT=64; P=956; INCREMENTO=10;
      VECES=200000; PER=0;
      VOLTAJE=12;
VAR V,CORRIENTE,C,VR,RESIST,GANADI,MIN,SEG,RESPELI:REAL;
    AMPER:TEXT;
    MENU:INTEGER;
    ARCHIVO:STRING[30];
    K,B,AMPLI:BYTE;

FUNCTION MEDIR(VECES:LONGINT;CANAL:BYTE):REAL;
CONST T=0;
var
J,K:LONGINT;
d:byte;
S:REAL;
BEGIN
S:=0;CANAL:=CANAL*16;
FOR K:=1 TO VECES DO BEGIN
PORT[P]:=CS+CANAL;
PORT[P]:=CANAL;DELAY(T);
FOR J:=0 TO 7 DO BEGIN
D:=PORT[P+1] AND DOUT DIV DOUT;
S:=S+(128 SHR J)*D;
PORT[P]:=CLK+CANAL;
PORT[P]:=CANAL;
END;{FOR J}
END;{FOR K}
S:=S/VECES;
MEDIR:=S;
END;{MEDIR}

FUNCTION MEDIRAMP(VECES:LONGINT;CANAL,AMPLI:BYTE):REAL;
CONST T=0;
```

```

var
J,L:LONGINT;
D:BYTE;
S:REAL;
BEGIN
  S:=0;CANAL:=CANAL*16;
  FOR L:=1 TO VECES DO BEGIN
    PORT[P]:=CS+CANAL+AMPLI;
    PORT[P]:=CANAL+AMPLI;DELAY(T);
    FOR J:=0 TO 7 DO BEGIN
      D:=PORT[P+1] AND DOUT DIV DOUT;
      S:=S+(128 SHR J)*D;
      PORT[P]:=CLK+CANAL+AMPLI;
      PORT[P]:=CANAL+AMPLI;
    END;{FOR J}
  END;{FOR L}
  S:=S/VECES;
  MEDIRAMP:=S;
  END;{MEDIRAMP}

BEGIN
K:=0; B:=0;
CLRSCR;
WRITELN('      MENU      ');
WRITELN(' OPCIONES DE VALORES DE RESISTENCIAS');
WRITELN(' ');
WRITELN(' 1.- 10 ohms');
WRITELN(' 2.- 100 ohms');
WRITELN(' 3.- 1 Kohm');
WRITELN(' 4.- 10 Kohms');
WRITELN(' 5.- 100 Kohms');
WRITELN(' 6.- 1 Mohm');
WRITELN(' 7.- 11.66 Mohms');
WRITELN(' ');
WRITELN('INTRODUCE EL NUMERO CORRESPONDIENTE
  A LA RESISTENCIA AUXILIAR A UTILIZAR');
READLN(MENU);

  IF MENU=1 THEN RESIST:=10;
  IF MENU=2 THEN RESIST:=100;
  IF MENU=3 THEN RESIST:=1000;
  IF MENU=4 THEN RESIST:=10000;
  IF MENU=5 THEN RESIST:=100000;
  IF MENU=6 THEN RESIST:=1000000;
  IF MENU=7 THEN RESIST:=11660000;

{
CLRSCR;
WRITELN(' ');
WRITELN(' ');
WRITELN(' SI VAS A UTILIZAR AMPLIFICADOR ADICIONAL
  FAVOR DE INDICAR');
WRITELN(' GANANCIA ADICIONAL');
WRITELN(' ');
WRITELN(' OPCION 1=>    0 VECES');
WRITELN(' OPCION 2=>    10 VECES');
WRITELN(' OPCION 3=>    100 VECES');
WRITELN(' ');
READLN(GANADI);
}

```

## APÉNDICE A. PROGRAMA DE AUTOMATIZACIÓN.

---

```
CLRSR;
WRITELN(' ');
WRITELN(' INTRODUCE EL NOMBRE DE ARCHIVO EN DONDE SE
GUARDARAN LOS DATOS');
WRITELN(' ');
READLN(ARCHIVO);

      CLRSR;
      SEG:=0; {CONTADOR DE TIEMPO}
      ASSIGN(AMPER,ARCHIVO);
      REWRITE(AMPER);
      REPEAT
      INC(K);
E1:   BEGIN
      C:=MEDIRAMP(VECES,0,B);
      V:=C*5/255;

E2:   IF V < 0.02 THEN
      BEGIN
          B:=0;
          REPEAT
          IF B>=3 THEN
          B:=0;
          INC(B);
          C:=MEDIRAMP(VECES,0,B);
          V:=C*5/255;
          UNTIL V > 0.02;
      END;

E3:   IF V > 4.9999 THEN
      BEGIN
          B:=4;
          REPEAT
          IF B>3 THEN
          B:=4;
          IF B=0 THEN
          B:=4;
          DEC(B);
          C:=MEDIRAMP(VECES,0,B);
          V:=C*5/255;
          UNTIL V < 4.9999;
      END;

      IF V < 0.02 THEN GOTO E2;
      IF V > 4.9999 THEN GOTO E3;
      IF B > 3 THEN
      BEGIN
          B:=0;
          GOTO E1;
      END;

{
IF GANADI=1.0 THEN
VR:=V/EXP(B*LN(10));
IF GANADI=2.0 THEN
VR:=V/(10*EXP(B*LN(10)));
IF GANADI=3.0 THEN
VR:=V/(100*EXP(B*LN(10)));
}
```

```
VR:=V/EXP(B*LN(10));
CORRIENTE:=VR/RESIST;
RESPELI:=VOLTAJE/CORRIENTE;
MIN:=SEG/60;
WRITELN(MIN:3:2,V:17,VR:19,CORRIENTE:19,RESPELI:19);
WRITELN(AMPER,MIN:8:6,' ',RESPELI);

SEG:=SEG+INCREMENTO;
END;

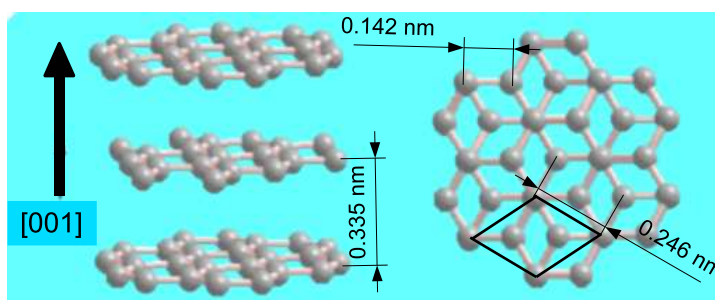
UNTIL KEYPRESSED;
CLOSE(AMPER);
END.
```

# Apéndice B

## Quiralidad.

EN este apéndice se explica con más detalle el concepto de *quiralidad*, el cual es un parámetro que determina si un nanotubo se comportará como metal o como semiconductor.

En el grafito los átomos de carbono forman enlaces  $\sigma$  fuertes del tipo  $sp^2$  con otros tres átomos adyacentes en el plano, los electrones de los orbitales  $p$  no hibridizados forman enlaces débiles de tipo  $\pi$  a  $90^\circ$  con respecto al plano basal, este enlace débil proporciona las características semimetálicas del grafito. El traslapamiento de los orbitales  $\pi$  de enlaces conjugados da al grafito su conductividad eléctrica relativamente alta. En el grafito sintético de alta calidad la secuencia de apilamiento es generalmente ABAB con un espaciado interplanar de aproximadamente 0.335 nm, esta estructura se muestra en la Figura B.1

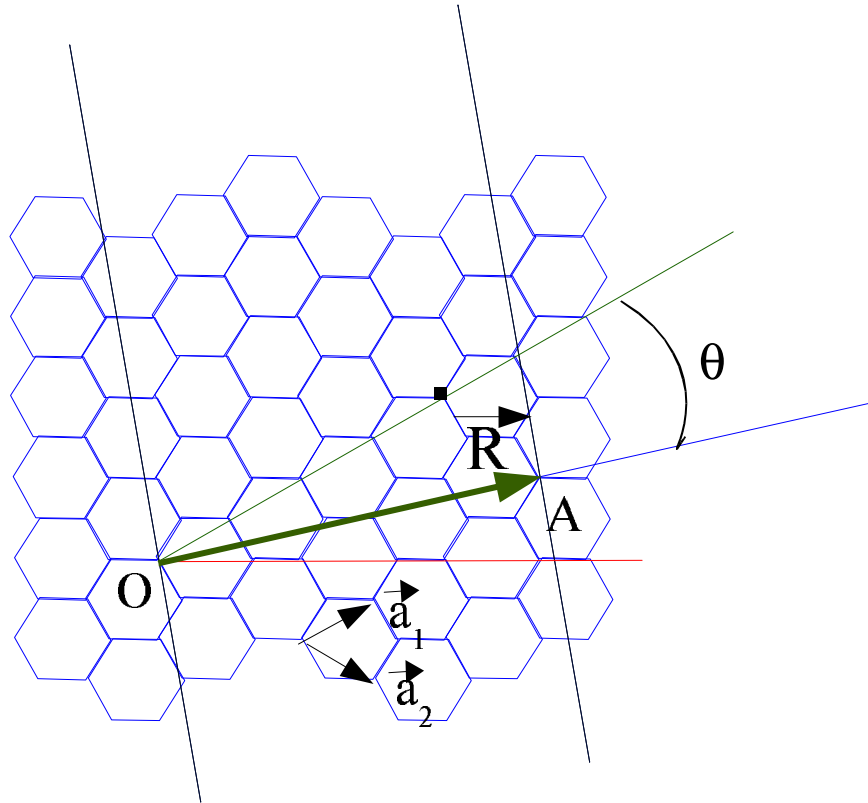


**Figura B.1.** Estructura del grafito hexagonal mostrando la celda unitaria

La celda unitaria de esta estructura contiene 4 átomos. En grafitos menos perfectos la distancia interplanar es más grande y en el diamante que tiene una estructura tetrahédrica cada átomo de carbono está unido a cuatro átomos vecinos por enlaces  $sp^3$ . Dependiendo del ancho de la hoja de grafito y la forma en que sea enrollada se pueden obtener una gran variedad de nanotubos. Para describir estas estructuras se necesita un ángulo quiral  $\theta$  y un vector quiral  $\vec{R}$  definido como:

$$\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (\text{B.1})$$

donde  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  son vectores unitarios de la hoja de grafito y  $n$  y  $m$  son enteros, además se define el ángulo quiral  $\theta$  el cual es el ángulo entre el vector quiral y la línea zig-zag de la hoja de grafito.<sup>75</sup> Ahora, ¿como es que se traza el vector quiral y como se mide la quiralidad de los nanotubos?, supongamos que se corta el nanotubo a la mitad por su eje longitudinal y se extiende la hoja resultante, quedaría como se muestra en la Figura B.2 y el procedimiento para encontrar el vector quiral y el ángulo quiral es el siguiente:



**Figura B.2.** Hoja de grafito con el vector quiral  $\vec{R}$ , el ángulo quiral  $\theta$  y los vectores unitarios  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$ .

- ① Se parte del punto **O** que es el cruce de una de las líneas de corte con un átomo de carbono y se busca una línea sillón (armchair), representada por la línea roja.
- ② El vector quiral se traza partiendo también del punto **O**, pero se sigue una dirección de forma tal que se busque el cruce de la otra línea de corte con un átomo de carbono en el punto más cercano al cruce de la línea sillón con la segunda línea de corte (Punto **A**).

- ③ Posteriormente se traza otra línea desde el punto **O** hacia el otro eje siguiendo la línea de zig-zag más cercana al vector quiral, al ángulo entre esta última línea y el vector quiral se le llama el *ángulo quiral* ( $\theta$ ), el vector quiral constituye la circunferencia de los nanotubo y forma un ángulo recto con las líneas de corte.

Dependiendo del valor de  $\theta$  los nanotubos se han clasificado en tres categorías:

- \*  $\theta = 30^\circ$  se trata de un nanotubo sillón
- \*  $\theta = 0^\circ$  se trata de un nanotubo en zig-zag
- \*  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  se les llama nanotubos quirales

La longitud del vector quiral es la circunferencia del nanotubo y está dada por la ecuación:

$$|\vec{R}| = a\sqrt{(n^2 + nm + m^2)} \quad (\text{B.2})$$

donde  $a$  es la longitud de los vectores de celda unitarios  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$ . Esta longitud se relaciona con la distancia entre carbonos de la siguiente forma:

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_{cc}\sqrt{3} \quad (\text{B.3})$$

Para el grafito la distancia entre carbonos es  $a_{cc}=0.1421$  nm, el mismo valor se observa frecuentemente para los nanotubos,<sup>178</sup> pero probablemente el valor debe ser un poco mayor debido a la curvatura del tubo<sup>179-181</sup>). Usando la longitud circunferencial  $|\vec{R}|$ , el diámetro del nanotubo de carbono está dado por la relación:

$$D = \frac{|\vec{R}|}{\pi} \quad (\text{B.4})$$

El ángulo quiral ( $\theta$ ) se puede calcular por la ecuación:

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{m\sqrt{3}}{m + 2n} \right) \quad (\text{B.5})$$

La propiedades electrónicas de los nanotubos son el resultado del confinamiento cuántico de los electrones a lo largo de su circunferencia. La estructura electrónica del nanotubo en una dimensión se puede predecir en base a la estructura electrónica del grafito en dos dimensiones,<sup>75,182</sup> por lo tanto todos los nanotubos  $(n,n)$  serán metálicos al igual que los nanotubos que cumplan la condición  $|n - m| = 3i$  donde  $i$  es un entero, la estructura electrónica de todos los demás nanotubos tiene un ancho de banda y los nanotubos son semiconductores. Estudios recientes de espectroscopía de barrido-tunelaje han confirmado estas predicciones.<sup>178,183</sup>





## Apéndice C

### Cálculo de concentraciones.

EN la Figura C.1 se presenta una hoja de cálculo para determinar el peso molecular y la presión de vapor de mezclas de 10 ml de acetona-agua en concentraciones que van de 5 al 100 % en volumen, en la última columna de esta Figura se presenta la concentración en el gas de salida al hacer pasar un flujo de 150 ml/min de nitrógeno por un burbujeador con la mezcla respectiva, estos datos se obtienen de la hoja de cálculo presentada en la Figura C.2 la cual a su vez los calcula a partir de los datos de peso molecular y presión de vapor generados por la Figura C.1. En la Figura C.2 se reproducen los cálculos desarrollados manualmente al final del Capítulo 2.

En la Figura C.3 se presenta una hoja de cálculo de la concentración de  $\text{CCl}_4$  utilizando la ley de los gases ideales  $PV = nRT$

**HOJA DE CALCULO DE LAS CONCENTRACIONES DE ACETONA**

PV agua 300.15 K=23.75 mm Hg
PV acetona 300.15 K=202 mm Hg
PM agua=18.0 g/mol
PM acetona=58.08 g/mol
Densidad acetona=0.792 g/ml

Volumen acetona(ml)	Masa acetona(g)	Moles acetona	Moles agua	Σ moles	% moles acetona	% moles agua
0.50	0.40	0.01	0.53	0.53	0.01	0.99
1.00	0.79	0.01	0.50	0.51	0.03	0.97
2.00	1.58	0.03	0.44	0.47	0.06	0.94
3.00	2.37	0.04	0.39	0.43	0.09	0.91
4.00	3.16	0.05	0.33	0.39	0.14	0.86
5.00	3.95	0.07	0.28	0.35	0.20	0.80
6.00	4.74	0.08	0.22	0.30	0.27	0.73
7.00	5.53	0.10	0.17	0.26	0.36	0.64
8.00	6.32	0.11	0.11	0.22	0.49	0.51
9.00	7.11	0.12	0.06	0.18	0.69	0.31
10.00	7.90	0.14	0.00	0.14	1.00	0.00

PV ajustada acetona	PV ajustada agua	PM ajustado acetona	PM ajustado agua	PM mezcla ajustado	PV mezcla ajustada	% en salida
2.57	23.45	0.74	17.77	18.51	26.02	0.19
5.35	23.12	1.54	17.52	19.06	28.47	0.21
11.65	22.38	3.35	16.96	20.31	34.03	0.25
19.18	21.49	5.52	16.29	21.81	40.68	0.29
28.34	20.42	8.15	15.47	23.62	48.76	0.35
39.73	19.08	11.42	14.46	25.88	58.81	0.41
54.26	17.37	15.60	13.17	28.77	71.63	0.50
73.44	15.12	21.12	11.46	32.57	88.56	0.60
99.95	12.00	28.74	9.09	37.83	111.94	0.75
138.94	7.41	39.95	5.62	45.57	146.36	0.98
202.00	0.00	58.08	0.00	58.08	202.00	1.37

Figura C.1. Hoja de cálculo para determinar el peso molecular y la presión de vapor de mezclas de 10 ml de acetona-agua. Remarcados se presentan los datos generados por los cálculos desarrollados manualmente al final del Capítulo 2.

APÉNDICE C. CÁLCULO DE CONCENTRACIONES.

<b>Compuesto de trabajo:?? Acetona</b>			
<b>Coefficiente de transferencia de masa (K<sub>i</sub>)</b>			
Ko[cm/s]=	8.30E-01	Ki[ft/min]=	1.57E+00
Mo[g/mol]=	1.80E+01		
Mi[g/mol][Lb/Lbmol]=??	2.03E+01		
Ki[cm/s]=	7.98E-01		
<b>Temperatura de trabajo</b>		<b>Presión de vapor saturado del soluto a la T de trabajo</b>	
T[°C]=??	2.75E+01	P[mm/Hg]=??	3.40E+01
T[K]=	3.01E+02		
<b>Presión de vapor saturado del nitrógeno</b>			
P[mm/Hg]=	7.26E+02		
<b>Flujo volumétrico del gas no condensable(Nitrógeno)</b>			
Flujo[ml/min]=??	1.50E+02	Flujo real[ft3/min]=	5.83E-03
Flujo real[ml/min]=	1.65E+02		
<b>Flujo del soluto a presión de vapor saturado</b>			
Flujo[ft3/min]=	2.73E-04		
<b>Cálculo del área transversal</b>			
Diámetro[cm]=??	5.00E-01	Area[ft2]=	2.11E-04
Area[cm2]=	1.96E-01		
<b>Nivel de saturación del gas a la salida</b>			
S=	5.37E-02		
<b>Flujo volumétrico del soluto por unidad de tiempo</b>			
E[ft3/min]=	1.47E-05	E[cm3/min][ml/min]=	4.15E-01
<b>Porcentaje del soluto en la mezcla</b>			
Porcentaje del gas Acetona	0.25		
<b>PPM del soluto en la mezcla</b>			
PPM=	2.52E+03		

Figura C.2. Hoja de cálculo para determinar el porcentaje de acetona en un flujo de acetona-nitrógeno que sale de un burbujeador a partir del peso molecular y la presión de vapor de una mezcla de 2 ml de acetona y 8 ml de agua a partir de datos de presión de vapor y peso molecular generados por la hoja de cálculo de la Figura C.1.

<b>Tetracloruro de carbono</b>					
$P_{CCl_4}=1.59 \text{ g/mol}$	$T=300 \text{ K}$	$PM_{CCl_4}=153.8 \text{ g/mol}$	$R=0.082 \text{ atm.lit/mol.K}$		
$V(\mu\text{l})_{\text{liquido}}$	$V(\text{ml})_{\text{liquido}}$	Masa(g) <sub>liquido</sub>	n(moles)	$V(\text{ml})_{\text{gas}}$	% en gas
0.50	0.001	0.001	5.17E-06	0.13	0.05
1.00	0.001	0.002	1.03E-05	0.25	0.11
2.00	0.002	0.003	2.07E-05	0.51	0.21
3.00	0.003	0.005	3.10E-05	0.76	0.32
4.00	0.004	0.006	4.14E-05	1.02	0.42
5.00	0.005	0.008	5.17E-05	1.27	0.53
6.00	0.006	0.010	6.20E-05	1.53	0.63
8.00	0.008	0.013	8.27E-05	2.03	0.84
10.00	0.010	0.016	1.03E-04	2.54	1.05
15.00	0.015	0.024	1.55E-04	3.81	1.56
20.00	0.020	0.032	2.07E-04	5.09	2.08
25.00	0.025	0.040	2.58E-04	6.36	2.58

Figura C.3. Hoja de cálculo para determinar el porcentaje de CCl<sub>4</sub> utilizando la ley de los gases ideales. Se remarcan los datos generados por los cálculos desarrollados manualmente al final del Capítulo 2.



# Referencias

- [1] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglieri. TiO<sub>2</sub> thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications. *Sens. Actuators B*, 68:189, 2000.
- [2] G. Sberveglieri, E. Comini, G. Faglia, M.Z. Atashbar, W. Wlodarski. Titanium dioxide thin films prepared for alcohol microsensor applications. *Sens. Actuators B*, 66:139, 2000.
- [3] N.O. Savage, S. A. Akbar, P.K. Dutta. Titanium dioxide based high temperature carbon monoxide selective sensor. *Sens. Actuators B*, 72:239, 2001.
- [4] M. Ferroni, M.C. Carotta, V. Guidi, G. Martinelli, F. Ronconi, M. Sacerdoti, E. Traversa. Preparation and characterization of nanosized titania sensing film. *Sens. Actuators B*, 77:163, 2001.
- [5] A. Ruiz, J. Arbiol, A. Cirera, A. Cornet, J.R. Morante. Surface activation by Pt-nanoclusters on titania for gas sensing applications. *Mat. Sci. Eng. C*, 19:105, 2002.
- [6] A.M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimanoe, J.R. Morante, N. Yamazoe. Cr-doped TiO<sub>2</sub> gas sensor for exhaust NO<sub>2</sub> monitoring. *Sens. Actuators B*, 93:509, 2003.
- [7] A. Ruiz, G. Dezanneau, J. Arbiol, A. Cornet, J.R. Morante. Study of the influence of Nb content and sintering temperature on TiO<sub>2</sub> sensing films. *Thin Solid Films*, 90:436, 2003.
- [8] A. Ruiz, A. Cornet, J.R. Morante. Study of La and Cu influence on the growth inhibition and phase transformation of nano-TiO<sub>2</sub> used for gas sensors. *Thin Solid Films*, 100:256, 2004.
- [9] M.C. Carotta, M. Ferroni, S. Gherardi, V. Guidi, C. Malagú, G. Martinelli, M. Sacerdoti, M.L.V.D. Vona, S. Licocchia, E. Traversa. Thick-film gas sensors based on vanadium-titanium oxide powders prepared by sol-gel synthesis. *Journal of the European Ceramic Soc.*, 24:1409, 2004.

- [10] S.K. Hazra, S. Roy, S. Basu. Growth of titanium dioxide thin films via a metallurgical route and characterizations for chemical gas sensors. *Mat. Sci. Eng. B*, 110:195, 2004.
- [11] K. Zakrzewska. Gas sensing mechanism of TiO<sub>2</sub>-based thin films. *Vacuum*, 74:335, 2004.
- [12] L.R. Skubal, N.K. Meshkov, M.C. Vogt. Detection and identification of gaseous organics using a TiO<sub>2</sub> sensor. *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem*, 148:103, 2002.
- [13] A.M. Taurino, S. Capone, A. Boschetti, T. Toccoli, R. Verucchi, A. Pallaoro, P. Siciliano, S. Iannota. Titanium dioxide thin films prepared by seeded supersonic beams for gas sensing applications. *Sens. Actuators B.*, 100:177, 2004.
- [14] S.H. Si, Y.S. Fung, D.R. Zhu. Improvement of piezoelectric crystal sensor for the detection of organic vapors using nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films. *Sens. Actuators B.*, 108:165, 2005.
- [15] N. Savage, B. Chwieroth, A. Ginwalla, B.R. Patton, S.A. Akbar, P.K. Dutta. Composite n-p semiconducting titanium oxides as gas sensors. *Sens. Actuators B.*, 79:17, 2001.
- [16] G.S. Devi, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira. Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>-based powders and their gas-sensing properties. *Sens. Actuators B.*, 87:122, 2002.
- [17] L.Francioso, D.S. Presicce, A.M. Taurino, R. Rella, P. Siciliano, A. Ficarella. Automotive application of sol-gel TiO<sub>2</sub> thin film-based sensor for lambda measurement. *Sens. Actuators B.*, 95:66, 2003.
- [18] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, C.A. Grimes. Hydrogen sensing using titania nanotubes. *Sens. Actuators B.*, 93:338, 2003.
- [19] J.H. Kim, S.H. Kim, S. Shiratori. Fabrication of nanoporous and hetero structure thin film via a layer-by-layer self assembly method for a gas sensor. *Sens. Actuators B.*, 102:241, 2004.
- [20] G.K Mor, M.A. Carvalho, O.K. Varghese, M.V. Pishko, C.A Grimes. A room-temperature TiO<sub>2</sub>-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination. *J. Mater. Res.*, 19(2):628, 2004.
- [21] C.M. Carney, S. Yoo, S.A. Akbar. TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanostructures and their H<sub>2</sub> sensing behavior. *Sens. Actuators B*, 108:29, 2005.

- [22] R.K. Roy, M.P. Chowdury, A.K. Pal. Room temperature sensor based on carbon nanotubes and nanofibres for methane detection. *Vacuum*, 77(3):223, 2005.
- [23] Y. Lu, J. Li, J. Han, H.T. Ng, C. Binder, C. Partridge, M. Meyyappan. Room temperature methane detection using palladium loaded single-walled carbon nanotube sensors. *Chem. Phys. Lett.*, 391:344, 2004.
- [24] S. Peng, K. Cho, P. Qi, H. Dai. Ab initio study of CNT NO<sub>2</sub> gas sensor. *Chem. Phys. Lett.*, 387:271, 2004.
- [25] H. Ulbricht, G. Moos, T. Hertel. Physisorption of molecular oxygen on single-wall carbon nanotube bundles and graphite. *Phys Rev. B*, 66:075404, 2002.
- [26] I. Sayago, E. Terrado, E. Lafuente, M.C. Horrillo, W.K. Maser, A.M. Benito, R. Navarro, E.P. Urriolabeitia, M.T. Martinez, J. Gutierrez. Hydrogen sensors based on carbon nanotubes thin films. *Synthetic Met.*, 148:15, 2005.
- [27] T. Someya, J. Small, P. Kim, C. Nuckolls, J.T. Yardley. Alcohol Vapor Sensors Based on Single-Walled Carbon Nanotube Field Effect Transistors. *Nanolett.*, 3(7):877, 2003.
- [28] A. Goldoni, R. Larciprete, L. Petaccia, S. Lizzit. Single-Wall Carbon Nanotube Interaction with Gases: Sample Contaminants and Environmental Monitoring. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(37):11329, 2003.
- [29] J.H. Walther, R. Jaffe, T. Halicioglu and P. Koumoutsakos. Carbon Nanotubes in Water: Structural Characteristics and Energetics. *J. Phys. Chem. B*, 105:9980, 2001.
- [30] R. Pati, Y. Zhang, S.K. Nayak, P. Ajayan. Effect of H<sub>2</sub>O adsorption on electron transport in a carbon nanotube. *Appl. Phys. Lett.*, 81(14), 2002.
- [31] C.S. Huang, B.R. Huang, Y.H. Jang, M.S. Tsai, C.Y. Yeh. Three-terminal CNTs gas sensor for N<sub>2</sub> detection. *Diamond and related mat.*, 14:1872, 2005.
- [32] A. Star, T.R. Han, V. Joshi, J.P. Gabriel, G. Grüner. Nanoelectronic Carbon Dioxide Sensors. *Adv. Mater.*, 16(22):2049, 2004.
- [33] A. Fujiwara, K. Ishii, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba. Gas adsorption in the inside and outside of single-walled carbon nanotubes. *Chem, Phys. Lett.*, 336:205, 2001.
- [34] M. Muris, N. Dupont-Pavlovsky, M. Bienfait, P. Zeppenfeld. Where are the molecules adsorbed on single-walled nanotubes? *Surf. Science*, 492:67, 2001.



- [35] W. Shi, J.K. Johnson. Gas Adsorption on Heterogeneous Single-Walled Carbon Nanotube Bundles. *Phys. Rev. Lett.*, 91(1):015504, 2003.
- [36] E.S. Snow, F.K. Perkins, E.J. Houser, S.C. Badescu, T.L. Reinecke. Chemical Detection with a Single-Walled Carbon Nanotube Capacitor. *Science*, 307:1942, 2005.
- [37] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J.P. Lu. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles. *Nanotech.*, 13:195, 2002.
- [38] X.Y. Shu, S.M. Lee, T. Frauenheim. Adsorption and Desorption of an O<sub>2</sub> Molecule on Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 85:2757, 2000.
- [39] A. Siber. Adsorption of He atoms in external grooves of single-wall carbon nanotube bundles. *Phys. Rev. B*, 66:205406, 2002.
- [40] Zhao, Xia, Ma, Ying, Liu and Mei. Exohedral and endohedral adsorption of nitrogen on the sidewall of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 66:155403, 2002.
- [41] A. Kusnetsova, D.B. Mawhinney, V. Naumenko, J.T. Yates Jr., L. Liu, R.E. Smalley. Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports. *Chem. Phys Lett.*, 321:292, 2000.
- [42] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl. Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes. *Science*, 287(5459):1801, 2000.
- [43] K.H. An, S.Y. Jeong, H.R. Hwang, Y.H. Lee. Enhanced Sensitivity of a Gas Sensor Incorporating Single-Walled Carbon Nanotube-Polypyrrole Nanocomposites. *Adv. Mater.*, 16(12):1005, 2004.
- [44] E. Bekyaroba, M. Davis, T. Burch, M.E. Itkis, B. Zhao, S. Sunshine, R.C. Haddon. Chemically Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes as Ammonia Sensors. *J. Phys. Chem.*, 108:19717, 2004.
- [45] M.R. Babaa, N. Dupont-Pavlovsky, E. McRae, K. Masenelli-Varlot. Physical adsorption of carbon tetrachloride on as-produced and on mechanically opened single walled carbon nanotubes. *Carbon*, 42:1549, 2004.
- [46] O.K. Varghese, P.D. Kichambre, D. Gong, K.G. Ong, E.C. Dickey, C.A. Grimes. Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes. *Sens. Actuators B*, 81:32, 2001.
- [47] K.G. Ong, K. Zeng and C. Grimes. A wireless, passive carbon nanotube-based gas sensor. *IEEE Sensors Journal*, 2(2):82, 2002.

- [48] S.G. Wang, Q. Zhang, D.J. Yang, P.J. Sellin, G.F. Zhong. Multi-walled carbon nanotube-based gas sensors for NH<sub>3</sub> detection. *Diamond and Related Mat.*, 13:1327, 2004.
- [49] S. Sotiropoulou, N.A. Chaniotakis. Carbon nanotube array-based biosensor. *Anal. Bioanal. Chem.*, 375:103, 2003.
- [50] K.S.V. Santhanam, R. Sangoi, L. Fuller. A chemical sensor for chloromethanes using a nanocomposite of multiwalled carbon nanotubes with poly(3-methylthiophene). *Sens. Actuators B*, 106(2), 2005.
- [51] J.B. He, C.L. Chen, J.H. Liu. Study of multi-wall carbon nanotubes self-assembled electrode and its application to the determination of carbon monoxide. *Sens. Actuators B*, 99:1, 2004.
- [52] F. Villalpando-Páez, A.H. Romero, E. Muñoz-Sandoval, L.M. Martínez, H. Terrones, M. Terrones. Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CN<sub>x</sub> nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 386:137, 2004.
- [53] B.Y. Wei, M.C. Hsu, P.G. Su, H.M. Lin, R.J. Wu, H.J. Lai. A novel SnO<sub>2</sub> gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature. *Sens. Actuators B*, 101:81, 2004.
- [54] C. Bittencourt, A. Felten, E.H. Espinoza, R. Ionescu, E. Llobet, X. Correig, J.J. Pireaux. WO<sub>3</sub> films modified with functionalised multi-wall carbon nanotubes: Morphological, compositional and gas response studies. *Sens. Actuators B*, 115(1), 2006.
- [55] F.H. Garzon, I. Raistrick, E.L. Brosha, R. Houlton, B.W. Chung. Dense diffusion barrier limiting current oxygen sensors. *Sens. Actuators B*, 50:125, 1998.
- [56] W.J. Kaiserand, E.M. Logothetis. *SAE Paper 830167*. 1983.
- [57] E.L. Brosha, R. Mukundan, D.R. Brown, F.H. Garzon and B. Farber. *The Electrochemical Society Proceedings Series*. E.D. Wachsman, M. Liu, J.R. Akridge, and N. Yamazoe Editors, PV 99-13, Pennington, NJ, 1999.
- [58] P.T. Moseley. New trends and future prospects of thick and thin-film gas sensors. *Sens. Actuators B*, 3:167, 1991.
- [59] J. Mallory and W. Peng. *U.S. Pat. 6*, 129:825, 2000.
- [60] T. Seiyama, A. Kato, K. Fulishi, M. Nagatani. A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. *Anal. Chem.*, 34:1502, 1962.
- [61] A. Chiba. *Chemical Sensor Technology*. Ed. Kodansha, Tokyo, 1991.

- [62] P. Mark. A model for the operation of a thin-film tin oxide ( $\text{SnO}_x$ ) conductance-modulation carbon monoxide sensor. *J. Electrochem. Soc.*, 126:627, 1979.
- [63] P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams. *Techniques and Mechanisms in Gas Sensing*. Adam Filger, Bristol, 1991.
- [64] D.E. Williams, P.T. Moseley. Dopant effects on the response of gas-sensitive resistors utilising semiconducting oxides. *J. Mater. Chem.*, 1:809, 1991.
- [65] J.R. Sambrano, J. Andrés, A. Beltrán, F.R. Sensato, E.R. Leite, F.M.L.G. Stamato, E. Longo. An ab initio study of oxygen vacancies and doping process of Nb and Cr atoms on  $\text{TiO}_2$  (110) surface models. *Int. J. Quantum Chem.*, 65:625, 1997.
- [66] G. Sheveglieri (Ed.). *Gas Sensors*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- [67] P.K. Dutta, A. Ginwalla, B. Hogg, B. R. Patton, B. Chwieroth, Z. Liang, P. Gouma, M. Mills, S. Akbar. Interaction of Carbon Monoxide with Anatase Surfaces at High Temperatures: Optimization of a Carbon Monoxide Sensor. *J. Phys. Chem.*, 103:4412, 1999.
- [68] Y. Xu, K. Yao, X. Zhou, Q. Cao. Platinum-titania oxygen sensors and their sensing mechanisms. *Sens. Actuators B*, 14:492, 1993.
- [69] L.L.W. Chow, M.M.F. Yuen, P.C.H. Chan, A.T. Cheung. Reactive sputtered  $\text{TiO}_2$  thin film humidity sensor with negative substrate bias. *Sens. Actuators. B*, 76:310, 2001.
- [70] M.R. Islam, N. Kumazawa, M. Takeuchi. Chemical sensor based on titanium dioxide thick film: Enhancement of selectivity by surface coating. *Appl. Surf. Sci.*, 142:262, 1999.
- [71] A. Rothschild. F. Edelman, Y. Komem, F. Cosandey. Sensing behavior of  $\text{TiO}_2$  thin films exposed to air at low temperatures. *Sens. Actuators B*, 67:282, 2000.
- [72] E. Yagi, R. Hasiguti, M. Aono. Electronic conduction above 4 K of slightly reduced oxygen-deficient rutile  $\text{TiO}_{2-x}$ . *Phys. Rev. B*, 54:7945, 1996.
- [73] P.B. Weisz. Effects of Electronic Charge Transfer between adsorbate and solid on Chemisorption and Catalysis. *The Journal of Chemical Physics*, 21(9):1531, 1953.
- [74] S. Iijima, T. Ichijashi. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56, 1991.
- [75] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, San Diego, 1996.

- [76] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature*, 362:522, 1993.
- [77] S. Amelinckx, A. Lucas, P. Lambin. Electron diffraction and microscopy of nanotubes. *Rep. Prog. Phys.*, 62:1471, 1999.
- [78] X.F. Zhang, X.B. Zhang, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, M. Op de Beeck, J. Van Landuyt. Carbon nano-tubes; their formation process and observation by electron microscopy. *J. Cryst. Growth*, 130:368, 1993.
- [79] Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, M. Tomita, T. Hayashi. Interlayer spacings in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 48:1907, 1993.
- [80] M. Bretz, B. Demczyk, L. Zhang. Structural imaging of a thick-walled carbon microtubule. *J. Cryst. Growth*, 141:304, 1994.
- [81] X. Sun, C. Kiang, M. Endo, K. Takeuchi, T. Furuta, M. Dresselhaus. Stacking characteristics of graphene shells in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 54, 1996. R12629.
- [82] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, C. Dekker. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, 386:474, 1997.
- [83] M. Damnjanovic, I. Milosevic, T. Vukovic, R. Sredanovic. Full symmetry, optical activity, and potentials of single-wall and multiwall nanotubes. *Physical Review B*, 60:2728, 1999.
- [84] Goto, Hajime, Furuta, Terumi, Fujiwara, Yoshiya, and Ohashi, Toshiyuki. (2003007924). 166386, 2002.
- [85] E. Borowiak-Palen, T. Pichler, X. Liu, M. Knupfer, A. Graff, O. Jost, W. Pompe, R.J. Kalenczuk, J. Fink. Reduced diameter distribution of single-wall carbon nanotubes by selective oxidation. *Chem. Phys. Lett.*, 363:567, 2002.
- [86] S.M. Huang, L. M. Dai. Plasma Etching for Purification and Controlled Opening of Aligned Carbon Nanotubes. *Phys. Chem. B*, 3543:106, 2002.
- [87] I.W. Chiang, B.E. Brinson, R.E. Smalley, J. L. Margrave, R.H. Hauge. Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Chem. B*, 105(6):1157, 2001.
- [88] A.R. Harutyunyan, B.K. Pradhan, J.P. Chang, G.G. Chen, P.C. Eklund. Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Selective Microwave Heating of Catalyst Particles. *Phys. Chem. B*, 106(34):8671, 2002.

- [89] E. Farkas, M.E. Anderson, Z.H. Chen, A.G. Rinzler. Length sorting cut single wall carbon nanotubes by high performance liquid chromatography. *Chem. Phys. Lett.*, 363:111, 2002.
- [90] P. Hou, C. Liu, Y. Tong, S. Xu, M. Liu, H. Cheng. Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method. *J. of Mater. Res.*, 16:2526, 2001.
- [91] H. Kajiura, S. Tsutsui, H.J. Huang, Y. Murakami. High-quality single-walled carbon nanotubes from arc-produced soot. *Chem. Phys. Lett.*, 364:586, 2002.
- [92] J.M. Moon, K.H. An, Y.H. Lee, Y. S. Park, D.J. Bae, G.S. Park. High-Yield Purification Process of Singlewalled Carbon Nanotubes. *Phys. Chem. B*, 105:5677, 2001.
- [93] I.W. Chiang, B.E. Brinson, A.Y. Huang, P.A. Willis, M.J. Bronikowski, J.L. Margrave, R.E. Smalley, R.H. Hauge. Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas Phase Decomposition of CO (HiPco Process). *Phys. Chem. B*, 105:8297, 2001.
- [94] Huang, Houjin, Shiraishi, Masashi, Yamada, Atsuo, Kajiura, Hisashi, and Ata, Masafumi. 2001- JP10713, (0245812). *Phys. Chem. B*, 2001.
- [95] S.C. Tsang, Y.K. Chen, P.J.F. Harris, M.L.H. Green. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature*, 372:159, 1994.
- [96] A.C. Dillon, T. Gennett, K.M. Jones, J.L. Alleman, P.A. Parilla, M.J. Heben. A Simple and Complete Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Materials. *Adv. Mater.*, 11:1354, 1999.
- [97] E. Dujardin, T.W. Ebbesen, A. Treacy, M.M.J. Krishnan. Purification of Single-Shell Nanotubes. *Adv. Mater.*, 10:611, 1998.
- [98] S. Nagasawa, M. Yudasaka, K. Hirahara, T. Ichihashi, S. Iijima. Effect of oxidation on single-wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 328:374, 2000.
- [99] R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K.L. Tan, S.C. Ng, H.S.O. Chan, G.Q. Xu, T.S.A. Hor. Platinum Deposition on Carbon Nanotubes via Chemical Modification. *Chem. Mater.*, 10:718, 1998.
- [100] S. Delpeux, K. Metenier, R. Benoit, F. Vivet, L. Boufendi, S. Bonnamy, F. Begui. *AIP Confer. Proc.*, 486:470, 1999.
- [101] X. Li, Z. Yang, Z. Chen, H. Wang, T. Li, N. Sheng, J. Li. *Xinxing Tan Cailiao*, 14:32, 1999.

- [102] Z.H. Yang, H.Q. Wu. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, 22:446, 2001.
- [103] H. Hiura, T.W. Ebbesen, K. Tanigaki. Opening and purification of carbon nanotubes in high yields. *Adv. Mater.*, 7:275, 1995.
- [104] A.K. Cuentas-Gallegos, R.M. Rosales, M.E. Rincón, G.A. Hirata, G. Orozco. Design of hybrid materials based on carbon nanotubes and polyoxometalates. *Opt. Mat.*, 2006. 43.
- [105] P.M. Ajayan, S. Iijima. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. *Nature*, 361:333, 1993.
- [106] S.C. Tsang, P.J.F. Harris, M.L.H. Green. Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide. *Nature*, 362:520, 1993.
- [107] K.C. Hwang. Efficient cleavage of carbon graphene layers by oxidants. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 362, 1995.
- [108] Z.J. Liu, Z.Y. Yuan, W. Zhou, L.M. Peng, Z. Xu. Co/carbon-nanotube monometallic system: the effects of oxidation by nitric acid. *PCCP*, 3:2518, 2001.
- [109] A. Koshio, M. Yudasaka, S. Iijima. Thermal degradation of ragged single-wall carbon nanotubes produced by polymer-assisted ultrasonication. *Chem. Phys. Lett.*, 341:461, 2001.
- [110] Z. Yu, L.E. Brus. Reversible Oxidation Effect in Raman Scattering from Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. A*, 104:10995, 2000.
- [111] A. Kusnetzova, I. Popova, J.T. Yates, M.J. Bronikowski, C.B. Huffman, J. Liu, R.E. Smalley, H.H. Hwu, J.G. Chen. Oxygen-Containing Functional Groups on Single-Wall Carbon Nanotubes: NEXAFS and Vibrational Spectroscopic Studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 123:10699, 2001.
- [112] L. Vaccarini, C. Goze, R. Aznar, V. Micholet, C. Journet, P. Vernier. Purification procedure of carbon nanotubes. *Synth. Met.*, 103:2492, 1999.
- [113] L.P. Biro, N.Q. Khanh, Z. Vertesy, Z.E. Horvat, Z. Osvath, A. Koos, J. Gyulai, A. Kocsonya, Z. Konya, X.B. Zhang, G.V. Tendeloo, A. Fonseca, J.B. Nagy. *Mater. Sci. Eng. C: Bio. Supramol. Sys.*, C19:9, 2002.
- [114] G.U. Sumanasekera, C.K.W. Adu, S. Fang, P.C. Eklund. Effects of Gas Adsorption and Collisions on Electrical Transport in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 85:1096, 2000.

- [115] J.R. Wood, Q. Zhao, M.D. Frogley, E.R. Meurs, A.D. Prins, T. Peijs, D.J. Dustan, H.D. Wagner. Carbon nanotubes: From molecular to macroscopic sensors. *Phys. Rev. B*, 62:7571, 2000.
- [116] J.R. Wood, H.H. Wagner. Single-wall carbon nanotubes as molecular pressure sensors. *Appl. Phys. Lett.*, 76:2883, 2000.
- [117] J.K. Campbell, L. Sun, R.M. Crooks. Electrochemistry using Single Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 121:3779, 1999.
- [118] J.J. Davis. R. J. Coles, H.A. O'Hill. *Chem. Abstr.*, 128:120894, 1998.
- [119] Z. Guo, P.J. Sadler. S.C. Tsang. Immobilization and Visualization of DNA and Proteins on Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.*, 10:701, 1998.
- [120] Y.M. Wong, W.P. Kang, J.L. Davidson, A. Wisitsora-at, K.L. Soh. A novel micro-electronic gas sensor utilizing carbon nanotubes for hydrogen gas detection. *Sens. Actuators B*, 93:327, 2003.
- [121] F. Balavoine, P. Schultz, C. Richard, V. Mallouh, T.W. Ebbesen, C. Mioskowski. Helical Crystallization of Proteins on Carbon Nanotubes: A First Step towards the Development of New Biosensors. *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*, 38:1912, 1999.
- [122] E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, Ch. Marliere, F. Chastel, A. Rousset. Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties. *Acta Mater.*, 48:3803, 2000.
- [123] T. Seeger, Ph. Redlich, N. Grobert, M. Terrones, D.R.M. Walton, H.W. Kroto, M. Rühle. SiO<sub>x</sub>-coating of carbon nanotubes at room temperature. *Chem. Phys. Lett.*, 339:41, 2001.
- [124] S. Banerjee, S. Wong. Synthesis and Characterization of Carbon Nanotube-Nanocrystal Heterostructures. *Nanolett.*, 2(3), 2002.
- [125] P. Vincent, A. Brioude, C. Journet, S. Rabaste, S.T. Purcell, J.Le Brusq, J.C. Plenet. Inclusion of carbon nanotubes in a TiO<sub>2</sub> sol-gel matrix. *J. of non-cryst. sol.*, 311:130, 2002.
- [126] Q. Huang, L. Gao. Immobilization of rutile TiO<sub>2</sub> on multiwalled carbon nanotubes. *J. of Mater. Chem.*, 13:1517, 2003.
- [127] J. Sun, L. Gao. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in ceramic matrix by heterocoagulation. *Carbon*, 41:1063, 2003.
- [128] J. Sun, M. Iwasa, L. Gao, Q. Zhang. *Letters to editor, Carbon*, 42:885, 2004.



- [129] A. Jitianu, T. Cacciaguerra, R. Benoit, S. Delpeux, F. Béguin, S. Bonnamy. Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Carbon*, 42:1147, 2004.
- [130] D.J. Segal. Chemical synthesis of ceramic materials. *Mater. Chem.*, 7:1297, 1997.
- [131] J. Gopalakrishnan. *Chemistry of Advanced Materials, (Chemistry for the 21 st Century)*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1993.
- [132] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid St. Chem.*, 18:259, 1988.
- [133] C.J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, san Diego, 1990.
- [134] L.L. Hench, J.K. West. The sol-gel process. *Chem. Rev.*, 90:33, 1990.
- [135] H. Reuter. Sol-gel process. *Adv. Mater.*, 3:258, 1991.
- [136] H. Reuter. Sol - Gel Processes II Investigation and Application. *Adv. Mater.*, 3:568, 1991.
- [137] R. Corriu, D. Leclercq. Recent Developments of Molecular Chemistry for Sol-Gel Processes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35:1420, 1996.
- [138] C.P. Ballard, A.J. Fanelli. *Chemistry of Advanced Materials (Chemistry for the 21st Century)*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1993.
- [139] J. Livage. *Advanced Zeolite Science and Applications*, 85:1, 1994.
- [140] S. Sakka. The current state of sol-gel technology. *Sol-Gel Science and Technology*, 3:69, 1994.
- [141] R.C. Mehrotra, A. Singh. *Progress in Inorganic Chemistry*, 46:239, 1997.
- [142] N. Hüsing, U. Schubert. Aerogels - Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties.
- [143] M. C. Chisholm. *Inorganic Chemistry: Toward the 21st Century, ACS Symposium Series*, 211:16, 1983.
- [144] L.G. Hubert-Pfalzgraf. *New Journal of Chemistry*, 11:663, 1987.
- [145] D.C. Bradley. Metal alkoxides as precursors for electronic and ceramic materials. *Chem. Rev.*, 89:1317, 1989.



- [146] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.C. Gaur. *Metal Alkoxides*. Academic Press, 1978.
- [147] L. Ochoa Ocaña. *Compositos de nanocarbón en estudios de adsorción en líquidos: Nanotubos de carbón unipared-TiO<sub>2</sub> vs Fibra de Carbón-TiO<sub>2</sub>*. Tesis de Licenciatura UAEM-CIE(UNAM), Temixco, Mor., México, 2005.
- [148] M. Esperita Trujillo Camacho. *Fotocatálisis electroquímicamente asistida: Estudio comparativo de los procesos en interfases sólido/líquido en compositos de TiO<sub>2</sub>/Negro de carbón*. Tesis Doctoral CIE-UNAM, Temixco, Mor., México, 2006.
- [149] K. Hernadi, E. Ljubovic, J.W. Seo, L. Forró. Synthesis of MWNT-based composite materials with inorganic coating. *Acta Mater.*, 51:1447, 2003.
- [150] H. Zhang, J.F. Banfield. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. *Phys. Chem. B*, 104:3481, 2000.
- [151] Research Triangle Institute. *Methods for estimating air emissions from chemical manufacturing facilities, Volume II, Chapter 16*. 2004.
- [152] S. Weber's. *Crystallography Picture Book*. Livermore, California, 2004.
- [153] H. Perry. *Manual del Ingeniero Químico, Tomo I, Sexta Edición*. Ed. McGrawHill, México, 1992.
- [154] X.P. Wang, Y. Yu, X.F. Hu, L. Gao. Hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> films prepared by liquid phase deposition. *Thin Solid Films*, 371:148, 2000.
- [155] C. Cantalini, L. Valentini, I. Armentano, L. Lozzi, J.M. Kenny, S. Santucci. Sensitivity to NO<sub>2</sub> and cross-sensitivity analysis to NH<sub>3</sub>, ethanol and humidity of carbon nanotubes thin film prepared by PECVD. *Sens. Actuators B*, 95:195, 2003.
- [156] H. Chang, J.D. Lee, S.M. Lee, Y.H. Lee. Adsorption of NH<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> molecules on carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 79:3863, 2001.
- [157] M. Grujicic, G. Cao, R. Singh. The effect of topological defects and oxygen adsorption on the electronic transport properties of single-walled carbon-nanotubes. *Appl. Surf. Sci.*, 211:166, 2003.
- [158] L. Valentini, I. Armentano, L. Lozzi, S. Santucci, J.M Kenny. Interaction of methane with carbon nanotube thin films: role of defects and oxygen adsorption. *Mat. Sci. Eng. C*, 24:527, 2004.

- [159] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer, and R.E. Smalley. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science*, 273:486, 1996.
- [160] L. Langer, L. Stockman, J.P. Heremans, V. Bayot, C.H. Holk, C.V. Haesendonck, Y. Brugnseraede, J.P. Issi. *J. Mater. Res.*, 9:927, 1994.
- [161] S.M. Lee, Y.H. Lee, Y.G. Hwang, J.R. Hahn, H. Kang. Defect-Induced oxidation of Graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 82:1, 1999.
- [162] M.H. Tsai, H.M. Lin, W.L. Tsai, Y. Hwu. Examine the gas absorption properties of single wall carbon nanotube bundles by X-ray absorption techniques. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 5:302, 2003.
- [163] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. *Science*, 287(5453):622, 2000.
- [164] J. Lu, S. Nagase, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Akasaka, D. Yu, Z. Gao, R. Han, H. Ye. Adsorption configuration of  $\text{NH}_3$  on single wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 405:90, 2005.
- [165] N.H. Quang, M.V. Trinh, B.H. Lee, J.S. Huh. Effect of  $\text{NH}_3$  on the electrical properties of single-walled carbon nanotube bundles. *Sens. Actuators B*, 113:341, 2005.
- [166] Y.T. Jang, S.I. Moon, J.H. Ahn, Y.H. Lee, B.K. Ju. A simple approach in fabricating chemical sensor using laterally grown multi-walled carbon nanotubes. *Sens. Actuators B*, 99:118, 2004.
- [167] J. Andzelm, N. Govind, A. Maiti. Nanotube-based gas sensors- Role of structural defects. *Chem. Phys. Lett.*, 421:58, 2006.
- [168] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng, G.N. Subhanna, C.N.R. Rao. Novel experiments with carbon nanotubes: opening, filling, closing and functionalizing nanotubes. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29:4925, 1996.
- [169] S.W. Lee, W.M. Sigmund. Formation of anatase nanoparticles on carbon nanotubes. *Chem. Commun.*, 780, 2003.
- [170] X. Li, J. Niu, J. Zhang, H. Li, Z. Liu. Labeling the Defects of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Titanium Dioxide Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 107:2453, 2003.

- [171] P. Falaras. Synergetic effect of carboxylic acid functional groups and fractal surface characteristics for efficient dye sensitization of titanium dioxide. *Solar Energy materials and Solar Cells*, 53:163, 1998.
- [172] G. Devore, E. Munoz Mena. *Química orgánica*. Publicaciones Cultural S.A., México, 1983.
- [173] K. Parikh, K. Cattanach, R. Rao, D.S. Suh, A. Wu, S.K. Manohar. Flexible vapour sensors using single walled carbon nanotubes. *Sens. Actuators B*, 113:55, 2006.
- [174] H. Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W.R. Salaneck, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, R.H. Friend. Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 103:8116, 1999.
- [175] R. Ionescu, E.H. Espinosa, E. Sotter, E. Llobet, X. Vilanova, X. Correig, A. Felten, C. Bittencourt, G. Van Lier, J.-C. Charlier, J.J. Pireaux. Oxygen functionalisation of MWNT and their use as gas sensitive thick-film layers. *Sensors and Actuators B*, 113:36, 2006.
- [176] X.H. Chen, C.S. Chen, Q. Chen, F.Q. Cheng, G. Zhang, Z.Z. Chen. Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD. *Mat. Lett.*, 57:734, 2002.
- [177] T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstatinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N.M.D. Brown. High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs. *Carbon*, 43:153, 2005.
- [178] J. Wilder, L. Venema, A. Rinzler, R. Smalley, C. Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391:59, 1998.
- [179] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama. Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates. *Chem. Phys. Lett*, 377:49, 2003.
- [180] R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. Trigonal warping effect of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 61:2981, 2000.
- [181] A. Jorio, R. Saito, J. Hafner, C. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. Structural (n,m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 86:1118, 2001.
- [182] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Appl. Phys. Lett.*, 60:2204, 1992.

- [183] T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 391:62, 1998.

# Índice alfabético

- Ángulo quiral, 27
- Acetona, estructura molecular, 80  
Acetona, límites permisibles, 81  
Acetona, propiedades, 80  
Altura de la barrera, 21  
Amoniaco, estructura molecular, 83  
Amoniaco, límites permisibles, 83  
Amoniaco, propiedades, 82  
Ancho de la región de carga espacial, 21
- Barrera Schottky, 22
- Cálculo de concentración de adsorbatos no polares, 58  
Cálculo de concentración de adsorbatos polares, 54  
CCl<sub>4</sub>, estructura molecular, 85  
CCl<sub>4</sub>, límites permisibles, 86  
CCl<sub>4</sub>, propiedades, 85  
Cloroformo, estructura molecular, 84  
Cloroformo, límites permisibles, 84  
Cloroformo, propiedades, 83  
Comportamiento en ausencia de gas, 20  
Comportamiento en presencia de gas, 23  
Compositos óxidos metálicos-CNTs, estado del arte, 37
- Densidad de carga, 21  
Densidad de estados donadores, 21  
Dióxido de titanio, 17  
Dióxido de titanio, estado del arte, 17  
Dióxido de titanio, propiedades del, 18  
Diagrama de fase del sistema Ti-O, 20
- Difracción de rayos X, 49  
Difracción de rayos X, resultados, 61  
Distancia entre carbonos, 121
- Ecuación de Debye-Scherrer, 49  
Ecuación de Poisson, 21  
Estructura cristalina anatasa, 18  
Estructura cristalina brookita, 18  
Estructura cristalina rutilo, 18
- Fisisorción, 24  
Forma cristalina de NH<sub>4</sub>Cl, 62  
Función de probabilidad de Fermi-Dirac, 22
- Gases oxidantes, 17  
Gases reductores, 17  
Grafito, estructura del, 119
- Isopropanol, estructura molecular, 81  
Isopropanol, límites permisibles, 82  
Isopropanol, propiedades, 81
- Límite explosivo alto, 3  
Límite explosivo bajo, 3
- Microscopía de fuerza atómica, 51  
Microscopía de fuerza atómica, resultados, 76  
Microscopía electrónica de barrido, 51  
Microscopía electrónica, resultados, 73
- Nanotubo de carbono de doble pared, 27  
Nanotubo de carbono multipared, 27  
Nanotubo de carbono unipared, 27  
Nanotubo de carbono, estructura de los, 27

- Nanotubo quiral, 27  
Nanotubo sillón, 27  
Nanotubo zig-zag, 27  
Nanotubos de carbono, 26  
Nanotubos de carbono, estado del arte, 34  
Nanotubos de carbono, oxidación de, 33  
Nanotubos de carbono, propiedades de los, 29  
Nanotubos de carbono, purificación de, 32  
Nanotubos de carbono, tratamiento ácido de, 33  
Niveles aceptores, 24  
Niveles donadores, 24  
  
Parámetros de un sensor, 15  
Programa de automatización, 115  
  
Quimisorción, 24  
Quiralidad, 27  
  
Región explosiva, 3  
  
Sensado en CNTs y en  $\text{TiO}_2$ , 86  
Sensado en compositos con MWCNTs funcionalizados, 101  
Sensado en compositos con MWCNTs sin funcionalizar, 90  
Sensibilidad, 15  
Sensor calorimétrico, 14  
Sensor de óxido semiconductor, 16  
Sensor electroquímico, 13  
Sensor resistor, 13  
Sensor Schottky, 11  
Sistema de adquisición de datos, 52  
Sistema de sensado de gases, 54  
  
Técnica Sol-Gel, 39  
Técnicas de sensado de gases., 11  
Tiempo de desorción, 15  
Tiempo de respuesta, 15  
  
Varistor, 17  
Vector quiral, 27  
  
Vectores unitarios, 27  
Zhang y Banfield, ecuaciones de, 50