

**IPICYT**

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Desarrollo de sensores flexibles para la detección de NO<sub>x</sub> utilizando  
óxidos metálicos semiconductores y nanotubos de carbono.**

Tesis que presenta

**M.M.I.M. Andrea Molina Estrada**

Para obtener el grado de

**Doctora en Nanociencias y Materiales**

**Director de la Tesis:**

**Dr. Jorge Roberto Oliva Uc**

San Luis Potosí, S.L.P., 26 de enero de 2024



**IPICYT**

## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Desarrollo de sensores flexibles para la detección de NOx utilizando óxidos metálicos semiconductores y nanotubos de carbono**” presentada para obtener el Grado de Doctora en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Andrea Molina Estrada** y aprobada el **26 de enero de 2024** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

**Dr. Jorge Roberto Oliva Uc**

Director de la tesis

**Dr. Vicente Rodríguez González**

Miembro del Comité Tutorial

**Dr. Sinhue López Moreno**

Miembro del Comité Tutorial

**Dr. Christian Gómez**

Miembro del Comité Tutorial



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio ELORO de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Jorge Roberto Oliva Uc.

Durante la realización del trabajo la autora recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CVU 638408) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del Acta de examen.

# Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Jorge Oliva Uc por su excepcional orientación y experiencia durante la realización de mi tesis. Además, deseo manifestar mi agradecimiento a los miembros de mi comité evaluador, el Dr. Vicente Rodríguez González, el Dr. Christian Gómez y el Dr. Sinhué López Moreno, por sus alentadoras palabras y valiosas sugerencias, así como por el tiempo dedicado a la revisión exhaustiva de este trabajo.

No puedo dejar de expresar mi profundo agradecimiento al Laboratorio Nacional de Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por brindarme acceso a equipos cruciales para las técnicas de caracterización SEM, XRD y RAMAN, fundamentales para la recopilación de datos esenciales en mi investigación. Mi reconocimiento se extiende a los dedicados técnicos del laboratorio, Ana Iris Peña Maldonado, Ignacio Guadalupe Becerril Juárez y Beatriz Adriana Rivera Escoto, por su competencia en el desarrollo de las técnicas y su valioso asesoramiento.

Además, agradezco al Dr. Vicente Rodríguez González por facilitarme el acceso a los equipos del Laboratorio de Nuevos Materiales Nanoestructurados y Catálisis Heterogénea Ambiental (LANOCAT).

Mi reconocimiento también se dirige hacia CONAHCYT por el crucial respaldo económico proporcionado a través del programa de becas nacionales, sin el cual la ejecución de esta tesis no habría sido posible.

No puedo pasar por alto el agradecimiento a mis colegas de laboratorio, Ricardo Mendoza, Ernesto Valadez, Luis Ojeda y Luis Garcés, cuya colaboración, intercambio de ideas y compañerismo han enriquecido de manera significativa mi experiencia de investigación.

Por último, pero no menos importante, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mi familia, cuyo apoyo inquebrantable ha sido la base fundamental de mi travesía doctoral. Sus palabras de aliento, comprensión y amor han sido mi fuente de fortaleza durante los desafíos y momentos intensos de este camino académico.

## Tabla de contenido

<i>Constancia de aprobación de la tesis</i> .....	<i>ii</i>
<i>Créditos Institucionales</i> .....	<i>iii</i>
Acta de examen. ....	iv
Agradecimientos .....	v
Abreviaturas.....	ix
Resumen .....	x
Abstract.....	xii
Capítulo 1. Introducción .....	1
1.1 Importancia de los sensores .....	1
1.2 Estado del arte para sensores flexibles de NOx.....	4
1.3 Motivación .....	10
1.4 Novedades .....	10
1.5 Hipótesis y objetivos.....	11
Capítulo 2. Objetivos.....	12
Objetivo principal.....	12
2.1 Objetivos específicos.....	12
Capítulo 3. Métodos experimentales .....	14
3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	14
3.2 Difracción de rayos X.....	16

3.3	Espectroscopía de electrones foto emitidos por rayos X (XPS).....	18
3.4	Espectroscopia infrarroja.....	19
3.5	Parámetros importantes para la caracterización de los sensores de detección de gas.....	22
Capítulo 4. Desarrollo experimental .....		26
4.1	Caracterización estructural y morfológica de los sensores. ....	26
4.2	Caracterización FTIR y XPS de los sensores. ....	26
4.3	Caracterización óptica y Raman de los sensores de CNT con y sin óxidos metálicos.....	27
Capítulo 5. Desarrollo de sensor flexible para detección de gas NO <sub>x</sub> a partir de un sustrato biodegradable. ....		28
5.1	Síntesis de NiYe200 y NiYe400 MPs .....	28
5.2	Fabricación de los sensores flexibles basados en CNT con NiYe200 y NiYe400 MPs. .	29
5.3	Procedimiento experimental para la detección del gas NO <sub>2</sub> .....	30
5.4	Propiedades estructurales y morfológicas .....	31
5.5	Análisis de la superficie de los sensores .....	36
5.6	Detección del gas NO <sub>2</sub> utilizando sensores flexibles y biodegradables.....	39
5.7	Mecanismos para la detección de gas NO <sub>2</sub> mediante sensores flexibles y biodegradables. .	50
5.8	Conclusiones para el primer sensor de NO <sub>x</sub> .....	56
Capítulo 6. Desarrollo de sensor flexible para detección de gas NO <sub>x</sub> a partir de un sustrato polimérico estirable. ....		58

6.2	Fabricación de los sensores estirables basados en CNT con nanorods de CeO <sub>2</sub>	59
6.3	Procedimiento experimental para la detección de NO <sub>2</sub>	60
6.4	Características morfológicas y estructurales de los sensores	61
6.5	Análisis de la superficie de los sensores	65
6.6	Detección del gas NO <sub>2</sub> utilizando sensores estirables y biodegradables	66
6.7	Mecanismos de detección del gas NO <sub>2</sub> mediante el uso de sensores estirables y biodegradables	77
6.8	Conclusiones del segundo sensor de NO <sub>x</sub>	83
	Conclusiones generales	86
	Perspectivas	87
	Referencias	88
	Anexos	112



## Abreviaturas

<b>CNTs</b>	Nanotubos de carbono
<b>G</b>	Grafeno
<b>NPs</b>	Nanopartículas
<b>XRD</b>	Difracción de rayos X
<b>SEM</b>	Microscopia electrónica de barrido
<b>EDS</b>	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva
<b>XPS</b>	Espectroscopía de electrones foto-emitidos por rayos X

## Resumen

Este trabajo detalla la fabricación de sensores flexibles y biodegradables para la detección de  $\text{NO}_2$ . Estos sensores se construyeron depositando óxidos (o hidróxidos) de níquel dopados con Yb sobre un soporte flexible y biodegradable compuesto por láminas de algas y nanotubos de carbono (CNT). Los análisis de difracción de rayos X revelaron que los compuestos utilizados presentaban fases hexagonal y cúbica. Se sintetizaron dos variantes, denominadas NiYe200-OH y NiYe400-O, a temperaturas de 200 y 400 °C, respectivamente. La microscopía electrónica de barrido mostró que estos compuestos consistían en micropartículas porosas, esenciales para la detección de gases. Las pruebas de detección de  $\text{NO}_2$  (100 ppm a temperatura ambiente) demostraron que los sensores fabricados con NiYe200-OH y NiYe400-O presentaron tiempos de respuesta/recuperación más bajos, destacándose con 16/252 s y 19/361 s, respectivamente.

Además, se presentó el rendimiento de sensores estirables para la detección de  $\text{NO}_2$ , fabricados con nanotubos de carbono multipared (MWCNT) y compuestos de  $\text{CeO}_2$  sobre caucho de silicona. Los resultados indicaron que los sensores estirados al 100% de deformación exhibieron la mejor respuesta de detección, siendo  $\approx 3.25$  veces más rápida que la del sensor no estirado (0% de deformación), con tiempos de respuesta/recuperación de 25.6 y 383.9 s, respectivamente. La mejora se atribuyó al aumento de defectos de vacantes de oxígeno en la superficie del sensor durante la deformación.

Adicionalmente, se depositaron compuestos de MWCNTs/ $\text{CeO}_2$  sobre un sustrato a base de gelatina, logrando un sensor flexible y biodegradable con tiempos de respuesta/recuperación

aún más bajos (22.9/345.2 s). Los resultados destacan la eficiencia de estos sensores, con tiempos de respuesta entre los más bajos registrados y un bajo consumo de energía (50-67  $\mu$ W).

**Palabras Clave.** Gas NO<sub>2</sub>, sensor estirable, nanotubos de carbono, óxidos metálicos semiconductores, sensores biodegradables.

## Abstract

This work describes the fabrication of flexible and biodegradable sensors for the detection of NO<sub>2</sub>. These sensors were constructed by depositing nickel oxides (or hydroxides) doped with Yb onto a flexible and biodegradable substrate composed of algae sheets and carbon nanotubes (CNT). X-ray diffraction analyses revealed that the utilized compounds exhibited hexagonal and cubic phases. Two variants were synthesized, namely NiYe200-OH and NiYe400-O, at temperatures of 200 and 400 °C, respectively.

Scanning electron microscopy showed that these compounds consisted of porous microparticles, crucial for gas detection. Detection tests for NO<sub>2</sub> (100 ppm at room temperature) demonstrated that sensors fabricated with NiYe200-OH and NiYe400-O exhibited lower response/recovery times, standing out with 16/252 s and 19/361 s, respectively.

Furthermore, the performance of stretchable sensors for NO<sub>2</sub> detection was presented, manufactured by depositing multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and CeO<sub>2</sub> compounds onto silicone rubber. The results indicated that sensors stretched to 100% deformation showed the best detection response, being  $\approx 3.25$  times faster than the non-stretched sensor (0% deformation), with response/recovery times of 25.6 and 383.9 s, respectively. The improvement was attributed to the increase in oxygen vacancy defects on the sensor surface during deformation.

Additionally, MWCNTs/CeO<sub>2</sub> compounds were deposited on a gelatin-based substrate, achieving a flexible and biodegradable sensor with even lower response/recovery times (22.9/345.2 s). The results highlight the efficiency of these sensors, with response times among the lowest recorded and low energy consumption (50-67  $\mu$ W).

**Keywords:** NO<sub>2</sub> gas, stretchable sensor, carbon nanotubes, metal oxide semiconductor, biodegradable.



# Capítulo 1. Introducción

## 1.1 Importancia de los sensores

El mundo, en la actualidad, es un lugar cada vez más retador para los procesos medioambientales, ya que tanto la industrialización como la sociedad tecnológica crecen de forma exponencial año con año. La contaminación es un problema grande, que amenaza con agravarse como resultado del aumento en el consumo para tener un mejor nivel de vida y crecimiento de la población. Los contaminantes como las emisiones que se generan a partir de las actividades antropogénicas, las corrientes de desechos domésticos e industriales y los químicos artificiales. Están menguando la calidad del aire que respiramos, el agua que bebemos, así como afectando gravemente los cuerpos de agua y los suelos que cultivamos. La contaminación atmosférica puede deberse a factores naturales, como emisiones de gases humo de incendios y cenizas volcánicas, polvo, polen y esporas, hongos y bacterias. Sin embargo, las llamadas emisiones antropógenas presentan un grave riesgo para la estabilidad de la biosfera en general. Algunos de los problemas a los que no hemos enfrentado debido a esto son: la lluvia ácida, causada por moléculas de azufre y otros componentes ácidos derivados de la combustión de fósiles; smog químico, debido a la formación de ozono troposférico y el deterioro de la capa de ozono, mayormente producida con emisiones de CO<sub>2</sub>, metano y NO<sub>x</sub> [1]. Debido a esto, se estima que en el 2030 la producción agrícola se habrá reducido hasta un 26% a causa de la contaminación por ozono troposférico.

La inquietud por los efectos de la contaminación ya ha contribuido a la firma de dos acuerdos históricos para su disminución, el Acuerdo de París sobre el cambio climático y la Agenda 2030 para el desarrollo sostenible. Si se impide que siga adelante la contaminación, se hará una aportación de vital importancia para el éxito de esos dos acuerdos [2].

Entre las fuentes más notables de contaminación del aire por partículas están los dispositivos de combustión en los hogares y su uso ineficiente, la industria, el transporte, los sectores agrícolas, las generadoras eléctricas de carbón e incendios forestales.

Un estudio de la Organización Mundial de la Salud (OMS), reveló que el 40% de la población mundial no cuenta con tecnología de cocina o iluminación limpia. Por lo que, la contaminación del aire en el interior del hogar, originada por combustibles sólidos, provoca cerca de 4.3 millones de muertes por año y 3.7 millones de muertes se debe a contaminación atmosférica en espacios exteriores. Se ha encontrado que la contaminación del aire afecta particularmente a niños menores de cinco años, adultos entre cincuenta y setenta y cinco años, y a personas en situación de pobreza. Siendo más susceptibles a enfermedades tales como factores de riesgo cardiovasculares, enfermedades pulmonares de obstrucción crónica, neumonía y cardiopatía isquémica, entre otras[3].

La mayoría de las fuentes de contaminación del exterior están más allá del control de la población, y requieren medidas por parte del gobierno de las localidades, así como de las instancias normativas nacionales e internacionales en sectores como transporte, construcción, agricultura y gestión de residuos.

Uno de los gases más peligrosos y estudiados para su detección es el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), ya que gran parte de las personas están expuestas por inhalación de gases o vapores. Su exposición a altas concentraciones provoca ardor en la nariz, garganta y vías respiratorias, causando edema bronquial y destrucción de las vías respiratorias. Dado que el amoníaco existe de forma natural y también está presente en los productos de limpieza, la exposición puede ocurrir a partir de estas fuentes. El uso generalizado de amoníaco en granjas y en ubicaciones industriales y comerciales también significa que la exposición puede ocurrir por una liberación accidental. El gas amoniaco anhidro es más ligero que el aire por lo que tiende a



elevarse, generalmente se disipa y no se deposita en áreas bajas. Sin embargo, en presencia de humedad (humedad relativa alta), el gas de amoníaco anhidro licuado forma vapores que son más pesados que el aire. Estos vapores pueden esparcirse por el suelo o en áreas bajas con poca circulación de aire donde las personas pueden quedar expuestas [4].

Como es bien sabido, el ozono es una causa importante de mortalidad y morbilidad por asma, mientras que el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre podrían provocar síntomas bronquiales, insuficiencia respiratoria y alveolitis. El ozono se forma debido a la reacción fotoquímica de contaminantes como óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), procedentes de las emisiones industriales y vehiculares, así como los compuestos orgánicos volátiles (COV) emitidos de los disolventes, la industria y los vehículos.

El origen del dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) puede asociarse a los procesos de combustión como calefacción, motores de vehículos y barcos y generación de electricidad. Mientras que el  $\text{SO}_2$  se genera de la fundición de menas que contienen azufre y la combustión de fósiles como el carbón y el petróleo [5].

Por su parte el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es un gas de efecto invernadero y responsable del 63% del cambio climático. Se produce debido a la quema de combustibles fósiles, y se vincula al incremento de temperaturas globales, mismas que pueden desencadenar desequilibrios ambientales de enorme magnitud [6,7]. Se reportó que, en el 2018, la generación del dióxido de carbono, entre otros gases de efecto invernadero, aumentó más del doble. Este incremento provoca que el cambio climático sea más agudo, que las temperaturas suban y que los fenómenos meteorológicos extremos se multipliquen [8].

Entre los contaminantes atmosféricos liberados por la combustión de combustibles fósiles, el gas dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) es especialmente peligroso, ya que provoca graves problemas respiratorios y cardiovasculares a un nivel de concentración superior a 1 ppm de exposición

en humanos. Este  $\text{NO}_2$ , junto con otros óxidos de nitrógeno, actúan como precursores de contaminantes atmosféricos secundarios nocivos, como el formaldehído, el ozono, el smog y la generación de lluvia ácida.

La necesidad de monitorizar gases como  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , i-Butano, Xileno entre otros, ha impulsado el desarrollo de materiales sensibles a estos gases como los óxidos metálicos, entre los más comunes se encuentran:  $\text{SnO}_2$  [9-11],  $\text{SnS}_2$  [12], [13-14],  $\text{CuO}$  [15-16],  $\text{Ni}$ [17-18],  $\text{ZnO}$  [19-20] y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [21].

## **1.2 Estado del arte para sensores flexibles de $\text{NO}_x$**

La presencia de estos gases en la atmósfera es importante porque favorecen la regeneración de la capa de ozono en la troposfera. Sin embargo, un exceso de gas  $\text{NO}_2$  evita la formación del ozono y favorece la lluvia ácida, que a su vez, inhibe el crecimiento de las plantas y daña las cosechas [22,23]. Además, los gases  $\text{NO}_2$  tienen un impacto negativo en la salud humana con concentraciones tan bajas como 10 ppm, causando problemas como irritación nasal, tos crónica, irritación ocular, fatiga y náuseas [24, 25]. Debido a estas últimas razones, es necesaria la detección eficiente y rápida de bajas concentraciones de  $\text{NO}_2$ . Para ello, actualmente se utilizan sensores de estado sólido basados en materiales cerámicos como NASICON [26], Yttrium-stabilized-Zirconia/ $\text{In}_2\text{O}_3$  [27] y  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  [28]. El rango de detección de estos sensores varía de 5 a 1000 ppm y tienen tiempos de respuesta de 7-60 s. Además, estos sensores ocupan grandes espacios y su temperatura de funcionamiento está en el rango de 400-700 °C. Debido a sus elevados tiempos de detección, limitado rango de detección y alto

consumo de energía, se están desarrollando otros tipos de sensores compactos y flexibles con límites de detección más bajos [29].

Los sensores flexibles de NO<sub>2</sub> basados en nanomateriales de carbono (nanotubos de carbono (CNTs) y grafeno), polímeros, óxidos metálicos y nanopartículas metálicas están tomando especial relevancia debido a que tienen tiempos de vida más largos, tiempos de respuesta/recuperación más bajos y menor peso [30-33]. Otro sensor flexible fabricado con nanopartículas de grafeno/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podía detectar concentraciones de NO<sub>2</sub> de 1-5 ppm (a 150 °C) y presentaba tiempos de respuesta/recuperación de 6.2/35 min [34], respectivamente. En cuanto a los sensores híbridos fabricados con grafeno y compuestos orgánicos, hemos encontrado algunos trabajos sobre sensores fabricados con: grafeno/polipirrol (con un rango de detección de 0.03-0.5 ppb y tiempos de respuesta/recuperación de 2/7 s, respectivamente [35]), óxido de grafeno (GO)/polietileno-tereftalato (PET) (con un rango de detección de 1-20 ppm y tiempos de respuesta/recuperación de 7/28 minutos, respectivamente [36]) y GO/hilos de algodón- poliéster (con un rango de detección de 0.25-200 ppm y tiempos de respuesta/recuperación de algunas horas [37]). Por otro lado, Rieu et al. [38] informaron de un sensor flexible fabricado con dióxido de estaño impreso sobre un sustrato de poliimida. Los autores evaluaron la respuesta de los sensores en atmósfera de aire con/sin humedad, y encontraron límites de detección de 1/6 ppb y 6/9 ppb para NO<sub>2</sub> a temperaturas de funcionamiento de 200 y 300 °C, respectivamente. Además, Luo et al. [39] presentaron un sensor de NO<sub>2</sub> flexible e imprimible fabricado con electrolito polimérico sólido ([EMIM][BF<sub>4</sub>])/carbono-tinta/PET, que detectaba gas NO<sub>2</sub> (100 ppm) a temperatura ambiente y tenía tiempos de respuesta/recuperación de 60/90 s.

Aunque los sensores mencionados han reducido el límite de detección de NO<sub>2</sub> de 1-5 ppm a <1 ppm (incluso al nivel de ppb), sus tiempos de respuesta y recuperación siguen siendo elevados (de 1 min a 35 min), lo que los hace poco prácticos para aplicaciones reales. Para reducir los tiempos de respuesta/recuperación, algunos investigadores han utilizado nanotubos de carbono (CNT) en sensores flexibles. Este material ha sido seleccionado debido a su alta conductividad térmica de 2000-6000 W/mK, alta área superficial (> 400 m<sup>2</sup>/g), alta resistencia mecánica (módulo de Young de 0.8-1.7 TPa) y alta conductividad eléctrica (106-107 S/m), [40-42]. A partir de aquí, Su et al. [43] fabricaron un sensor flexible depositando bicapas de poli(ácido 4-estirenosulfónico-ácido co-maleico)/polietil(clorhidrato de alilamina) (PSSMA/PAH) de dos ciclos sobre un sustrato conductor de nanotubos de carbono multipared (MWCNTs)/PET. Este dispositivo funcionaba a temperatura ambiente y podía detectar NO<sub>2</sub> en el rango de 1-15 ppm, pero sus tiempos de respuesta/recuperación eran elevados (900/3300 s) y necesitaba irradiación con luz UV para recuperar la capacidad de detección de NO<sub>2</sub>. Otro trabajo de Ammu et al. [44] informó de un sensor compuesto por películas de CNT y papel de celulosa, que podía detectar NO<sub>2</sub> con concentraciones tan bajas como 125 ppb y tenía tiempos de respuesta/recuperación de 6/12.5 s mientras funcionaba a temperatura y aire ambientes. Además, Liu et al. [45] desarrollaron un sensor basado en MWCNTs dopados con polipirrol/N que detectaba NO<sub>2</sub> en el rango de 0.25 a 9 ppm. Los tiempos de respuesta/recuperación más bajos fueron de 65/668 s para la detección de 5 ppm, respectivamente. Además, Jeong et al. prepararon sensores híbridos depositando CNT verticales/óxido de grafeno reducido (rGO) sobre un sustrato de poliimida (PI). Los dispositivos funcionaron en el rango de temperaturas de 20-350 °C y presentaron tiempos de respuesta y recuperación elevados de 30 min y 30-60 min, respectivamente. La

funcionalización de los CNTs con polímeros conductores también ha favorecido la detección del gas NO<sub>2</sub> a bajas concentraciones. Agarwal et al. [46] fabricaron un sensor consistente en MWCNT funcionalizados con polietilenimina (PEI) depositados sobre un filtro de membrana de politetrafluoroetileno (PTFE), que actuaba como sustrato flexible. Este sensor detectó de 0,75 a 5 ppm de NO<sub>2</sub> y tuvo tiempos de respuesta/recuperación de 4/13 min, respectivamente. A pesar de los niveles de detección muy bajos de los sensores flexibles basados en CNT para el gas NO<sub>2</sub>, la mayoría de ellos siguen presentando tiempos de respuesta/recuperación muy elevados, del orden de minutos (excepto el sensor fabricado con CNT/celulosa mencionado anteriormente). De hecho, estos tiempos son similares a los obtenidos por los sensores de grafeno. Además, algunos de estos sensores necesitan luz UV o un tratamiento de recocido para recuperar la sensibilidad para la detección de NO<sub>2</sub>. Debido a estas últimas desventajas, son muy deseables nuevos tipos de sensores basados en CNT con tiempos de detección más bajos (del orden de segundos) y capaces de funcionar a temperatura ambiente.

Entre los estudios publicados más recientes de sensores basados en CNTs se encuentra el de Mishra et al. [47] donde presentan el desarrollo de un dispositivo flexible con nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) depositados por *sputtering* sobre un sustrato de PET. La exposición al gas NO<sub>2</sub> se realizó de forma dinámica de 1 a 5 ppm y el tiempo de respuesta obtenido en cada ciclo fue de 10 min. Posteriormente, Zhou et al. [48] diseñaron un sensor elaborado mediante la impresión de semiconductores SWCNT en los canales del dispositivo con sustrato de Si con electrodos de oro interdigitados. Los estudios de detección se realizaron a RT exponiendo el dispositivo a 60 ppm de gas NO<sub>2</sub>, los tiempos de respuesta/recuperación fueron de 30 s donde la recuperación se realizó calentando el sensor mediante un calentador de resistencia de Pt. Por otro lado, la combinación de CNTs y óxido

de grafeno reducido (rGO) mediante sputtering fue ensayada por Li et al. [49] que emplearon SWCNTs como electrodos conductores y rGO decorado con nanopartículas de plata (AgNPs) como material sensible sobre un sustrato PET. El estudio de detección se realizó a partir de 0.2-5 ppm de gas NO<sub>2</sub> a RT, donde obtuvieron tiempos de respuesta de 120-220 s y la desorción del gas se realizó de forma natural permitiendo la entrada de aire seco en la cámara de ensayo. Los autores proponen que las AgNPs mejoran el rendimiento de la detección porque confieren una mayor superficie específica junto con el rGO, además de ser catalíticamente activas y buenas como conductoras eléctricas. Por otro lado, Pyeon et al. [50] utilizaron materiales 2D SnS<sub>2</sub> alineados verticalmente y colocados sobre un sustrato PI flexible para fabricar un sensor altamente sensible y selectivo para el gas NO<sub>2</sub>. En el estudio de detección, el dispositivo dio una respuesta de ~100 ppb a 1 ppm a RT y un límite de detección teórico de 0.52 ppb. Otro sensor de gas flexible que demostró una respuesta a 1 ppm de NO<sub>2</sub> fue el de Park et al. [51], en el que presentaron un dispositivo fabricado con un tejido de grafeno compuesto por nanohojas de óxido de grafeno reducido (RGO) y nanofibras de nylon-6 electrospunadas. Combinando el RGO con la nanofibra, los tejidos electrónicos de grafeno mostraron una sensibilidad del 13.6% al gas NO<sub>2</sub> a una concentración de 1 ppm a temperatura ambiente, cuando el sensor se colocaba plano. Por otro lado, se obtuvieron curvas de detección cuando el dispositivo colocó con un radio de curvatura de 1.0 mm, estimándose la sensibilidad del 26.5% a 8 ppm de gas NO<sub>2</sub>, además de mostrar una buena dependencia lineal entre la respuesta del dispositivo y la concentración de gas.

De acuerdo con la última tendencia tecnológica, los sensores de NO<sub>2</sub> no sólo deben ser flexibles y compactos, sino que también deben tener una gran resistencia a las deformaciones.

Además, deben adaptarse a la forma de las superficies y ser extensibles. Estas características ampliarían el uso de los sensores en ropa, forros y equipos sanitarios portátiles [52]. A pesar de la necesidad de este tipo de dispositivos, sólo se han publicado unos pocos trabajos sobre sensores de NO<sub>2</sub> estirables: Yi et al. [53] desarrollaron sensores estirables de NO<sub>2</sub> depositando un nanocompuesto de MoS<sub>2</sub>/rGO sobre un sustrato estirable de silicio. Estos sensores detectaron NO<sub>2</sub> con concentraciones en el rango de 1-2 ppm y tuvieron tiempos de respuesta/recuperación de 6/12 min, respectivamente. Además, el límite de detección de los dispositivos aumentó de 4.4 a 5.6 ppb cuando se someten a una tensión del 20%. Sin embargo, la detección de NO<sub>2</sub> se ve afectada por la humedad cuando el sensor funciona a temperatura ambiente, por lo que el dispositivo debe calentarse a 40 °C para obtener un rendimiento óptimo. Otro enfoque de Duy et al. [54] informó del uso de nanofibras elastoméricas de rGO/poliuretano para la detección de NO<sub>2</sub> con concentraciones de 0.05 a 5 ppm, y obtuvo los tiempos de respuesta/recuperación más bajos de 2/150 minutos para la detección de 1 ppm. Además, Wu et al. [55] fabricaron hidrogeles estirables basados en poliacrilamida/carragenano de doble red (DN) conductora iónica para la detección de NO<sub>2</sub>. El sensor funcionó en el intervalo de 0.1 a 5 ppm y tuvo los tiempos de respuesta/recuperación más bajos, de 10.1/46.8 s cuando se detectan 0.5 ppm. Curiosamente, estos sensores se giraron 180° o se doblaron 180° sin perder la respuesta para la detección de 1 ppm. Además, los dispositivos aumentaron su respuesta 1.68 veces cuando se estiraron de 0 a 100% de tensión. Así pues, los sensores estirables son prometedores para la detección de moléculas de NO<sub>2</sub> porque son mecánicamente más resistentes que los sensores flexibles, pueden detectar

concentraciones muy bajas de  $\text{NO}_2$  (0.05-1 ppm) y pueden producir tiempos de respuesta de pocos segundos.

### **1.3 Motivación**

Como se mencionó previamente, los dispositivos existentes para la detección de gas  $\text{NO}_2$  presentan limitaciones significativas, ya que son rígidos, voluminosos y requieren altas temperaturas para su funcionamiento. Esta rigidez se vuelve problemática en el contexto de aplicaciones cada vez más exigentes, donde la demanda se orienta hacia sensores compactos y de fácil uso, capaces de operar en diversas condiciones ambientales y de adaptarse a diferentes formas y dispositivos portátiles sin sacrificar su fiabilidad en la detección. La razón subyacente de este proyecto es contribuir a futuras investigaciones que impulsen el avance en la creación de dispositivos flexibles y portátiles con capacidad de selectividad para la detección de niveles indeseados de gas  $\text{NO}_2$ . Esta innovación abrirá oportunidades para aplicaciones en campos médicos, permitirá el monitoreo individual de la calidad del aire en áreas urbanas densamente pobladas y afectadas por alta contaminación debido a la combustión excesiva de combustibles. Además, se busca adaptar estos dispositivos para su integración en uniformes de mineros o personas que trabajan en entornos confinados, permitiéndoles detectar la falta de oxígeno causada por la producción excesiva de  $\text{NO}_2$ .

### **1.4 Novedades**

- Hasta donde sabemos, no se han reportado estudios sobre sensores flexibles de sustratos grafénico con nanotubos de carbono.
- El dispositivo es selectivo al gas  $\text{NO}_2$  y presenta tiempos cortos de respuesta y recuperación menores a 30 s y 400 s, respectivamente.



- La temperatura de trabajo es de 25° C y el consumo de energía eléctrica está en orden de mW.
- Tiene buena repetibilidad y confiabilidad después de ser sometido a esfuerzo y deformación de 100 a 300 ciclos.

### **1.5 Hipótesis y objetivos**

Mediante el empleo de un biopolímero que funcione como sustrato flexible, combinados con materiales base carbono y óxidos metálicos semiconductores, se pueden elaborar sensores compactos para detectar concentraciones bajas y elevadas de NO<sub>x</sub> a temperatura ambiente. Capaces de competir con los que ya se han reportado anteriormente, demostrando que los rangos de detección y tiempos de respuesta y recuperación reportados en este trabajo pueden ser más amplios y rápidos.

## **Capítulo 2. Objetivos**

### **Objetivo principal**

Diseñar, construir y evaluar el desempeño de los sensores de gas NO<sub>x</sub> flexibles, elaborados a partir de CNTs y óxidos metálicos semiconductores depositados sobre un sustrato polimérico estirable o biodegradable.

### **2.1 Objetivos específicos**

- 2.1.1 Diseñar la configuración y ensamblado para los sensores mediante el empleo de un sustrato flexible de biopolímero (celulosa) degradable.
- 2.1.2 Realizar un dispositivo con nanotubos de carbono y óxidos metálicos semiconductores que actúen como material sensibilizante para medir sus propiedades electrónicas a la exposición del gas NO<sub>x</sub>.
- 2.1.3 Determinar los parámetros característicos de cada sensor como tiempo de respuesta, tiempo de recuperación, sensibilidad y repetibilidad para comparar las diferencias y hacer una correlación entre cada dispositivo.
- 2.1.4 Realizar estudios de microscopía electrónica y determinar el tipo de interacción física que tiene el sistema y un análisis de espectroscopia de rayos x de energía dispersiva
- 2.1.5 Determinar las propiedades cristalinas que tienen los materiales usados en los dispositivos mediante la técnica de difracción de rayos X.

2.1.6 Mediante el análisis conjunto de UV VIS, RAMAN y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X determinar el tipo de interacción que tienen superficialmente de los sensores con el gas en la detección en cada sistema.

## Capítulo 3. Métodos experimentales

En esta sección se habla sobre las técnicas utilizadas para la caracterización de los sensores flexibles desarrollados en el este trabajo.

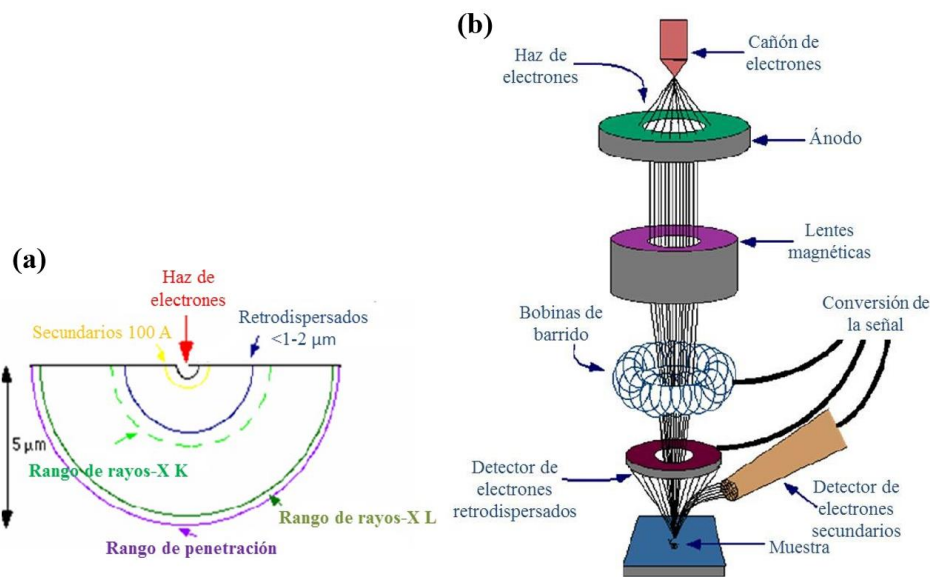
### 3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Entre las tecnologías para generar imágenes de alto rendimiento que ha sido ampliamente utilizada se encuentra el microscopio electrónico de barrido. Se utiliza para la obtención de imágenes, fabricación, creación de patrones y análisis químico en todo de materiales y aplicaciones.

El principio básico del funcionamiento de un SEM consiste en un haz de electrones incidente con energía que varía de  $\leq 100$  eV a un máximo de 30 keV o más. Generalmente se escanea en un patrón de “raster” lineal a través de la región de interés, aunque a veces se emplean otros patrones, como un haz radial, para fines especiales. Los electrones del haz incidente pueden interactuar con los átomos de la muestra a través de dos tipos de dispersión elástica o inelástica. La primera consiste en la desviación sin pérdida de energía de los electrones incidentes, mientras que la segunda implica una pérdida de energía, habitualmente por ionización de los átomos de la muestra. Tanto la dispersión elástica como inelástica se llevarán a cabo en una región de la muestra denominada volumen de interacción (Figura 1a), donde el tamaño de este volumen dependerá de la energía incidente y de la naturaleza de la muestra, generalmente es del orden de micrómetros de diámetro.

Las señales generadas por las interacciones del haz con la muestra pueden presentarse de varios tipos, dos señales importantes son los electrones secundarios (SE) y retrodispersados

(BSE). Los electrones secundarios provienen de los átomos de la muestra que son liberados mediante ionización, su energía es baja  $< \sim 25$  eV y tienden a escapar de las pocas decenas de nanómetros superiores de la superficie, proporcionando imágenes topográficas de las superficies de la muestra. Los electrones retrodispersados son aquellos incidentes que se han dispersado de forma múltiple y emergen de nuevo de la superficie, la fuerza con la que emergen depende en gran parte del número atómico  $Z$ , por lo que las imágenes generadas proporcionan un contraste por composición. Una tercera señal detectada son los rayos X, generados por la desintegración de los átomos ionizados, esta energía es característica del elemento ionizado. Por lo que el mapeo de las especies o elementos presentes en la muestra es posible gracias a la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX), el esquema de un SEM con sus detectores se presenta en la Figura 1 b [56].



**Figura 1.** Esquema del (a) volumen de interacción y (b) Microscopio electrónico de barrido.

## 3.2 Difracción de rayos X

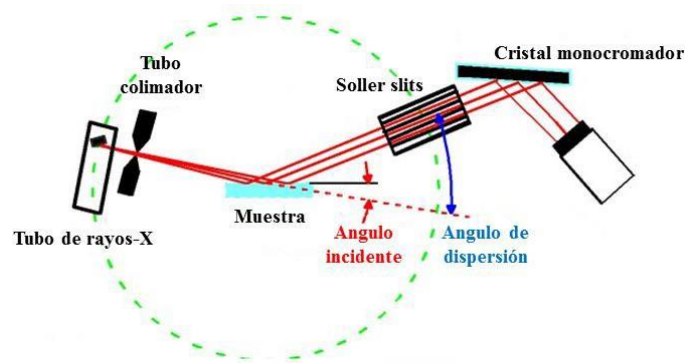
La difracción de rayos X en polvo (XRD) es una técnica analítica rápida que se utiliza principalmente para la identificación de fase de un material cristalino, y puede proporcionar información sobre las dimensiones de la celda unitaria. El material analizado se muele finamente, se homogeneiza y se determina la composición a granel promedio.

Se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimados para concentrarse y dirigidos hacia la muestra. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (y un rayo difractado) cuando las condiciones satisfacen la Ley de Bragg ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ).

Al escanear la muestra a través de un rango de 2 ángulos, todas las posibles direcciones de difracción de la red deben lograrse debido a la orientación aleatoria del material en polvo. Un componente clave de la difracción, es el ángulo entre los rayos incidente y difractado. La conversión de los picos de difracción a espaciamentos  $d$  permite la identificación del mineral debido a que cada mineral tiene un conjunto de espaciamentos únicos. Y por lo general, esto se logra mediante la comparación de los espacios  $d$  con patrones de referencia estándar [57].

Los difractómetros de rayos X constan de tres elementos básicos: un tubo de rayos X, un portamuestras y un detector de rayos X, se presenta en la Figura 2. Como ya se mencionó anteriormente, los rayos X se generan en un tubo de rayos catódicos calentando un filamento para producir electrones, esto acelera los electrones hacia un objetivo empleando un voltaje y bombardeando el material objetivo con electrones. Cuando estos electrones tienen energía suficiente para desalojar a los electrones de la capa interna del material objetivo, se producen

espectros de rayos X característicos. Estos espectros constan de varios componentes, siendo los más comunes  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ . De los cuales,  $K_{\alpha}$  consta, en parte, de  $K_{\alpha 1}$  que tiene longitud de onda ligeramente más corta y  $K_{\alpha 2}$  que tiene la mitad de intensidad que  $K_{\alpha 1}$ .



**Figura 2.** Esquema de un difractómetro de rayos X.

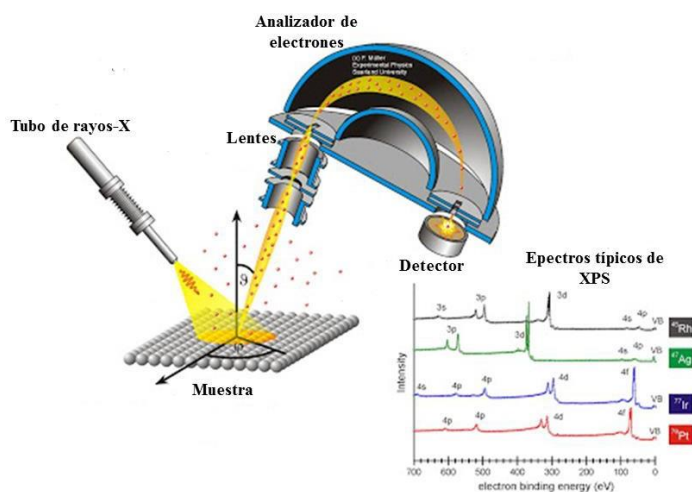
Se requiere un filtrado, mediante láminas o monocromadores de cristal, para producir los rayos X monocromáticos necesarios para la difracción.  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  tienen una longitud de onda lo suficientemente cercana como para que se utilice un promedio ponderado de los dos. El cobre es el material objetivo más común para la difracción monocristalina, con radiación  $Cu_{K_{\alpha}} = 1,5418\text{\AA}$ . Estos rayos X se coliman y se dirigen a la muestra. A medida que se rotan la muestra y el detector, se registra la intensidad de los rayos X reflejados. Cuando la geometría de los rayos X que inciden en la muestra satisface la Ecuación de Bragg, se produce una interferencia constructiva y se genera un pico de intensidad. Un detector registra y procesa esta señal de rayos X y convierte la señal a una tasa de conteo que luego se envía a una computadora para recabar la información [58].

### **3.3 Espectroscopía de electrones foto emitidos por rayos X (XPS)**

El análisis de superficie por XPS implica irradiar un sólido al vacío con rayos X suaves monoenergéticos y analizar los electrones emitidos por energía. El espectro se obtiene como un gráfico del número de electrones detectados por intervalo de energía frente a su energía cinética. El espectro de una mezcla de elementos es aproximadamente la suma de los picos de los componentes individuales y cada elemento tiene un espectro único.

Los componentes principales de un equipo XPS son: el sistema de vacío, la fuente de rayos X, un analizador de energía del electrón y un sistema de datos. La parte central del equipo lo constituye la cámara principal en la que la muestra es analizada, ver Figura 3. El experimento se lleva a cabo en condiciones de vacío ya que los fotoelectrones viajarán desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula de fase gaseosa. Además, la composición superficial de la muestra deberá permanecer constante durante el experimento. Entre las fuentes de rayos X más utilizadas están las que emplean ánodos de Al o Mg, y otras no tan comunes son de Si, Zr, Ag, Ti y Cr. Un cristal de cuarzo permite que la radiación X sea monocromatizada antes de llegar a la muestra. Esto permite aprovechar el rango de energía en donde la intensidad de la radiación X es máxima (normalmente un ancho de 1 – 2 eV). Además de evitar los picos satélites de fluorescencia de rayos X, e impedir que electrones de alta energía causen choques de calor a la muestra y la degraden. El sistema analizador está constituido por lentes eficaces de captación de radiación, analizador de energía y un sistema detector multicanal.





**Figura 3.** Esquema de un espectrómetro de electrones foto emitidos por rayos X.

Debido a que el camino libre medio de los electrones en los sólidos es muy pequeño, los electrones detectados se originan solo en las pocas capas atómicas superiores, lo que hace que XPS sea una técnica única sensible a la superficie para el análisis químico. Los datos cuantitativos se pueden obtener de las alturas o áreas de los picos, y la identificación de los estados químicos a menudo se puede realizar a partir de la medición exacta de las posiciones y separaciones de los picos, así como de ciertas características espectrales [59].

### 3.4 Espectroscopia infrarroja

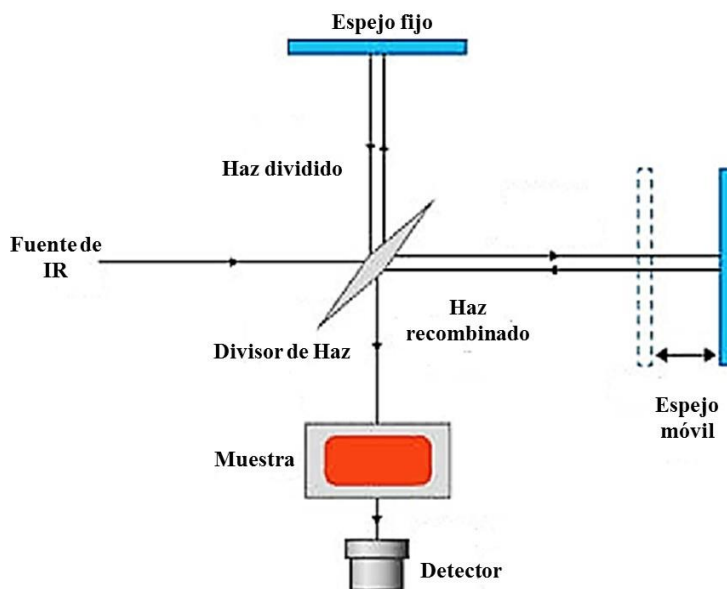
La espectroscopia de absorción infrarroja es una técnica de gran utilidad para la caracterización física de los materiales. Se basa en los patrones de movimiento intramolecular que son caracterizados por oscilaciones repetitivas de átomos alrededor del centro de gravedad de la molécula, esos movimientos correlacionados se denominan modos vibracionales de la molécula. Las energías asociadas con los modos vibracionales de energía más baja de un compuesto químico estarán dentro del rango de 400 a 4,000  $\text{cm}^{-1}$ , y las transiciones entre estos modos, por tanto, caen en una región del espectro electromagnético

denotado como la región infrarroja media. Actualmente, la adquisición de espectros de absorción infrarroja de alta calidad que son apropiados para la caracterización de sustancias se realiza universalmente utilizando la tecnología de transformada de Fourier. Como resultado, la técnica es comúnmente conocida como espectroscopia FTIR.

Una molécula de tres átomos sería capaz de pasar por una serie de movimientos de flexión y estiramiento, ya que de modo asimétrico los movimientos serían simultáneos entre los átomos de los extremos y el átomo central en un estiramiento simétrico de los enlaces. Por igual, es posible una vibración de estiramiento asimétrica que surja de la compresión de una unión y un estiramiento de la otra unión, a la vez de una vibración de flexión que consiste en la apertura y cierre del ángulo de unión. Para iniciar este tipo de movimientos intramoleculares, la molécula debe absorber energía infrarroja, y esa energía debe coincidir exactamente con la energía requerida para efectuar un cambio en el patrón de movimiento molecular. Tomando en cuenta que cada molécula posee solo un número finito de modos vibracionales moleculares, una molécula puede absorber un número finito de energías infrarrojas discretas, la suma total de las adsorciones infrarrojas se denomina espectro de absorción [60].

El funcionamiento se basa en la división del haz de radiación que proviene de la fuente IR, la cual se lleva a cabo por un espejo semipermeable (divisor de haz) produciendo dos haces con la misma intensidad. Estos son reflejados en un espejo fijo y otro móvil para posteriormente, recombinarse y producir los fenómenos de interferencia constructiva y destructiva. El espejo móvil varía el camino óptico entre los dos haces de radiación policromática, cambiando la amplitud de interferencia. El detector es empleado para convertir la intensidad de señal óptica que pasó a través de la muestra, en una señal fácilmente medible, representada como una función de las diferentes trayectorias de ambos haces y

conocida como interferograma. El esquema del funcionamiento de un espectrómetro FTIR descrito anteriormente se presenta en la Figura 4.



**Figura 4.** Esquema de funcionamiento de un espectroscopio de FTIR.

Uno de los resultados de la teoría espectroscópica es que la energía de un modo vibratorio particular está determinada principalmente por dos factores. Un factor es la fuerza de los enlaces intermoleculares involucrados en la vibración y el otro factor es la masa de los átomos involucrados. En consecuencia, la energía vibratoria de cada grupo molecular caerá dentro de un rango definido bastante estrecho, y las tablas de correlación que relacionan las propiedades moleculares y las energías de absorción están bien desarrolladas. A menudo se ven espectros infrarrojos divididos en dos regiones, una se denomina región de "huellas dactilares" ( $400\text{-}2,300\text{ cm}^{-1}$ ) donde grupos de masas atómicas similares se someten a absorción y la otra se denomina región de "alta frecuencia" ( $2,500\text{-}4,000\text{ cm}^{-1}$ ) donde el hidrógeno es uno de los átomos en proceso de absorción [60,61].

### 3.5 Parámetros importantes para la caracterización de los sensores de detección de gas.

Para caracterizar el desempeño del sensor, es necesario conocer una serie de parámetros que se deben evaluar y así poder concluir si el dispositivo puede introducirse en diferentes aplicaciones como monitoreo de calidad del aire en hospitales, escuelas, industrias o minas. Entre los primeros parámetros que se enlistan está la **sensibilidad**, la cual se refiere a la razón del cambio en la señal de salida frente a los cambios de la entrada, obteniendo la pendiente de la gráfica de calibración del sensor. Otro parámetro es la **selectividad**, y se determina por medio de la respuesta selectiva del sensor a un grupo de analitos o incluso la respuesta específica a un solo analito. Como se observa en la Figura 5, se presenta una gráfica de selectividad de un dispositivo expuesto a diferentes analitos y concentraciones de 200 a 10,000 ppm. La selectividad se muestra favorecida para el monóxido de carbono (CO) sobre los otros gases con excepción del aire, el cual se encuentra en la cima y se mantiene constante de 200 a 10,000 ppm. En cambio para los otros analitos (incluido el CO), la relación de respuesta ( $R_s/R_0$ ) decrece conforme la concentración aumenta [62].

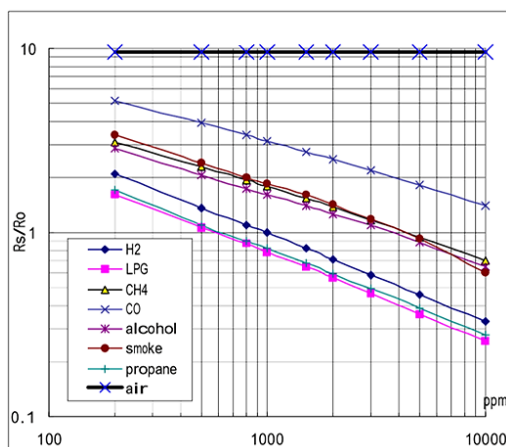
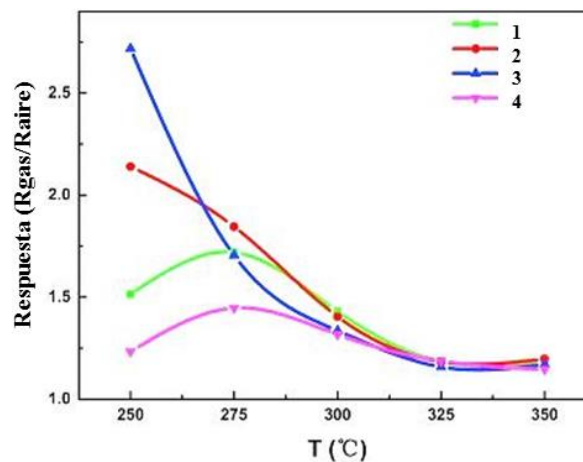


Figura 5. Gráfica típica de selectividad de un sensor de gas[62].

El siguiente parámetro de importancia es el **límite de detección**, el cual se define como la concentración más baja del analito que puede ser detectado sobre condiciones dadas, particularmente a una temperatura específica sobre la cual se encuentre el sensor. Entre la determinación de esta concentración mínima y el límite de la concentración más alta se encuentra lo que se llama **rango dinámico**.

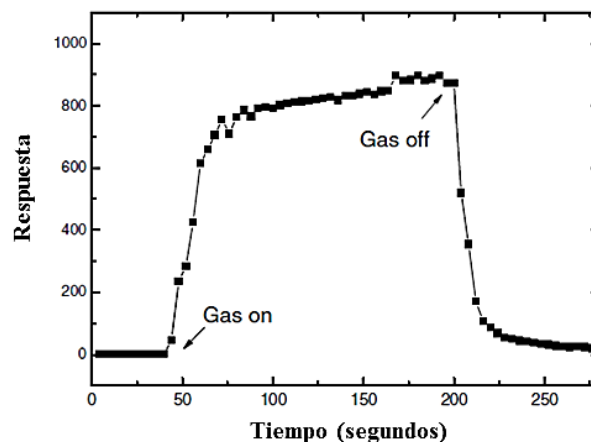
Como se mencionó anteriormente, una de las condiciones dadas a las cuales se debe determinar la respuesta óptima del sensor es la **temperatura de trabajo**. Donde se desea obtener la sensibilidad máxima del sensor para asegurar un rango de mayor respuesta. En la Figura 6, se presenta un gráfico de respuesta contra temperatura, en la que fueron evaluados 4 diferentes sensores de gas a temperaturas de 250 a 350°C. Como se muestra el pico de respuesta más alto fue del sensor 3 a ~250°C, indicando que es la temperatura de trabajo adecuada para obtener buenos resultados en el ensayo de detección[63].



**Figura 6.** Dependencia de la sensibilidad a la temperatura para cuatro muestras expuestas a 4,000 ppm de gas a la temperatura de trabajo[63].

El tiempo que transcurre después de la difusión del analito a la cámara donde se encuentra el sensor y que genera una señal de respuesta al estar en contacto ambas fases hasta alcanzar

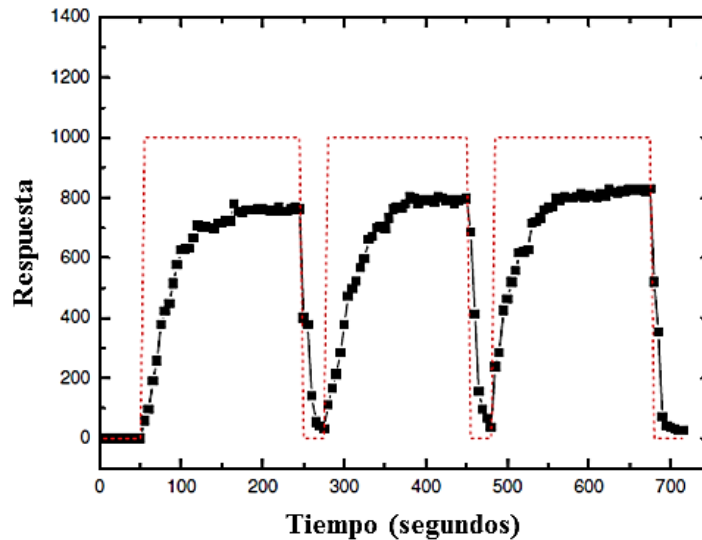
el 90% de la saturación es llamado **tiempo de respuesta**. Por el contrario, el tiempo que tarda el sensor en liberar el analito o las moléculas de gas retenidas en su superficie hasta regresar al valor de señal inicial o base se conocer como **tiempo de recuperación** o relajación. En la Figura 7, se presenta una gráfica característica de este comportamiento, donde el analito (gas) entra a la cámara e inmediatamente muestra un cambio en la respuesta hasta llegar a un punto donde se mantiene constante (saturación). Y al detener el paso del analito, la señal empieza a decaer debido a la relajación o liberación de las moléculas del analito hasta recuperar su señal inicial[64].



**Figura 7.** Grafica de respuesta y recuperación de un sensor de gas[64].

Posteriormente, se deben tomar en cuenta los parámetros de **estabilidad** y **repetibilidad**. Donde el primero se refiere a la habilidad del sensor a proporcionar resultados reproducibles por un periodo de tiempo largo, e incluye mantener la sensibilidad, selectividad y tiempos de respuesta y recuperación. Mientras que el segundo parámetro, se define como la facultad que tiene el sensor para obtener resultados similares en tiempos de respuesta y recuperación

al someterlo a varios ciclos de detección consecutivos, un ejemplo de la gráfica que se obtiene en este proceso se presenta en la Figura 8.



**Figura 8.** Respuesta de un sensor después de ser expuesto a tres ciclos consecutivos de detección a 300 ppm del gas analito[64].

Del mismo modo, se debe tener en cuenta el **ciclo de vida** del dispositivo, ya que será el periodo de tiempo sobre el cual el sensor estará continuamente operando. Por último, la **reproducibilidad** es considerada como uno de los pilares del método científico. Pues es la capacidad de reproducir o replicar el dispositivo y que los resultados del estudio de respuesta al analito también puedan ser reproducibles[65].

## **Capítulo 4. Desarrollo experimental**

En la presente sección se describen los equipos y parámetros usados para la caracterización de dichos dispositivos.

### **4.1 Caracterización estructural y morfológica de los sensores.**

La morfología de los polvos de óxidos metálicos semiconductores y superficie de los dispositivos se comprobó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, FEI-ESEM Quanta 250). Además, se realizó la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) utilizando un detector Thermo Scientific acoplado al microscopio SEM. Los patrones de difracción de rayos X (XRD) se realizaron en un difractómetro modelo Bruker D8, con una radiación Cu-K $\alpha$  de 1.5418 Å. El ángulo de difracción se varió de 10° a 80° a una velocidad de barrido de 0.2 °/s.

### **4.2 Caracterización FTIR y XPS de los sensores.**

El análisis de los grupos funcionales de los óxidos metálicos semiconductores y superficie de los sensores se conformó en el rango espectral de 500-4000 cm<sup>-1</sup> mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) (espectrofotómetro Thermo Scientific y la técnica ATR). Las medidas de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizaron utilizando un equipo Thermo Scientific K-Alpha, con un AlK $\alpha$  monocromático que generaba rayos X con una energía de 1486.7 eV.



### **4.3 Caracterización óptica y Raman de los sensores de CNT con y sin óxidos metálicos.**

Los espectros de absorción ultravioleta-visible (UV-vis) de los sensores se estudiaron utilizando un espectrofotómetro UV-VIS Agilent Cary 5000, en el rango de 300-800 nm. Las medidas de espectroscopia Raman se registraron utilizando un equipo micro-Raman Renishaw con excitación láser de 532 nm en el rango de 1000-1800  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros Raman reportados en este trabajo se obtuvieron promediando 5 curvas representativas registradas en diferentes puntos.

## **Capítulo 5. Desarrollo de sensor flexible para detección de gas**

### **NO<sub>x</sub> a partir de un sustrato biodegradable.**

En este capítulo, se describe la fabricación de sensores flexibles y biodegradables para la detección de NO<sub>2</sub>. Estos sensores se crearon depositando óxidos de níquel dopados con itrio en un soporte de láminas de algas y nanotubos de carbono. Los óxidos de níquel demostraron fase hexagonal y cúbica según el análisis de difracción de rayos X y se sintetizaron a diferentes temperaturas. Los resultados de las pruebas de detección de NO<sub>2</sub> mostraron tiempos de respuesta/recuperaciones notables, especialmente después de doblar los sensores. La presencia de defectos de vacancia de oxígeno en la superficie de los sensores permitió la detección del gas NO<sub>2</sub>, como se evidenció en análisis posteriores. Además, se destacan las ventajas de estos sensores, como su bajo consumo de energía y capacidad de recuperación sin el uso de radiación UV o calentamiento. Este trabajo sugiere que estos sensores podrían ser útiles para la detección de gases nocivos en aplicaciones portátiles, siendo además respetuosos con el medio ambiente debido a su a la implementación del sustrato biodegradable.

#### **5.1 Síntesis de NiYe200 y NiYe400 MPs**

Se utilizó el método hidrotérmal para sintetizar las MPs NiYe200-OH y NiYe400-O. Todos los precursores fueron adquiridos en Sigma-Aldrich y su pureza fue de al menos el 99.5%. El proceso de síntesis fue el siguiente: se disolvieron 5.1 g de sulfato de níquel (II) heptahidratado (NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) en 50 mL de agua destilada. Después de esto, se añadieron 30 mL de una solución acuosa de NaOH (5 M). A continuación, la mezcla se sometió a ultrasonidos durante 1 hora y se agregó una cierta cantidad de cloruro de iterbio

hexahidratado a la mezcla para obtener un dopante de iterbio del 1 mol%. Más tarde, 60 mL de la mezcla se transfirieron a un autoclave con un volumen de 100 mL y se sometieron a irradiación por microondas a 150 °C durante 3 horas utilizando un equipo Eyela MWO-1000 Wave Magic (con una potencia de irradiación de 200 W). Después de la reacción hidrotermal, el reactor se enfrió naturalmente a temperatura ambiente. En consecuencia, se observó un polvo verde (precipitado) en el fondo de la autoclave y se lavó con agua desionizada y etanol varias veces. Posteriormente, el polvo verde se secó a 100 °C durante 12 horas. Una parte de esta muestra se recocinó a 200 °C durante 7 horas y la segunda parte se recocinó a 400 °C durante 7 horas en aire. Esos polvos sintetizados con temperaturas finales de 200 y 400 °C fueron denominados NiYe200-OH y NiYe400-O, respectivamente.

## **5.2 Fabricación de los sensores flexibles basados en CNT con NiYe200 y NiYe400 MPs.**

Los sensores flexibles basados en nanotubos de carbono (CNT) se fabricaron sobre un sustrato biodegradable utilizando el siguiente procedimiento: En el primer paso, se cortó una lámina de algas (AS) con dimensiones de 2.5 cm (longitud) x 1 cm (ancho) x 0.08 cm (espesor) y se limpió con agua destilada y etanol varias veces. Posteriormente, se extrajeron láminas de CNT de un "bosque" de nanotubos de carbono (sintetizados previamente mediante un método de deposición química de vapor) y se depositaron manualmente 30 capas de CNT sobre la lámina de algas para hacerla conductora. Luego, se preparó una pasta con una mezcla de polvo NiYe200-OH, polimetil metacrilato (PMMA) y acetona en una relación de peso de 0.6:0.1:1.2, respectivamente (también se preparó una pasta similar utilizando el polvo NiYe400-O). Una vez que la pasta estuvo lista, se depositó sobre las láminas de CNT

utilizando la técnica de Dr. Blade, y el conjunto CNT+NiYe200-OH se secó a 80 °C durante 60 minutos. Posteriormente, los bordes de las láminas de CNT recubiertas con NiYe200-OH se cubrieron con pintura plateada y sirvieron como puntos de contacto para conectar los electrodos positivo y negativo del sensor. Se siguió un procedimiento similar para fabricar un segundo sensor, pero se utilizó el polvo NiYe400-O en su lugar. Los sensores fabricados con los polvos NiYe200-OH y NiYe400-O se denominaron AS-CNT/NiYe200-OH y AS-CNT/NiYe400-O, respectivamente. También se fabricó un sensor de referencia utilizando únicamente CNTs, y se denominó el sensor AS-CNT.

### **5.3 Procedimiento experimental para la detección del gas NO<sub>2</sub>**

La actuación de los sensores AS-CNT, AS-CNT/NiYe200-OH y AS-CNT/NiYe400-O para la detección de NO<sub>2</sub> se evaluó utilizando un galvanostato/potenciostato de la marca Wavenow con configuración de dos electrodos. Los sensores se colocaron en una cámara cerrada con aire ambiente y a una temperatura de 28 °C; luego, se aplicó un pequeño voltaje de 0.2 V a los sensores y se registró una curva de resistencia eléctrica vs. tiempo. Después de esto, se observó una línea base estable (línea horizontal) de resistencia en función del tiempo. A continuación, se introdujo gas NO<sub>2</sub> en la cámara cerrada a concentraciones conocidas (1, 100 o 1000 ppm), desplazando el aire ambiente. Algunos segundos después, se observó un aumento en la resistencia eléctrica hasta alcanzar un valor máximo. En este punto, la cámara se llenó rápidamente de aire y se detuvo el flujo de gas NO<sub>2</sub>. Como resultado, se observó una disminución de la resistencia en función del tiempo. Este procedimiento se repitió varias veces para observar 5-7 ciclos de detección de NO<sub>2</sub> para cada tipo de sensor estudiado en este trabajo. Utilizando los valores de resistencia intrínseca de los sensores antes de su exposición

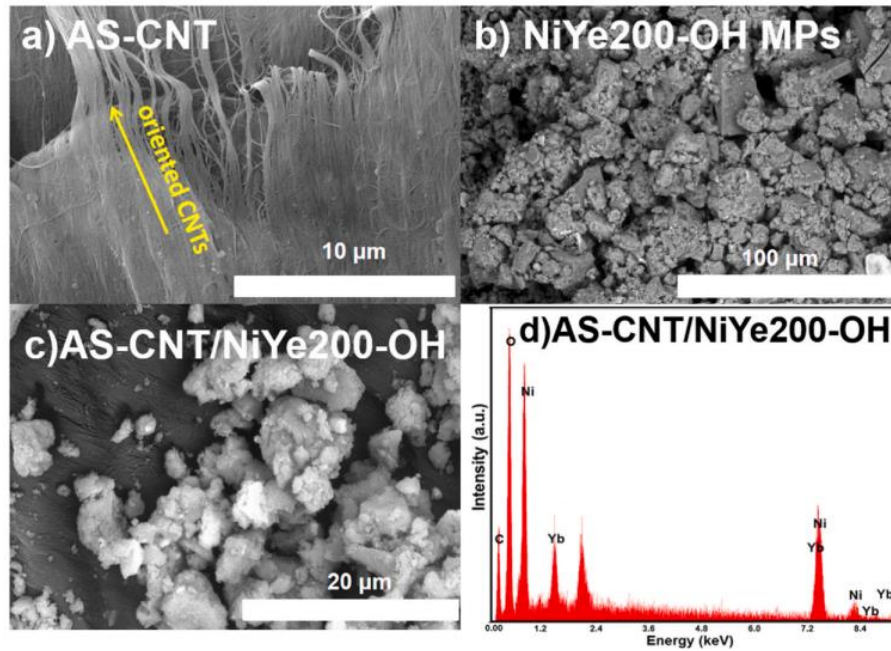
al gas ( $R_0$ ) y el cambio de resistencia eléctrica debido a la exposición al gas ( $\Delta R = R_g - R_0$ ), calculamos la respuesta al gas como  $\Delta R/R_0$  y graficamos las curvas de respuesta al gas vs. tiempo.

En nuestra investigación, definimos el tiempo de respuesta como el tiempo necesario para alcanzar la resistencia máxima del sensor (resistencia máxima) durante la exposición al  $\text{NO}_2$ , y el tiempo de recuperación como el tiempo necesario para reducir su valor de resistencia máxima en al menos un 70%. También se llevaron a cabo pruebas de detección para los sensores flexibles y biodegradables (AS-CNT, AS-CNT/NiYe200-OH y AS-CNT/NiYe400-O) a un radio de flexión fijo de 8 mm y una exposición de 100 ppm de gas  $\text{NO}_2$ . Posteriormente, seleccionamos los sensores con la mayor sensibilidad de detección y los sometimos a 100-500 ciclos de flexión, obteniendo nuevamente sus curvas de respuesta al gas vs. tiempo. Otros experimentos para la detección de  $\text{NO}_2$  se llevaron a cabo utilizando los sensores con el tiempo de respuesta más bajo y con concentraciones de gas  $\text{NO}_2$  de 1 y 1000 ppm. Todas las pruebas de detección se realizaron a una temperatura ambiente (RT) de 28 °C y una humedad relativa (RH) del 65%. Es importante señalar que todas las curvas de detección reportadas aquí se obtuvieron promediando 7 curvas representativas de respuesta al gas. Los tiempos de respuesta y recuperación también son el promedio de los datos obtenidos de las curvas de respuesta al gas.

#### **5.4 Propiedades estructurales y morfológicas**

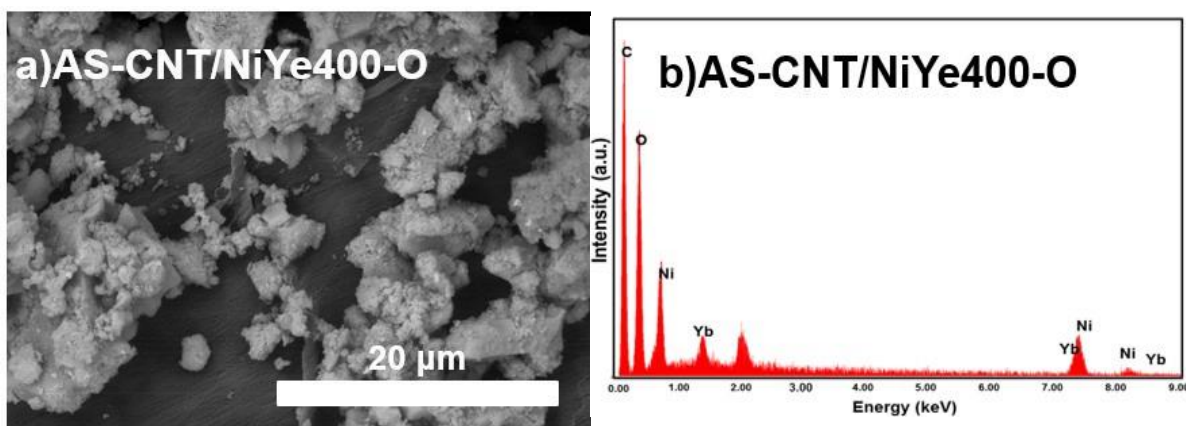
La Fig. 9a muestra los nanotubos de carbono (CNT) depositados en la lámina de algas (composite AS-CNT). Estos están interconectados/coalescidos entre sí, formando largas "fibras" y parecen "pelos aplanados". Están orientados en una dirección (ver la flecha

amarilla) y se superponen, lo que favorece el flujo de electrones a través de ellos. Los CNT utilizados en este trabajo son de pared múltiple (5–6 capas) y tienen un grosor promedio de 16 nm según la literatura previa. Las MPs NiYe200-OH se visualizan en la imagen SEM de la Fig. 9b, tienen una morfología irregular y están aglomeradas formando micropartículas con tamaños en el rango de 25–47  $\mu\text{m}$ . Además, exhiben una textura porosa y tienen poros con tamaños en el rango de 0.5–2  $\mu\text{m}$  (el tamaño promedio de los poros fue de 0.63  $\mu\text{m}$ ). Cuando las partículas NiYe200-OH se depositan sobre los CNT para formar el composite AS-CNT/NiYe200-OH (ver Fig. 9c), las conglomeraciones más grandes cubren solo la superficie externa de los CNT y solo las micropartículas más pequeñas están incrustadas entre las fibras de los CNT. Estimamos a partir de 10 imágenes SEM que solo el 56% de la superficie de los CNT estaba cubierta por las MPs NiYe200-OH. También se registró el espectro EDS para el composite AS-CNT/NiYe200-OH para la identificación de elementos químicos, ver Fig. 9d. Como se esperaba, observamos solo la presencia de los elementos C, O, Ni e Yb. La ausencia de otras impurezas indica que nuestro composite no está contaminado por otros compuestos y está formado exclusivamente por el grafeno y las MPs NiYe200-OH. Por otro lado, las MPs NiYe400-O tienen una morfología y textura porosa similares a las MPs NiYe200-OH, pero su grado de aglomeración es menor, por lo tanto, las conglomeraciones de NiYe400-O tienen tamaños en el rango de 1–25  $\mu\text{m}$ . El tamaño promedio de los poros en estas conglomeraciones fue de 0.12  $\mu\text{m}$ .



**Figura 9.** Imágenes SEM para: a) Composite AS-CNT, b) Micropartículas NiYe200-OH, c) Sensor AS-CNT/NiYe200-OH, y d) muestra el espectro EDS para el sensor AS-CNT/NiYe200-OH.

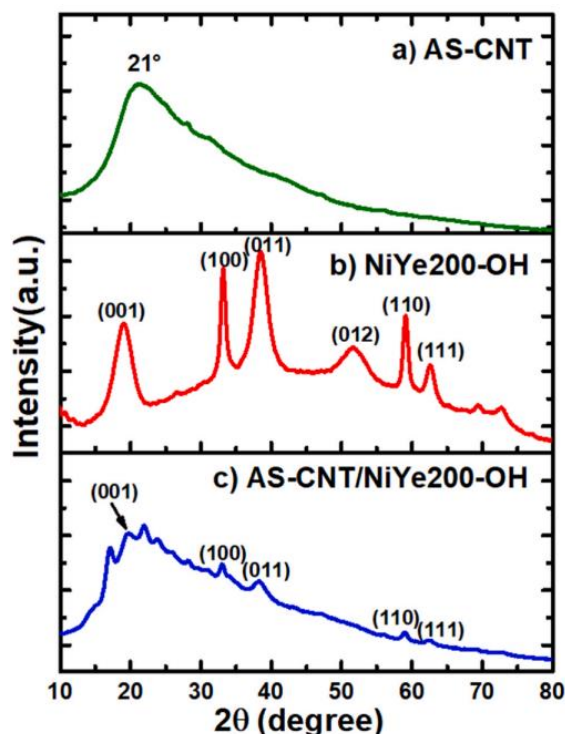
La Fig. 10a muestra una imagen SEM del composite AS-CNT/NiYe400-O. Como se observa, las MPs NiYe400-O se depositan sobre los CNT, que sirvieron como soporte para ellas. Solo las partículas con tamaños inferiores a 1.5 μm estaban incrustadas en la red interconectada de los CNT. Finalmente, la Fig. 12b muestra el espectro EDS del composite AS-CNT/Niye400-O. Nuevamente, el espectro muestra exclusivamente la presencia de los elementos O, C, Ni e Yb.



**Figura 10.** Imágenes SEM para: a) Sensor AS-CNT/NiYe400-O, y b) muestra el espectro EDS para el sensor AS-CNT/NiYe400-O.

La Fig. 11a ilustra el patrón de difracción de rayos X (XRD) del sustrato biodegradable recubierto solo con los CNTs (composite AS-CNT). Se observa una banda ancha que se extiende desde  $12.5^\circ$  hasta  $35^\circ$  y está centrada en  $21^\circ$ ; esta banda es típica de la celulosa (el componente principal del sustrato de algas) y tiene una estructura amorfa [66, 67]. No se observan los picos de difracción correspondientes a los CNT alineados (comúnmente observados a  $18^\circ$  y  $25^\circ$  y atribuidos a la orientación (002)) [68]. Probablemente, esto ocurrió porque el pico de difracción asociado a la celulosa es muy intenso, ocultando los picos de difracción relacionados con los CNT. Los picos de difracción de las micropartículas NiYe200-OH (ver Fig. 11b) corresponden a las orientaciones (001), (100), (011), (012), (110) y (111) y se atribuyen a la estructura hexagonal de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (JCPDS 14-0117)-[69]. La Fig. 11c muestra el patrón de difracción de rayos X del composite AS-CNT/NiYe200-OH. Presenta la banda ancha atribuida a la celulosa/CNT y los pequeños picos de difracción centrados en  $16.9$ ,  $19.6$ ,  $21.8$  y  $24.1^\circ$  corresponden al  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [70].

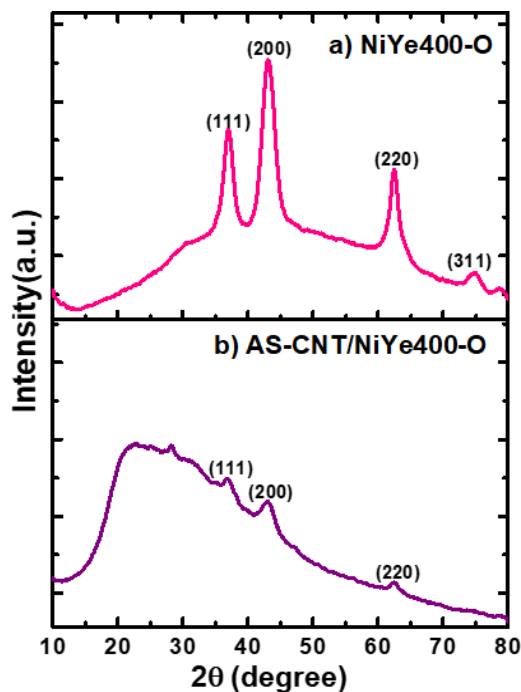




**Figura 11.** Patrones de difracción de rayos X (XRD) para: a) Composite AS-CNT, b) Micropartículas NiYe200-OH y c) Sensor AS-CNT/NiYe200-OH.

La presencia simultánea de los picos de difracción atribuidos a los CNT, la celulosa y el  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  confirma la naturaleza compuesta de la muestra AS-CNT/NiYe200-OH, que se utilizará para la detección de gas  $\text{NO}_2$ . En cuanto al patrón de difracción para las MPs NiYe400-O (ver Fig. 12a), muestra picos de difracción a  $36.9$ ,  $44.2$ ,  $62.5$  y  $75^\circ$ , que se atribuyen a las orientaciones (111), (200), (220) y (311) respectivamente. En este caso, el patrón de difracción corresponde a la estructura cúbica de NiO (JCPDS 04-0835) [69]. En el caso del composite AS-CNT/NiYe400-O, su patrón de difracción combina la banda ancha de la celulosa y los picos de difracción de NiO, ver Fig. 12b. Nuevamente, la presencia simultánea de los picos asociados a la celulosa y las MPs NiYe400-O indica la naturaleza compuesta del AS-CNT/NiYe400-O. Finalmente, no hay presencia de picos de difracción

adicionales asociados a  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  en los patrones de difracción de las MPs NiYe, lo que sugiere que el ion Yb se incorpora como dopante en la matriz de NiO, la presencia de ese dopante fue confirmada por las mediciones de EDS.

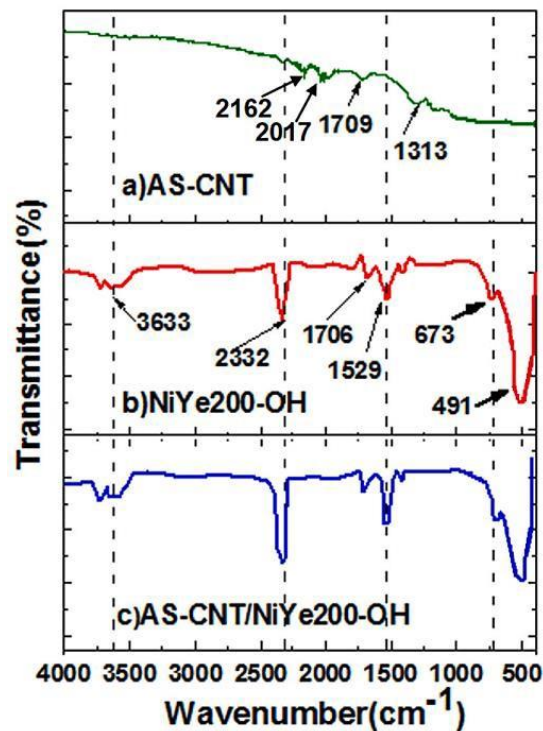


**Figura 12.** Patrones de difracción de rayos X (XRD) para: a) Micropartículas NiYe400-O y b) Sensor AS-CNT/NiYe400-O.

## 5.5 Análisis de la superficie de los sensores

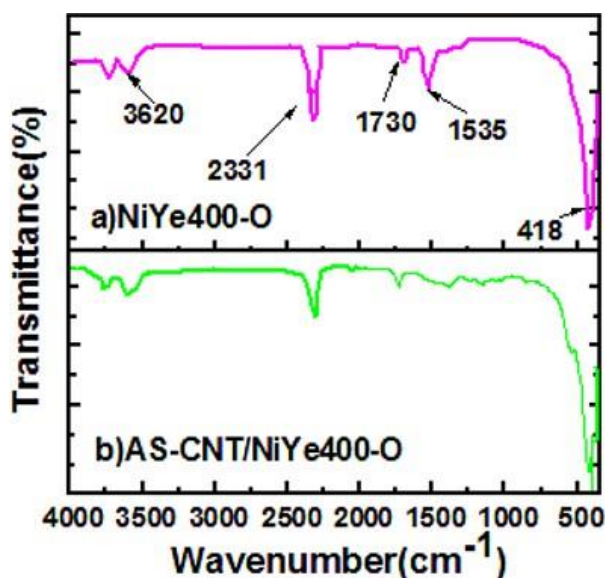
La superficie del composite AS-CNT, las partículas NiYe y los sensores (AS-CNT/NiYe200-OH y AS-CNT/NiYe400-O) fueron analizados mediante la técnica de FTIR para encontrar los grupos funcionales que pueden servir como sitios de adsorción para las moléculas de  $\text{NO}_2$ . La Fig. 13a correspondiente al AS-CNT muestra dos bandas centradas en  $1709$  y  $1313\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuyen a los enlaces C=O y C-O [71], respectivamente. Las bandas ubicadas en  $2017$  y  $2216\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al  $\text{CO}_2$  adsorbido del aire [72]. El espectro FTIR de las partículas NiYe200-OH (ver Fig. 13b) muestra bandas centradas en

3633 y 2332  $\text{cm}^{-1}$ , que se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo con enlaces de hidrógeno (-OH) y a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-O, mientras que la banda centrada en 1706 y 1529  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces C=O y moléculas de agua adsorbidas/grupos hidroxilo [73, 74]. Además, las bandas de vibración a 673 y 491  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a los enlaces Ni-O-H y Ni-O [74, 75]. El espectro FTIR del AS-CNT/NiYe200-OH se muestra en la Fig. 13c, presenta bandas vibratorias atribuidas a las MPs NiYe200-OH, pero no aparecen estas bandas correspondientes a los CNTs. Las débiles bandas de los CNTs seguramente están ocultas por las intensas señales de las MPs NiYe200-OH.



**Figura 13.** Espectros FTIR para: a) Composite AS-CNT, b) Micropartículas NiYe200-OH y c) Sensor AS-CNT/NiYe200-OH.

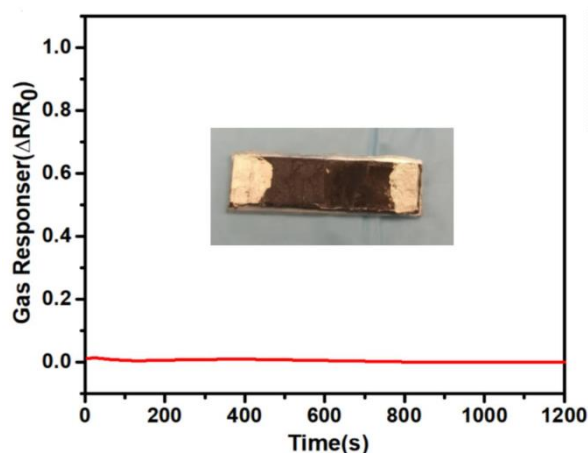
La Fig. 14a muestra el espectro FTIR de las MPs NiYe400-O, es notable que todas las bandas relacionadas con los grupos OH unidos, C-O, C=O, agua adsorbida y Ni-O se observan nuevamente (en comparación con NiYe200-OH en la Fig. 13b), pero la banda vibracional a  $673\text{ cm}^{-1}$  relacionada con Ni-OH ya no se visualiza. Esto significa que el NiYe400-O está formado principalmente por NiO y no por Ni(OH)<sub>2</sub>. Además, el espectro FTIR del composite AS-CNT/NiYe400-O en la Fig. 14b muestra las mismas bandas vibratorias en comparación con el polvo NiYe400-O. Sin embargo, estas bandas son más débiles debido a la presencia de los CNTs, que absorben fuertemente las longitudes de onda infrarrojas, reduciendo el nivel de detección en el equipo FTIR. Finalmente, es importante mencionar que la presencia de grupos OH y enlaces C=O/C-O en la superficie de los sensores AS-CNT/NiYe200-OH y AS-CNT/NiYe400-O es importante, ya que son sitios reactivos para la adsorción de moléculas de NO<sub>2</sub>.



**Figura 14.** Espectros FTIR para: a) Micropartículas NiYe400-O y b) Sensor AS-CNT/NiYe400-O.

## 5.6 Detección del gas NO<sub>2</sub> utilizando sensores flexibles y biodegradables.

Durante las pruebas de detección de gas NO<sub>2</sub>, los sensores se colocaron horizontalmente en posición sin doblar y se introdujeron en la cámara cerrada. En la primera prueba, llevamos a cabo la detección de NO<sub>2</sub> utilizando solo el sensor AS-CNT sin partículas de NiYe. Como resultado, no se observó ninguna respuesta al gas, ver Figura 15. Como consecuencia, solo los nanotubos de carbono (CNT) no son suficientes para la detección de NO<sub>2</sub>.

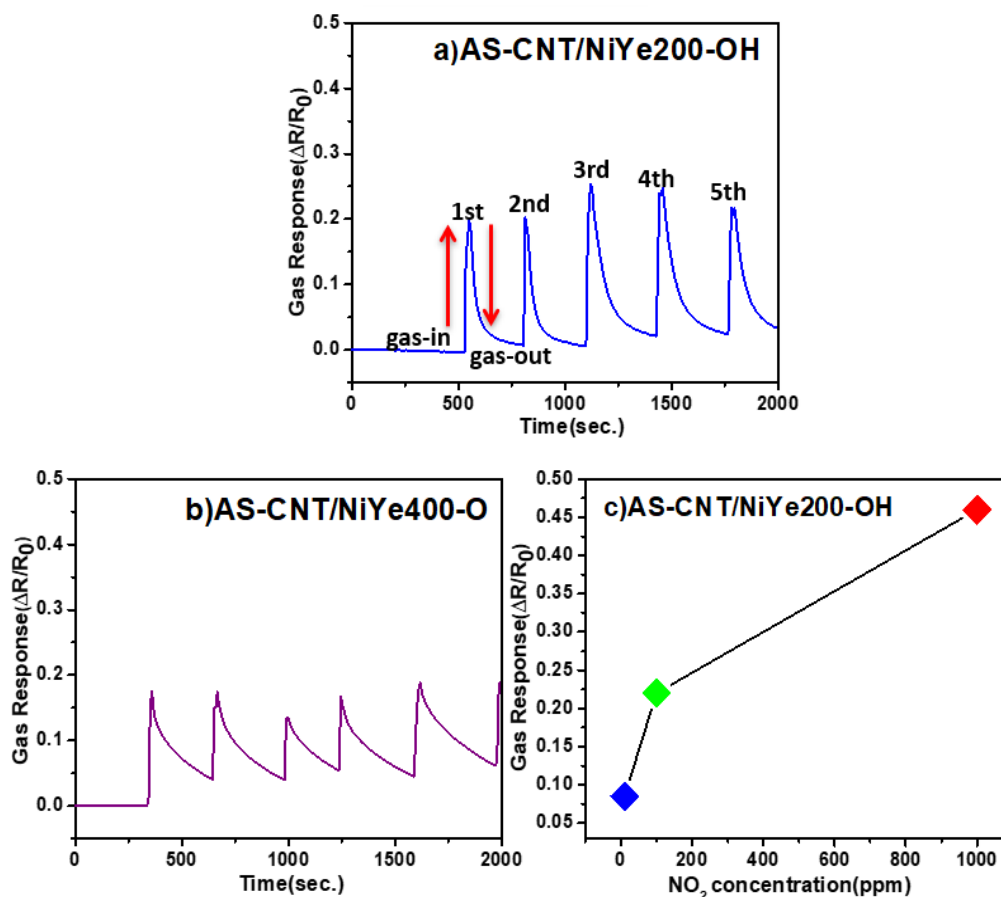


**Figura 15.** Curva de detección de NO<sub>2</sub> para el sensor AS/CNT sin las partículas de NiYe.

La Fig. 16a muestra la curva de respuesta al gas vs. tiempo para el sensor AS-CNT/NiYe200-OH. Durante los primeros 500 segundos, la respuesta al gas fue cero porque el sensor no estuvo expuesto al gas NO<sub>2</sub>. Posteriormente, el sensor se expuso al gas NO<sub>2</sub> con una concentración de 100 ppm y la respuesta al gas aumentó rápidamente (consulte la flecha roja para la entrada de gas), alcanzando un pico máximo de respuesta. Inmediatamente, se detuvo el flujo de gas NO<sub>2</sub> y se reemplazó el gas NO<sub>2</sub> en la cámara con aire. En este punto, la respuesta al gas disminuyó lentamente hasta alcanzar un punto de equilibrio (consulte la flecha roja para la salida de gas). Este último proceso se repitió 4 veces más, por lo tanto, la Fig. 16a muestra 5 ciclos de detección. A partir de esta figura, se calcularon los tiempos

promedio de respuesta y recuperación, y se obtuvieron valores de  $\sim 16$  y  $\sim 252$  segundos, respectivamente. En general, la señal de detección es muy reproducible porque la forma y el tamaño de los pulsos son muy similares.

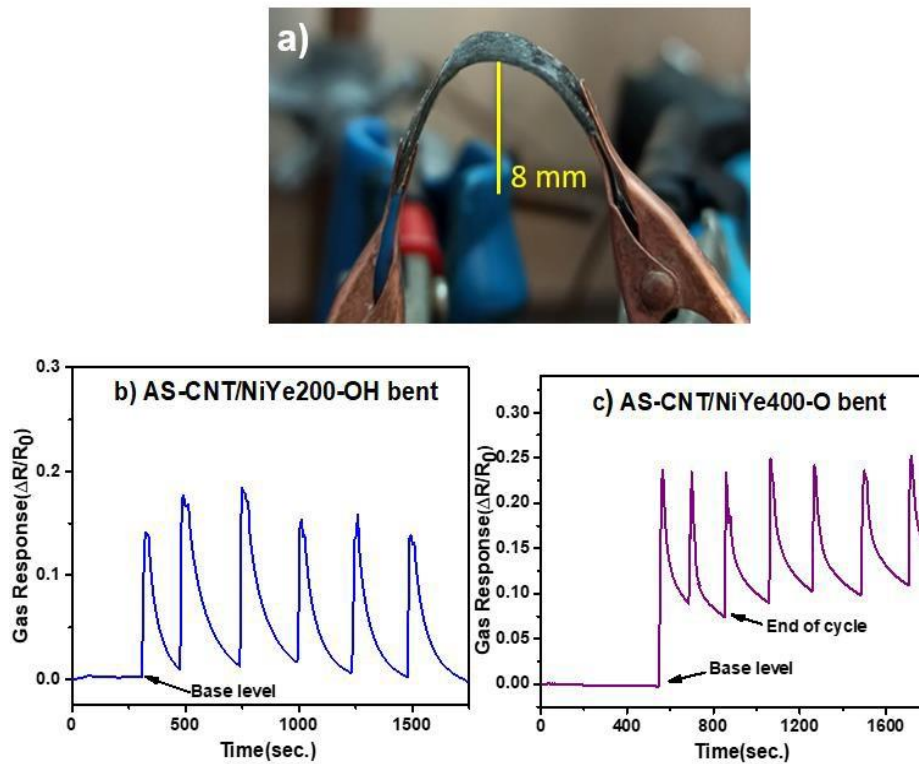
La Fig. 16b muestra los ciclos de detección para el sensor AS-CNT/NiYe400-O. En este caso, los tiempos promedio de respuesta y recuperación fueron  $\sim 19$  y  $\sim 361$  segundos. Esto significa que el uso de NiO (sintetizado a una temperatura más alta de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en lugar de Ni(OH)<sub>2</sub> aumenta drásticamente los tiempos de respuesta y recuperación en  $\approx 18\%$  y  $\approx 43\%$ , respectivamente. Por lo tanto, usar las partículas de NiYe200-OH es mejor para la detección de NO<sub>2</sub>. Para determinar si la respuesta al gas es lineal en función de la concentración de gas NO<sub>2</sub>, detectamos otras concentraciones de NO<sub>2</sub> (1 y 1000 ppm) utilizando el sensor AS-CNT/NiYe200-OH, ya que produjo los tiempos de respuesta/recuperación más bajos. Los resultados de la respuesta al gas se muestran en la Fig. 16c. Como se observa, la respuesta al gas no aumenta linealmente con la concentración de NO<sub>2</sub>. La respuesta al gas para el gas NO<sub>2</sub> a 1000 ppm fue un 110% más alta que la de 100 ppm. La respuesta al gas para una concentración de 1 ppm fue un 63% más baja que la de 100 ppm. Finalmente, cabe mencionar que el tiempo de respuesta para la detección de 1000 ppm fue menor ( $\approx 12$  s) en comparación con el de 100 ppm, y el tiempo de respuesta para 1 ppm fue mayor ( $\approx 26$  s).



**Figura 16.** Curvas de respuesta al gas vs. tiempo para: a) sensor AS-CNT/NiYe200-OH y b) sensor AS-CNT/NiYe400-O. c) muestra la respuesta al gas en función de la concentración de  $NO_2$  (sensor AS-CNT/NiYe200-OH).

También se evaluó el rendimiento de los sensores para la detección de  $NO_2$  en una posición doblada fija. Para estas pruebas, utilizamos una concentración de 100 ppm de  $NO_2$ . En primer lugar, los dispositivos se doblaron con un radio de 8 mm, como se muestra en la Fig. 17a. Después de esto, se realizaron seis ciclos de detección para los sensores AS-CNT/NiYe200-OH y AS-CNT/NiYe400-O, consulte las Figs. 17b y 17c. La forma de la curva de respuesta al gas en función del tiempo para el sensor AS-CNT/NiYe200-OH fue bastante reproducible, ya que 4 de 6 pulsos tenían valores de respuesta al gas similares (compare la altura de los

pulsos en la Fig. 17b). De hecho, el nivel base de la respuesta al gas (el valor de 0) casi se recuperó después de cada ciclo de detección. En cambio, los pulsos de respuesta al gas no se recuperaron completamente después de cada ciclo de detección por el sensor AS-CNT/NiYe400-O, compare el final del ciclo de detección y el nivel base en la Fig. 17c. Sin embargo, los valores de la respuesta al gas producidos por el sensor AS-CNT/NiYe400-O fueron reproducibles (compare la forma y el tamaño de los ciclos de detección/pulsos).



**Figura 17.** a) Imagen del sensor flexible/biodegradable doblado con un radio de 8 mm. b) y c) son las curvas de respuesta al gas vs. tiempo (en estado doblado) para los sensores AS-CNT/NiYe200-OH y AS-CNT/NiYe400-O, respectivamente.



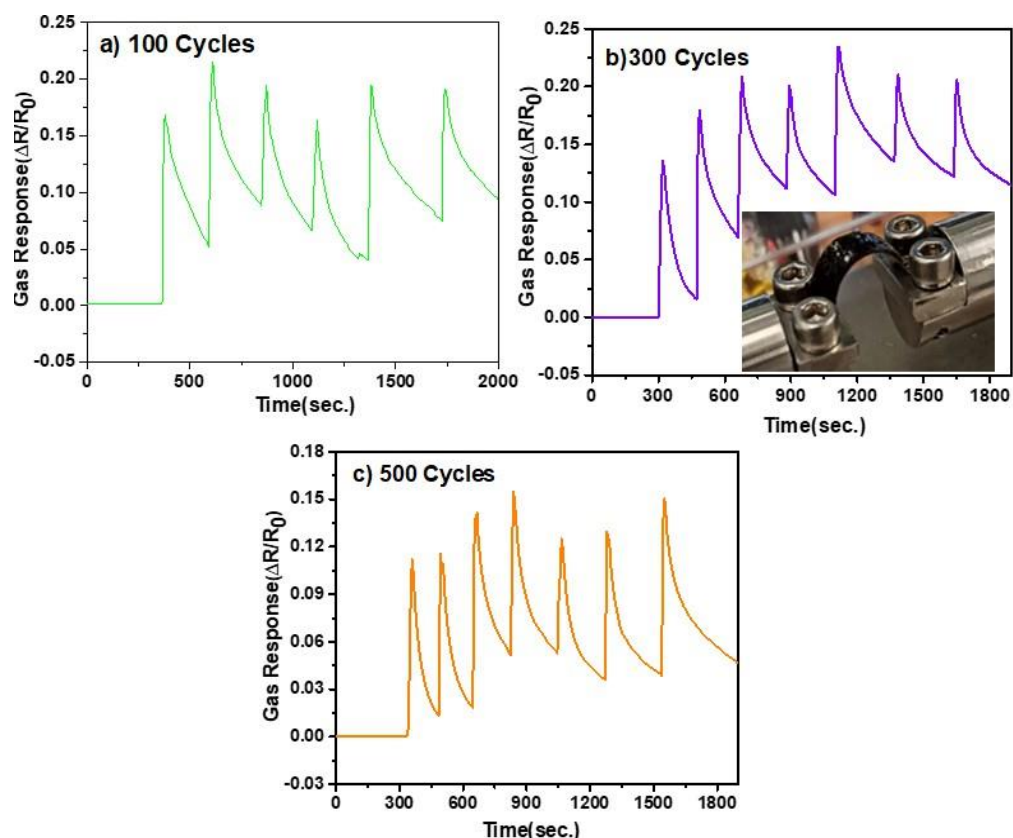
A partir de estas curvas, obtuvimos una respuesta al gas promedio de  $\approx 0.23$  y  $\approx 0.15$  para los sensores AS-CNT/NiYe400-O y AS-CNT/NiYe200-OH, respectivamente. Esto indica que la respuesta al gas del sensor AS-CNT/NiYe400-O en estado doblado es  $\approx 53\%$  mayor. Sorprendentemente, los tiempos de respuesta y recuperación obtenidos por los sensores en estado doblado fueron inferiores que los en estado no doblado. Obtuvimos valores de tiempos de respuesta/recuperación de 10/210 s y 14/246 s para los sensores AS-CNT/NiYe200-OH y AS-CNT/NiYe400-O, respectivamente. Así, los valores de tiempos de respuesta/recuperación disminuyeron en un 37%/16% y un 26%/32% para los sensores AS-CNT/NiYe200-OH y AS-CNT/NiYe400-O, respectivamente, después de ser doblados. Los resultados de los tiempos de respuesta/recuperación para los estados no doblado y doblado se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1. Resumen de tiempos de respuesta/recuperación obtenidos en este trabajo.**

Sensor	Response/recovery Time (s)				
	Flat	Bend	150 cycles	300 cycles	400 cycles
CA-CNT/NiYe200	19 / 254	14 / 210	17 / 244	14 / 212	11 / 214
CA-CNT/NiYe400	19 / 361	10 / 176	-	-	-

El rendimiento del sensor AS-CNT/NiYe200-OH con el tiempo de respuesta más bajo también se probó en función de los ciclos de flexión. Las Figs. 18a-18c muestran las curvas de detección de NO<sub>2</sub> registradas después de los ciclos de flexión de 100 a 500, y la inserción en la Fig. 18b muestra una imagen del sensor colocado en la máquina de flexión. En todos los casos, el pulso de detección de gas no recuperó el nivel base al final del tiempo de recuperación. Además, la altura del pulso de detección, es decir, el valor de la respuesta al

gas, experimentó variaciones significativas durante los ciclos de detección en las Figs. 18a-18c. Estas variaciones fueron causadas por la deformación de la red de CNT/NiYe200-OH (material sensible para la detección de gas) durante los ciclos de flexión, es decir, la flexión mecánica cambió el arreglo de los CNT/NiYe200-OH en la red, lo cual, a su vez, modificó la capacidad de transporte de electrones a través de dicha red, produciendo menores variaciones de resistencia. Por esta razón, la mayoría de los valores de la respuesta al gas (para cualquier ciclo de detección de las Figs. 18a-18c) estuvieron por debajo de 0.23, que es el valor promedio de respuesta al gas antes de los ciclos de flexión. La Tabla 1 presenta un resumen de los tiempos promedio de respuesta/recuperación calculados a partir de las Figs. 18a-18c. Como se observa, el tiempo de respuesta disminuyó de 12 a 9 segundos y el tiempo de recuperación de 244 a 196 segundos a medida que aumentaron los ciclos de flexión de 100 a 500. En comparación con los tiempos de respuesta y recuperación encontrados para el sensor en estado no doblado, determinamos que los tiempos de respuesta obtenidos después de los ciclos de flexión son menores en 4-7 segundos y los tiempos de recuperación se reducen en 8-56 segundos. Esto significa que doblar los dispositivos es beneficioso para la detección de  $\text{NO}_2$ . Asociamos la mejora de la detección de gas al hecho de que los ciclos de flexión producen deformación de las fibras de CNT y probablemente estas estén más relajadas/abiertas, permitiendo al mismo tiempo un mejor flujo de gas a través de ellas, es decir, dentro de la red de CNT/NiYe200-OH. Por lo tanto, más sitios de absorción estarían disponibles para la adsorción de las moléculas de  $\text{NO}_2$ .



**Figura 18.** Curvas de respuesta al gas vs. tiempo para el sensor AS-CNT/NiYe200-OH sometido a: a) 100, b) 300 y c) 500 ciclos de flexión. La inserción en b muestra una imagen del sensor AS-CNT/NiYe200-OH en la máquina para los ciclos de flexión.

Los valores más bajos de los tiempos de respuesta/recuperación de los sensores AS-CNT/NiYe200-OH y AS-CNT/NiYe400-O, así como sus características físicas, se compararon con los de otros sensores flexibles informados previamente en la literatura. La Tabla 2 presenta un resumen de los tiempos de respuesta/recuperación y las concentraciones de gas para algunos sensores flexibles de NO<sub>2</sub> fabricados con diferentes combinaciones de CNT, polímeros flexibles (PI, PET, LCP, Nailon, etc.) y materiales de óxido. Según la Tabla 2, el tiempo de recuperación (16 s) de nuestro mejor sensor AS-CNT/NiYe200-OH (en estado no doblado) es menor que los de los sistemas GSV-WO<sub>3-δ</sub>/PI, RGO/nylon-6,

SnS<sub>2</sub>/RGO/LCP y Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/ZnO, pero el tiempo de recuperación (252 s) es mayor (excepto del sistema RGO/nylon-6). Además, los valores de los tiempos de respuesta/recuperación de los sensores estudiados en este trabajo son inferiores en comparación con otros tiempos para sensores fabricados con compuestos de CNT, como (ver Tabla 2): MWCNTs-WO<sub>3</sub>/PET, CNTs/PC/SiO<sub>2</sub>/Si y SWCNT/PTFE, que tenían tiempos de respuesta/recuperación de 60–600/600–1720 s. En general, es notable que todos los sensores flexibles (excepto el sensor hecho de GSV-WO<sub>3-δ</sub>/PI) funcionaron a temperatura ambiente, lo cual es una de las principales ventajas sobre los sensores cerámicos rígidos anteriores que necesitaban temperaturas de operación en el rango de 100–300 °C. Otra ventaja de nuestro sensor flexible y biodegradable es el hecho de que pueden detectar NO<sub>2</sub> en un amplio rango de concentraciones, desde 1 hasta 1000 ppm, lo cual no es posible con los sensores basados en CNT anteriores, ya que están limitados en el rango de 0.5–5 ppm, es decir, detectan solo bajas concentraciones de NO<sub>2</sub>.

Debemos destacar que los informes sobre sensores biodegradables y flexibles para la detección de NO<sub>2</sub> son muy escasos; solo pudimos encontrar un trabajo sobre un sensor biodegradable de NO<sub>2</sub> fabricado con una nanomembrana de silicio [76], que presentó un tiempo de respuesta/recuperación de 30/60 s para una concentración de NO<sub>2</sub> de 5 ppm (ver la primera fila en la Tabla 2). Si comparamos los resultados de ese trabajo anterior con los nuestros, encontramos que los sensores biodegradables hechos con materiales como CNTs, NiO o Ni(OH)<sub>2</sub> tenían tiempos de respuesta más cortos de 16–19 s, pero tiempos de recuperación más largos de 252–361 s, respectivamente. Una ventaja principal de nuestros sensores es el hecho de que ≈ 93% de su masa total es biodegradable (esto incluye la masa de los electrodos de pintura de plata, CNTs, NiO o Ni(OH)<sub>2</sub> y el sustrato de celulosa de

algas). Esta última característica facilita su eliminación en el medio ambiente y evita la contaminación por plásticos, que ocurre con los sensores flexibles anteriores hechos de polímeros plásticos como PET, PI y PTFE. Finalmente, cabe mencionar que el consumo de energía de los sensores estaba en el rango de 200–300  $\mu\text{W}$ , lo que los hace adecuados para aplicaciones portátiles o vestibles.

**Tabla 2.** Parámetros de rendimiento y características de sensores de NO<sub>2</sub> anteriores reportados en la literatura.

<b>Active materials /Substrate</b>	<b>Response / Recovery times</b>	<b>Range of detection</b>	<b>Operating temperature °C</b>	<b>Type of Device</b>	<b>Ref.</b>
Silicon nanomembrane	~30 /~60 s	5 ppm	RT	Flexible/ Biodegradable	[76]
Cellulose nanocrystals/iron oxide	~50/ ~30s	2- 200 ppm	30-70	Flexible/ Renewable	[77]
RGO/nylon-6	1/1 h	1-8 ppm	RT	Flexible/ NonBiodegradab le	[78]
SnS <sub>2</sub> /RGO/LCP	153 / 76 s	0-8 ppm	RT	Flexible/ NonBiodegradab le	[79]
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /ZnO	34 / 103 s	100 ppm	RT	Flexible/ NonBiodegradab le	[80]

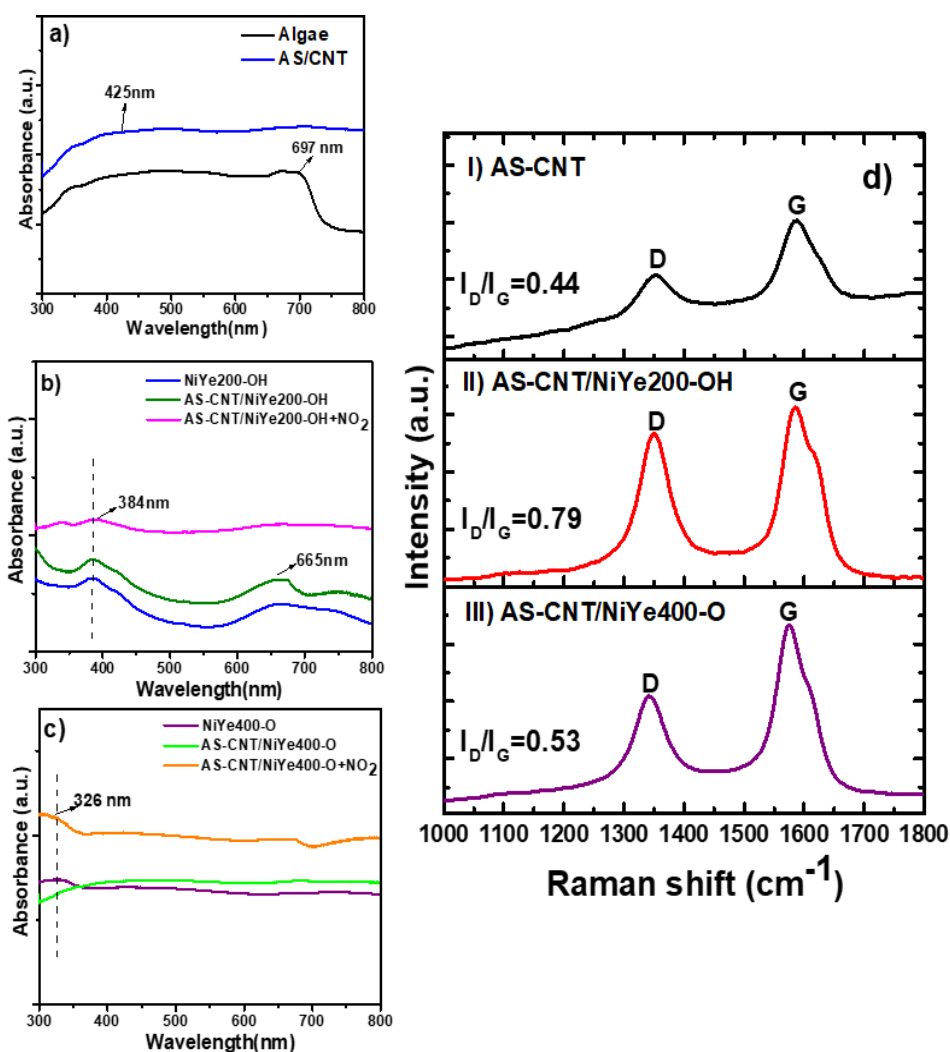
SWCNTs/PET	8/8 s	0.5 ppm	RT	Flexible/ NonBiodegradab le	[81]
CNTs/PC/SiO <sub>2</sub> /S i	60 / 600 s	0.5 ppm	RT	Flexible/ NonBiodegradab le	[82]
MWCNTs- WO <sub>3</sub> /PET	600 / 1620s	5 ppm	RT	Flexible/ NonBiodegradab le	[83]
SWCNT/PTFE	~240 / 780s	0.75 ppm	RT	Flexible/ NonBiodegradab le	[84]
Yb:NiYe/Algae- Cellulose	16 / 252 s (200°) 19 / 361 s (400°)	10-1000 ppm	RT	Flexible/ Biodegradable	Este trabajo

## 5.7 Mecanismos para la detección de gas NO<sub>2</sub> mediante sensores flexibles y biodegradables.

Para identificar el tipo de sitios de adsorción responsables de la detección del gas NO<sub>2</sub>, realizamos mediciones de absorbancia en los sensores. La Fig. 19a muestra la curva de absorbancia del sustrato de algas (ver curva negra) que se extiende desde 300 hasta 750 nm, y también se observa un hombro centrado en 607 nm. Este espectro concuerda con informes anteriores sobre la absorbancia de la celulosa [85]. Además, los CNT soportados en el sustrato de algas absorben completamente en la región visible de 400–800 nm, ver curva azul. La Fig. 19b muestra el espectro de absorbancia de los polvos de NiYe200-OH; muestra dos bandas centradas en 384 y 665 nm y se extiende en la región UV–VIS desde 300 hasta 800 nm. Esta curva es similar a la ya informada por Martínez-Sánchez et al. [86] para Ni(OH)<sub>2</sub>. Este último informe indica que los hombros están relacionados con las transiciones d-d de Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>3+</sup>. La curva verde en la Fig. 19b corresponde al sensor AS-CNT/NiYe200-OH sin exposición al gas NO<sub>2</sub>, presenta una mayor intensidad de absorbancia. Este aumento en la absorbancia se asocia a un mayor contenido de defectos de vacantes de oxígeno, que de hecho son beneficiosos, ya que son sitios reactivos para la adsorción de gas [87]. El aumento de la intensidad de absorbancia y su mayor extensión en la región visible se ha observado en SnO<sub>2</sub> defectuoso [88]. Cuando el sensor AS-CNT/NiYe200-OH está expuesto a NO<sub>2</sub> (ver curva rosa), la intensidad de absorbancia aumenta aún más. Esto indica una mayor presencia de defectos de vacantes de oxígeno en el sensor AS-CNT/NiYe200-OH después de su exposición al gas NO<sub>2</sub>. El gas NO<sub>2</sub> se considera un agente oxidante, por lo tanto, debería cambiar el estado de valencia de Ni<sup>2+</sup> a



$\text{Ni}^{3+}$  después de su adsorción en el sensor [89]. También se registraron espectros de absorbancia para el sensor fabricado con los polvos NiYe400-O, ver Fig. 19c, su espectro de absorbancia (curva morada) muestra una alta absorción en todo el rango visible, lo cual es esperado porque el NiYe400-O (NiO) es un polvo negro y concuerda con los resultados en la literatura [90]. El espectro de absorbancia del sensor AS-CNT/NiYe400-O fue más fuerte cuando se expuso al gas  $\text{NO}_2$ , comparar curvas verde y naranja en la Fig. 19c. Esto significa que se formaron defectos de vacantes de oxígeno en el sensor AS-CNT/NiYe400-O después de la exposición al gas. Por lo tanto, este sensor también tenía sitios activos para la adsorción de moléculas de  $\text{NO}_2$ .

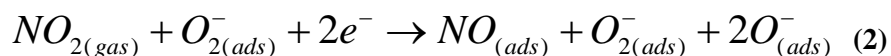
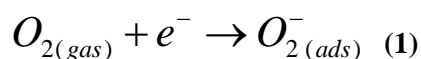


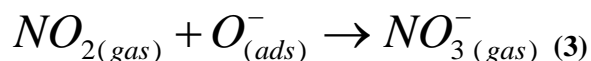
**Figura 19.** Espectros de absorbancia para: a) Algas y compuesto AS-CNT, b) MPs de NiYe200-OH, sensor AS-CNT/NiYe200-OH y sensor expuesto a NO<sub>2</sub> (AS-CNT/NiYe200-OH+NO<sub>2</sub>), c) MPs de NiYe400-O, sensor AS-CNT/NiYe400-O y sensor expuesto a NO<sub>2</sub> (AS-CNT/NiYe400-O+NO<sub>2</sub>). d) Espectros de Raman para (I) compuesto AS-CNT, (II) sensor AS-CNT/NiYe200-OH y (III) sensor AS-CNT/NiYe400-O.

También se realizaron mediciones Raman para confirmar la presencia de defectos en los sensores AS-CNT/NiYe200-OH y AS-CNT/NiYe400-O. Según la literatura, la banda G alrededor de 1580–1590 cm<sup>-1</sup> está relacionada con el modo vibracional E2 g de los átomos

de carbono sp<sup>2</sup>, mientras que el pico de la banda D alrededor de 1340–1350 cm<sup>-1</sup> corresponde a los defectos en el plano basal y al grado de desorden en la estructura [91, 92]. Por lo tanto, un valor más alto de la relación ID/IG a partir de las bandas D y G en el espectro Raman podría estar asociado a un mayor contenido de defectos en la estructura cristalina [93]. La Fig. 19d muestra los espectros Raman de los compuestos AS-CNT, AS-CNT/NiYe200-OH y AS-CNT/NiYe400-O, y sus relaciones ID/IG, que disminuyeron en el orden AS-CNT/NiYe200-OH (0.79) > AS-CNT/NiYe400-O (0.53) > As-CNT (0.44). Por lo tanto, los compuestos que contienen los polvos de NiYe tienen más defectos que el sustrato de algas + CNTs. Además, el sensor AS-CNT/NiYe200-OH contiene más defectos que el sensor AS-CNT/NiYe400-OH, por lo tanto, tiene más sitios activos para la adsorción, lo que a su vez permitió una detección de gas más rápida (comparar los tiempos de respuesta de ambos sensores en estado no doblado en la Tabla 1).

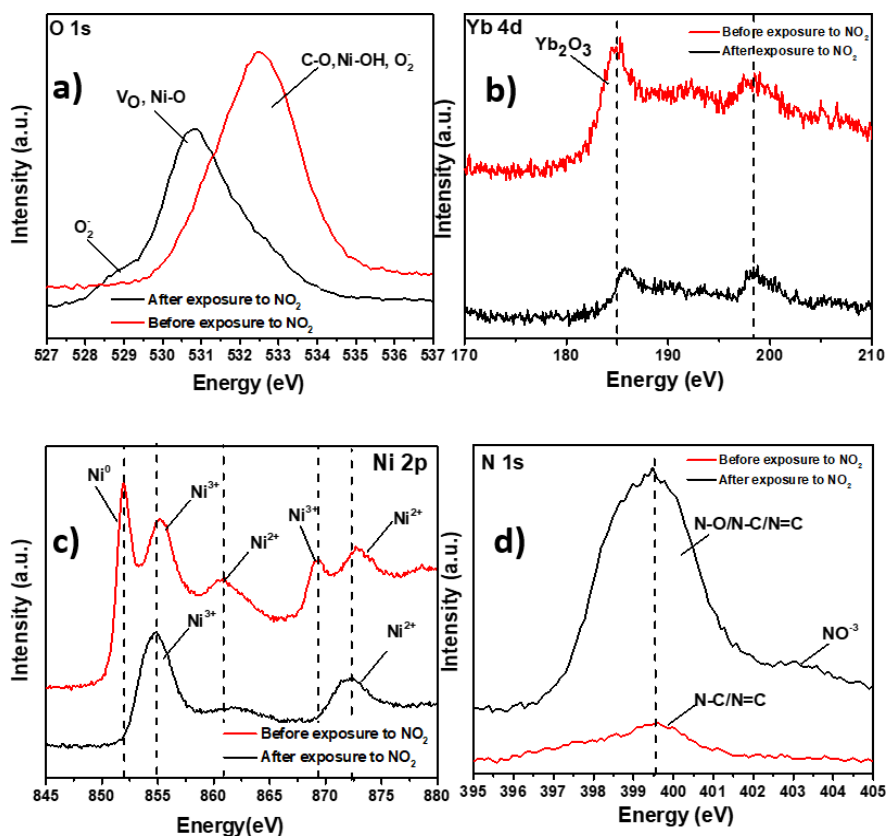
Considerando que tenemos defectos de vacantes de oxígeno en la superficie del sensor (antes de la exposición al gas), proponemos los siguientes mecanismos para la detección del gas: la Ecuación (1) representa la reacción de las moléculas de oxígeno en el aire ambiente con los electrones disponibles en los sensores, y esto produce O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Esta última especie reacciona con el NO<sub>2</sub> durante el proceso de detección y crea especies NO, O<sub>2</sub><sup>-</sup> y O<sup>-</sup>, ver la Ecuación (2). Posteriormente, el NO<sub>2</sub> puede reaccionar con el O<sup>-</sup> para formar el NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ver la Ecuación (3) [85, 94, 95].





Para respaldar el mecanismo de detección propuesto anteriormente, realizamos mediciones de XPS en la superficie del mejor sensor AS-CNT/NiYe200-OH. El espectro de XPS (orbital O1s) del sensor AS-CNT/NiYe200-OH antes de su uso para la detección de NO<sub>2</sub> se muestra en la Fig. 20a (ver curva roja). Se observa una banda ancha centrada en 532.5 eV, que corresponde a los enlaces Ni-OH, C-O y OH [96-98]. Después de exponer el sensor a NO<sub>2</sub>, la banda principal se desplaza a 530.8 eV, que corresponde a los defectos de vacantes de oxígeno, enlaces Ni-O y O<sub>2</sub><sup>-</sup> [98-100]. Por otro lado, el espectro de XPS (orbital Yb 4d) del sensor AS-CNT/NiYe200-OH (antes de su uso para la detección de NO<sub>2</sub>) en la Fig. 20b muestra una banda principal centrada en 185 eV, que corresponde al enlace Yb-O [101]. Después de la exposición del sensor AS-CNT/NiYe200-OH a NO<sub>2</sub>, la banda mostró un ligero desplazamiento hacia la derecha y ahora se encuentra en 186 eV. Esto podría asociarse a la formación del enlace Yb-O-N. La Fig. 20c muestra el espectro de XPS para el orbital Ni 2p antes de la exposición al gas NO<sub>2</sub> (ver curva roja), muestra bandas centradas en 852, 860.8 y 869.3 eV, que se atribuyen a Ni<sup>0</sup> metálico, Ni<sup>2+</sup> y Ni<sup>3+</sup> [102,103]. Después de analizar el sensor expuesto al gas NO<sub>2</sub> para el mismo orbital Ni 2p, ahora observamos dos bandas principales centradas en 858.8 y 872.2 eV, que se atribuyen a Ni<sup>3+</sup> y Ni<sup>2+</sup> [104, 105] (ver la curva negra), respectivamente. Así, la desaparición de las bandas relacionadas con Ni<sup>0</sup> a 852 eV y con Ni<sup>2+</sup> a 860.8, así como el aumento de la intensidad de la banda para Ni<sup>3+</sup> a 858.8, indica la oxidación del níquel y la presencia de las moléculas de NO<sub>2</sub> en el sensor. La oxidación de Ni se espera porque el NO<sub>2</sub> es un gas oxidante. El espectro del orbital N 1s en la Fig. 20d (ver curva roja) muestra una banda débil a 399.7 eV antes de la exposición al gas,

que se atribuye a los enlaces N-C y N=C [106]. Después del proceso de oxidación con gas  $\text{NO}_2$  (ver curva negra), la intensidad de la banda a 399.7 eV aumenta drásticamente y es mucho más ancha porque ahora incluye los enlaces N-O, N-C y N=C. Además, el pequeño hombro a 403.1 eV indica la presencia de  $\text{NO}_3^-$  [107], que resultó de la reacción del  $\text{NO}_2$  en la superficie del sensor según la Ecuación (3) anterior. En general, los espectros de XPS demostraron la presencia de sitios activos para la adsorción de gas, como las vacantes de oxígeno. Además, el cambio del estado de oxidación de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{3+}$ , así como la presencia de enlaces N-O, N-O=C y especies  $\text{NO}_3^-$ , indicaron que el  $\text{NO}_2$  fue adsorbido en la superficie de los polvos de NiYe después de la exposición al gas.



**Figura 20.** Espectros XPS para el sensor CA-CNT/NiYe200 antes y después de la detección de gas  $\text{NO}_2$ : a) O 1s, b) Yb 4d, c) Ni 2p y d) Orbitales N 1s.

## 5.8 Conclusiones para el primer sensor de NO<sub>x</sub>

Informamos sobre un método sencillo para la fabricación de sensores flexibles y biodegradables hechos de láminas de algas, nanotubos de carbono (CNTs) y óxidos/hidróxidos de níquel. Estos sensores son capaces de detectar gas NO<sub>2</sub> a concentraciones de 1, 100 y 1000 ppm. Los tiempos promedio de respuesta/recuperación (para 100 ppm) fueron de 16/252 s y 19/361 s para los sensores AS-CNT/NiYe200-OH y AS-CNT/NiYe400-O (en estado no doblado). Curiosamente, se obtuvieron tiempos de respuesta/recuperación más bajos (9/196 s) en el sensor AS-CNT/NiYe200-OH después de 500 ciclos de flexión. En general, los sensores hechos con NiYe200-OH (Ni(OH)<sub>2</sub>:Yb) tuvieron tiempos de respuesta/recuperación más bajos que aquellos hechos con NiYe400-O (NiO:Yb).

Por otro lado, el análisis mediante absorbancia, Raman y XPS demostró la presencia de vacantes de oxígeno en los sensores, que actuaron como sitios reactivos para la adsorción de moléculas de gas. Particularmente, los espectros de XPS demostraron la oxidación del níquel de Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>3+</sup> y de Ni<sup>0</sup> a Ni<sup>2+</sup>, así como la presencia de especies NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, lo que confirmó que el NO<sub>2</sub> era un agente oxidante y, por lo tanto, se observó un aumento de la resistencia del sensor durante la detección de gas.

En resumen, las principales ventajas de los sensores fueron: (i) son altamente flexibles y la mayor parte de su masa (~92%) es biodegradable, (ii) pueden detectar el NO<sub>2</sub> incluso en presencia o después de deformaciones mecánicas, (iii) operan a temperatura ambiente, (iv) se recuperan naturalmente antes del siguiente ciclo de detección, por lo que no es necesario la irradiación UV o el calentamiento para la desorción de las moléculas de gas antes del

siguiente ciclo de detección, (v) su consumo de energía es muy bajo (200–300  $\mu\text{W}$ ) y (vi) los sensores pueden detectar el gas  $\text{NO}_2$  a bajas concentraciones (1 y 10 ppm) y a concentraciones altas (1000 ppm), lo cual no era posible con sensores flexibles anteriores que solo detectaban en el rango de baja concentración. Además, la propiedad de biodegradabilidad de los sensores informados en este trabajo permite su fácil eliminación después de su vida útil, evitando de esta manera la contaminación del medio ambiente por plásticos. Por lo tanto, los resultados de este trabajo demuestran que los sensores flexibles podrían utilizarse para aplicaciones portátiles/vestibles y ser ecológicos al mismo tiempo.

## **Capítulo 6. Desarrollo de sensor flexible para detección de gas**

### **NO<sub>x</sub> a partir de un sustrato polimérico estirable.**

En este capítulo se detalla el desempeño de sensores estirables diseñados para la detección de NO<sub>2</sub>. Estos sensores fueron fabricados depositando compositos de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs)/CeO<sub>2</sub> sobre goma de silicona. Las pruebas de detección se llevaron a cabo bajo diferentes niveles de estiramiento, revelando que el mejor rendimiento se logró a una deformación del 100%. Este sensor estirado al 100% mostró una respuesta de detección aproximadamente 3.25 veces más rápida que el sensor no estirado. La mejora se atribuye al aumento de los defectos como vacancia de oxígeno en la superficie del sensor puesto bajo tensión, confirmado por diversas mediciones. Además, se exploró la aplicación de estos compositos en sensores flexibles y biodegradables, destacando tiempos de respuesta/recuperación aún más bajos en comparación con los sensores estirables, junto con un bajo consumo de energía.

#### **6.1 Síntesis de nanopartículas de CeO<sub>2</sub>**

Las nanopartículas de óxido de cerio se prepararon mediante un método hidrotermal asistido por microondas. En un procedimiento típico, se preparó una solución acuosa mezclando 0.05 moles de nitrato de cerio y 0.03 moles de NaOH en 80 mL de agua destilada. Después de esto, la solución se transfirió a una autoclave de teflón y la mezcla se agitó magnéticamente durante 30 minutos a 70 °C. La autoclave que contenía la solución se colocó dentro de un reactor de microondas (Modelo Eyela MWO-1000, marca Wave Magic) y se calentó mediante irradiación de microondas a 150 °C (la potencia de irradiación de microondas fue de 200 W) durante 30 minutos. Posteriormente, se formó un precipitado amarillo y se recolectó mediante filtración al



vacío y una membrana de polipropileno con un tamaño de poro de 0.2  $\mu\text{m}$ . A continuación, el polvo amarillo se lavó varias veces con etanol y agua desionizada. Por último, el polvo se secó a 80 °C durante 24 horas.

## **6.2 Fabricación de los sensores estirables basados en CNT con nanorods de $\text{CeO}_2$**

Los sensores de CNT estirables se construyeron utilizando la siguiente metodología: primero, se cortó un trozo de silicona de goma estirable (SSR) en pequeños fragmentos de 20 mm (longitud) x 8 mm (ancho) x 2 mm (espesor) y se limpió con etanol, alcohol isopropílico y agua mediante ultrasonido. Posteriormente, se extrajeron láminas de CNT de un bosque de nanotubos crecido en un sustrato de silicio (el bosque se fabricó mediante un método de deposición química (CVD) [108]), y se transfirieron manualmente 10 capas de láminas de CNT sobre la SSR.

A continuación, se preparó una pasta hecha con polvo de  $\text{CeO}_2$ , polimetil metacrilato (PMMA) y acetona utilizando una relación de peso de 0.7:0.1:1 para estos componentes. Inmediatamente, la pasta se depositó sobre las láminas de CNT utilizando el método de la cuchilla de médico y se secó a 70 °C durante 30 min. Después, dos bordes de las láminas de CNT ya depositadas en el sustrato SSR fueron cubiertos con pintura plateada, y esos puntos de contacto sirvieron como electrodos positivo y negativo para el sensor y se conectaron al montaje para la detección de gas. Se fabricaron varios sensores en este trabajo, el sensor hecho solo con CNT se llamó sensor de CNT, mientras que el dispositivo hecho con CNT y nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  se llamó sensor CNT-Ce. Se fabricó un tercer sensor, pero se empleó un sustrato de gel biodegradable en lugar del SSR como soporte. Este último sensor se llamó

CNT-Ce-Bio. El contenido de  $\text{CeO}_2$  en los sensores se varió para producir la señal de detección más alta. Después de esto, encontramos que la relación de peso óptima entre el caucho de silicona + CNT y el  $\text{CeO}_2$  era  $\approx 88/12$ . Finalmente, se midió el peso de los CNT y  $\text{CeO}_2$  depositados en los sensores utilizando una balanza analítica. A partir de esto, determinamos que la relación de peso entre los CNT y el  $\text{CeO}_2$  (CNT/ $\text{CeO}_2$ ) era de 1/90.

### **6.3 Procedimiento experimental para la detección de $\text{NO}_2$**

El rendimiento de los sensores CNT, CNT-Ce y CNT-Ce-Bio para la detección de  $\text{NO}_2$  se evaluó utilizando un equipo galvanostato/potenciostato (marca Wavenow) y una configuración de dos electrodos. Antes de la detección de  $\text{NO}_2$ , los sensores se colocaron en una cámara cerrada con aire ambiente y se aplicó un pequeño voltaje (0.2 V) a los sensores. Después de esto, se esperó hasta que se observara una resistencia eléctrica constante y estable en la gráfica de resistencia vs. tiempo. A continuación, se introdujo gas  $\text{NO}_2$  con una concentración conocida (1, 100 o 1000 ppm) en la cámara y se desplazó el aire en su interior. En consecuencia, el sensor estuvo expuesto al gas  $\text{NO}_2$  durante varios segundos y se observó un aumento de la resistencia del sensor, lo que corresponde a una señal de detección del sensor. En este punto, la cámara se llenó rápidamente de aire y se detuvo la exposición del sensor al gas  $\text{NO}_2$ . Como resultado, la resistencia disminuye lentamente en función del tiempo. El mismo procedimiento se repitió varias veces para observar hasta 5 ciclos de detección para cada sensor.

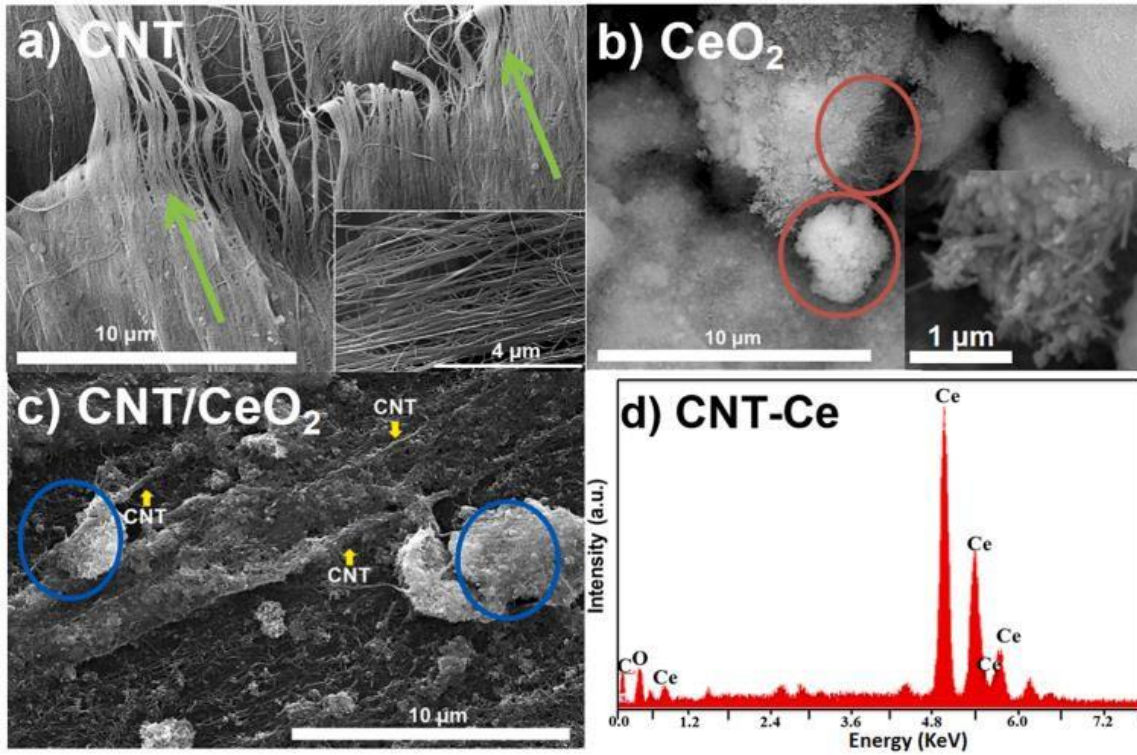
El tiempo de respuesta en esta investigación es el tiempo necesario para alcanzar el valor máximo de la resistencia pico para el sensor durante la exposición al  $\text{NO}_2$ , mientras que el tiempo de recuperación se considera como el tiempo necesario para reducir la resistencia del

sensor en al menos el 90% del valor pico (este tiempo comienza después de detener la exposición al gas y es el tiempo mínimo necesario para garantizar que el sensor responderá nuevamente al estímulo del gas). Deberíamos mencionar que los sensores estirables se estiraron al 0%, 50% y 100% de deformación antes de su uso para la detección de gas NO<sub>2</sub>. El sensor CNT-Ce-Bio solo era flexible, por lo tanto, no se estiró antes de su uso para la detección de NO<sub>2</sub> (100 ppm). Todas las pruebas de detección se realizaron a una temperatura ambiente (RT) de 27 °C y una humedad relativa (RH) del 65% y 25%. Finalmente, cabe destacar que todas las gráficas experimentales informadas en esta investigación para la detección de gas se obtuvieron promediando 7 curvas de detección para cada experimento de detección de NO<sub>2</sub>. Los tiempos de respuesta/recuperación se obtuvieron promediando 35 valores de tiempos de respuesta/recuperación de las curvas de detección representativas.

#### **6.4 Características morfológicas y estructurales de los sensores**

Las capas/láminas de CNT depositadas en el sustrato de goma de silicona (ver Fig. 21a) son "cables conductores" interconectados que están dispuestos/ordenados en la dirección indicada por las flechas verdes. El recuadro en la Fig. 21a muestra una vista ampliada de la red de CNT entrelazados, que se asemeja a fibras de carbono. El grosor de las fibras de CNT varía de 300 a 400 nm y el espacio entre ellas está en el rango de 500 a 1000 nm, lo que permite la difusión de gas a través de las fibras. De hecho, los CNT empleados en este trabajo son de paredes múltiples (3-5 capas), como se demostró en una publicación anterior [108]. La Fig. 21b muestra la morfología de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub>. Encontramos una mezcla de nanovarillas y nanopartículas coalescentes porosas con formas irregulares, que forman

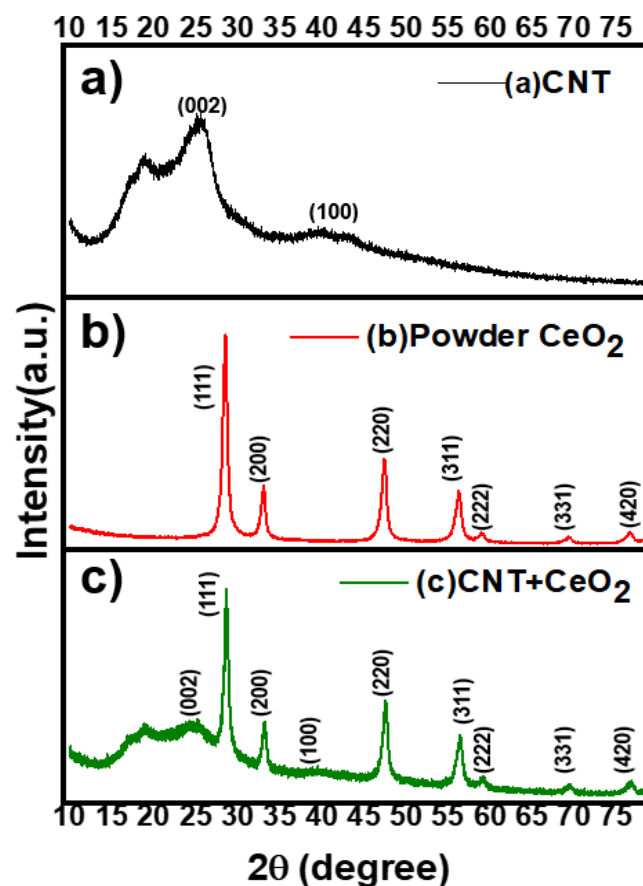
conglomerados (ver círculos rojos). La inserción (imagen SEM) en la Fig. 21b muestra una vista de las nanovarillas de CeO<sub>2</sub> conglomeradas a mayor aumento, pero las nanovarillas de CeO<sub>2</sub> más pequeñas no se pueden observar. A partir de aquí, calculamos una longitud promedio de  $92.8 \pm 1$  nm para las nanovarillas de CeO<sub>2</sub> y el diámetro promedio de las nanovarillas fue de  $9.3 \pm 1$  nm. Cuando las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> se depositan en la superficie de los CNT para formar el compuesto CNT/CeO<sub>2</sub> (ver Fig. 21c), cubren casi toda la superficie de las láminas de CNT y se observan algunos conglomerados enormes de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> (ver círculos azules). Las flechas amarillas indican algunas fibras de CNT gruesas completamente recubiertas por las nanopartículas de CeO<sub>2</sub>. Por otro lado, el tamaño de poro también es importante para la detección de gas porque está relacionado con la capacidad del material activo (nanovarillas de CeO<sub>2</sub>) para la adsorción de las moléculas de NO<sub>2</sub>. Finalmente, el espectro EDS del sensor flexible CNT-Ce se muestra en la Fig. 21d. Esto muestra claramente la presencia de carbono, oxígeno y cerio y no se observó presencia de otros contaminantes, lo que indica que nuestro método de fabricación es efectivo para depositar compuestos puros de CNT/CeO<sub>2</sub> en el sustrato de SSR.



**Figure 21.** Imágenes de SEM para: a) CNTs, b) nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  y compuesto CNT/ $\text{CeO}_2$ . d) muestra el espectro EDS para el compuesto CNT/ $\text{CeO}_2$ . Los recuadros en a y b representan una vista de las fibras de CNT y las nanovarillas de  $\text{CeO}_2$  a mayor aumento.

La Fig. 22a ilustra los patrones de XRD de los CNT sin nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ . Hay una banda ancha que se extiende desde  $12.5$  a  $35^\circ$  que contiene dos hombros centrados en  $18.5$  y  $25.2^\circ$ . Esos corresponden a CNT alineados con orientación (002), que son paralelos y orientados [109]. El pequeño hombro alrededor de  $40.1^\circ$  se asocia con la orientación (100) y es característico de los MWCNT [109]. En el caso de las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  (ver Fig. 22b), tienen un patrón de difracción correspondiente a las orientaciones (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420), y esos picos se atribuyen a la estructura cúbica [110, 111]. La Fig. 22c muestra el patrón de XRD del compuesto CNT/ $\text{CeO}_2$ . Este gráfico verde muestra

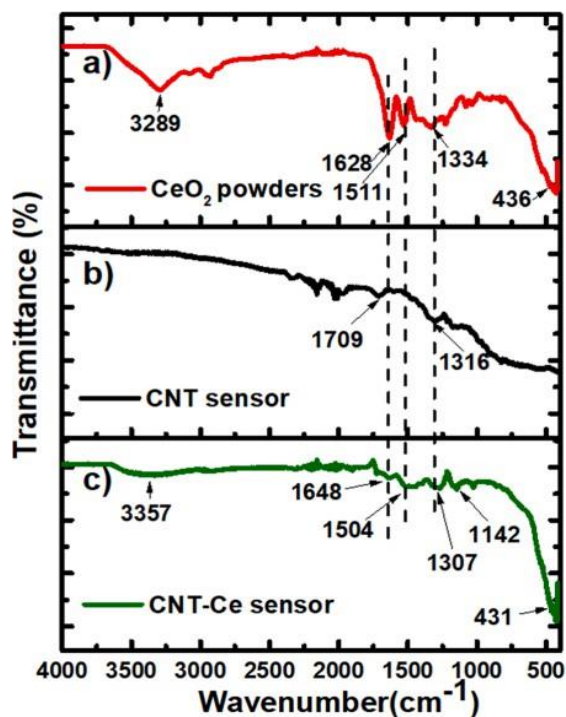
una banda ancha, que se asocia con los CNT alineados. Además, los picos de difracción agudos en la Fig. 22c corresponden a las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  (ver cómo los picos de difracción en el gráfico verde coinciden con los de la gráfica roja). Dado que los picos de difracción correspondientes a los CNT desnudos y a las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  aparecen al mismo tiempo en el patrón de XRD de la Fig. 22c, es posible corroborar la naturaleza compuesta del CNT/ $\text{CeO}_2$ , lo cual es deseable para la detección de  $\text{NO}_2$ .



**Figura 22.** Patrones de XRD para: a) CNT, b) nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  y c) compuesto CNT/ $\text{CeO}_2$ .

## 6.5 Análisis de la superficie de los sensores

La técnica FTIR se empleó para encontrar cualquier grupo funcional en la superficie de los sensores basados en CNT (fabricados con y sin  $\text{CeO}_2$ ) que esté relacionado con la detección de  $\text{NO}_2$ . Todos los espectros FTIR en la Figura 23 corresponden a los sensores antes de su uso para la detección de  $\text{NO}_2$ . El espectro FTIR de los polvos de  $\text{CeO}_2$  presenta una banda ancha ubicada en  $3289\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada con las vibraciones de estiramiento de los grupos OH [112], ver Figura 23a. Los picos vibratorios ubicados en  $1628$  y  $1511\text{ cm}^{-1}$  están asociados a las vibraciones de estiramiento H-O-H y O=C-O [112], respectivamente. Además, los picos centrados en  $1334$  y  $436\text{ cm}^{-1}$  están asociados a las vibraciones de estiramiento C-O y Ce-O [113, 114], respectivamente.



**Figura 23.** Espectros FTIR para: a) nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ , b) sensor de CNT y sensor de CNT-Ce.

En cuanto al espectro FTIR para el sensor de CNT (ver Figura 23b), la banda a  $1709\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento del grupo C=O de los carboxílicos, mientras que la banda a  $1316\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con los enlaces C–O [115]. Finalmente, el espectro FTIR del compuesto CNT/CeO<sub>2</sub> (material sensor en el sensor CNT-Ce) en la Figura 23c ilustra una banda ancha que alcanza los  $3357\text{ cm}^{-1}$ , asignada a las vibraciones de estiramiento de O-H. Además, las bandas vibratorias correspondientes a CeO<sub>2</sub> y los enlaces C=O/C–O se desplazaron ligeramente a  $1648$ ,  $1504$ ,  $1307$  y  $531\text{ cm}^{-1}$  [116]. También detectamos una banda a  $1142\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a los enlaces Ce–OH [114, 117]. Debido a la presencia de grupos OH y enlaces C=O/C–O en el compuesto CNT/CeO<sub>2</sub>, podríamos inferir que contiene grupos carboxílicos, que pueden funcionar como sitios activos/adsorbentes para las moléculas de gas NO<sub>2</sub>.

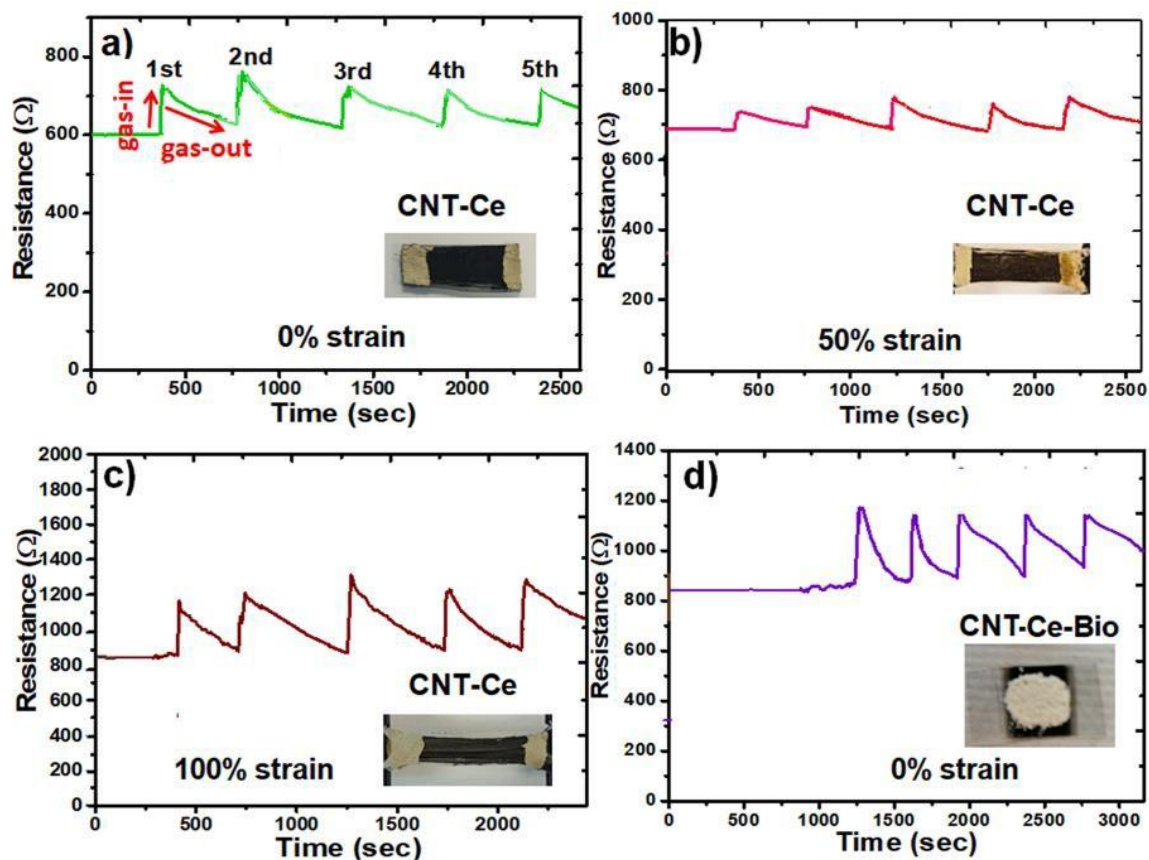
## **6.6 Detección del gas NO<sub>2</sub> utilizando sensores estirables y biodegradables**

Antes de comenzar los experimentos de detección de gas utilizando los sensores estirables decorados con nanopartículas de CeO<sub>2</sub>, realizamos primero experimentos de detección para el gas NO<sub>2</sub> utilizando el sensor de CNT sin nanopartículas de CeO<sub>2</sub>. Como resultado, los dispositivos estirados al 0%, 50% y 100% de deformación no pudieron detectar NO<sub>2</sub> porque no se observó cambio en la resistencia del sensor (línea base). Por lo tanto, los CNT desnudos no son útiles para la detección de NO<sub>2</sub>. Cuando empleamos los sensores CNT-Ce fabricados con nanopartículas de CeO<sub>2</sub> para la detección de 100 ppm de gas NO<sub>2</sub> (las condiciones de detección para todas las siguientes pruebas de detección fueron: temperatura  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$  y HR=65%), pudimos observar una resistencia de línea base de  $\approx 602\ \Omega$  para el sensor estirado



al 0%, ver curva verde en la Fig. 24a. En este punto, el sensor se expone al gas NO<sub>2</sub> y el valor de la resistencia aumenta (ver la flecha roja para gas-in en la Fig. 24a). Después de alcanzar la resistencia máxima (pico para el 1er ciclo), se detuvo el flujo de gas NO<sub>2</sub> y la resistencia del sensor disminuyó lentamente hasta alcanzar el nivel de la línea base, ver la flecha roja para gas-out en la Fig. 24a. Este procedimiento se repitió varias veces más (hasta cinco ciclos) para observar la reproducibilidad de los resultados. Como se observa, la resistencia máxima del sensor se mantuvo alrededor de 710–755 Ω para los cinco ciclos de detección. Después de esto, el sensor CNT-Ce se estiró un 50% y se expuso al gas NO<sub>2</sub> (100 ppm). Como resultado, la resistencia máxima del sensor aumentó un poco más, es decir, alrededor de 740–790 Ω para los cinco ciclos de detección, ver la curva rosa en la Fig. 24b. A continuación, el sensor se estiró un 100% y se repitieron los cinco ciclos de detección. En este caso, la resistencia máxima del sensor estaba en el rango de 1160–1300 Ω, ver la curva marrón en la Fig. 24c. Así, la resistencia máxima del sensor aumentó un 75–85% más en comparación con la de los sensores estirados al 0 o 50%. Por otro lado, el sensor de NO<sub>2</sub> hecho en un sustrato biodegradable (jalea) presentó una resistencia de sensor competitiva, ya que su resistencia máxima promedio fue de 1157 Ω (ver curva morada en la Fig. 24d), que es comparable a la obtenida para el sensor CNT-Ce estirado al 100%. Sin embargo, la ventaja del sensor biodegradable en comparación con el dispositivo estirado al 100% es el hecho de que su valor de resistencia del sensor es más reproducible; compara los picos de la resistencia del sensor en las curvas marrón y morada de la Fig. 24c y 24d. Con fines ilustrativos, los recuadros de la Fig. 24a–c muestran las imágenes de los dispositivos sin nanopartículas de CeO<sub>2</sub> al 0%, 50% y 100% de deformación, mientras que el recuadro de la Fig. 24d muestra una imagen del sensor flexible biodegradable recubierto con nanopartículas de CeO<sub>2</sub> (al 0% de

deformación). Los sensores estirables recubiertos con nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  se veían similares a los del recuadro de la Fig. 24d. Los tiempos de respuesta/recuperación se obtuvieron de las Fig. 24a–d y se resumen en la Tabla 3.



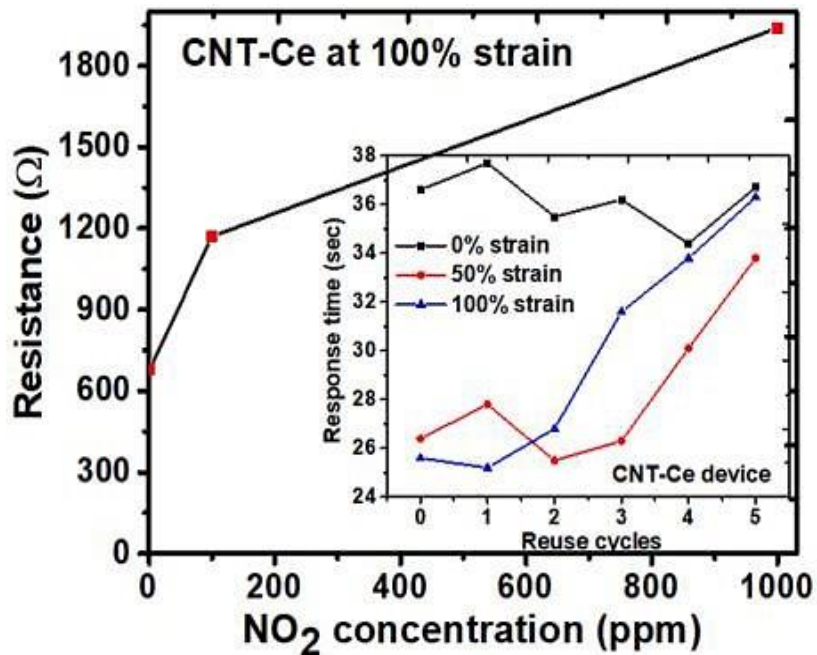
**Figura 24.** Curvas de resistencia eléctrica vs tiempo para sensor CNT-Ce estiradas a: a) 0%, b) 50% y c) 100%. d) muestra la curva de resistencia vs tiempo para el sensor flexible y biodegradable. Los recuadros en las Figuras 24a-24d muestran imágenes de los sensores estirables/biodegradables estudiados en este trabajo.

**Tabla 3. Tiempos de respuesta/recuperación de los sensores estudiados en este trabajo.**

<b>Device</b>	<b>Strain %</b>	<b>Response Time (s)</b>	<b>Recovery Time (s)</b>
<b>CNT-Ce</b>	<b>0</b>	<b>36.6</b>	<b>407.4</b>
<b>CNT-Ce</b>	<b>50</b>	<b>26.4</b>	<b>410.6</b>
<b>CNT-Ce</b>	<b>100</b>	<b>25.6</b>	<b>383.9</b>
<b>CNT-Ce-Bio</b>	<b>0</b>	<b>22.9</b>	<b>345.2</b>

De aquí, observamos que estirar el dispositivo del 0% al 100% de deformación redujo el tiempo de respuesta de 36.6 a 25.6 s y el tiempo de recuperación de 407.4 a 383.9 s. Sorprendentemente, el sensor hecho en el sustrato biodegradable presentó los tiempos de respuesta/recuperación más bajos de 22.9/345.2 s, lo que sugiere que los sensores biodegradables son prometedores para la detección de NO<sub>2</sub>. Para evaluar la estabilidad de las líneas de base a diferentes deformaciones (el sensor no fue expuesto al gas NO<sub>2</sub>), medimos la resistencia del sensor vs. el tiempo durante 2500 s (que fue aproximadamente el tiempo total utilizado anteriormente para los ciclos de detección de gas). El impacto de la humedad relativa (HR) en la respuesta de detección del gas NO<sub>2</sub> (100 ppm) se investigó tanto para sensores extensibles como para sensores biodegradables. Para realizar estos experimentos, se repitieron las pruebas de detección al reducir la HR al 25% en la cámara mediante el uso de un deshumidificador. En general, el cambio en la resistencia ( $\Delta R$ ), calculado como la resistencia máxima menos la resistencia inicial, fue mayor en todos los dispositivos extensibles y biodegradables al detectar el gas NO<sub>2</sub> a HR=25%. Esto se

espera porque hay menos moléculas de agua disponibles en el aire, lo que reduce la interferencia con la adsorción de las moléculas de NO<sub>2</sub>. Así, una reducción en la HR favorece una mayor adsorción de las moléculas de NO<sub>2</sub> en la superficie del sensor, mejorando así la resistencia de los sensores. Los tiempos de respuesta y recuperación también se redujeron significativamente con la disminución de la HR de 65% a 25%. Para los sensores extensibles, los tiempos de respuesta oscilaron entre 13.1 y 19.2 segundos, y los tiempos de recuperación oscilaron entre 203.3 y 282.6 segundos (ver Tabla 3). En el caso del sensor biodegradable, los tiempos de respuesta disminuyeron de 22.9 a 11.8 segundos, y los tiempos de recuperación disminuyeron de 345.2 a 108.5 segundos. Por lo tanto, la reducción de la humedad favoreció la respuesta de detección y los tiempos de respuesta/recuperación tanto para los sensores extensibles como para los biodegradables.



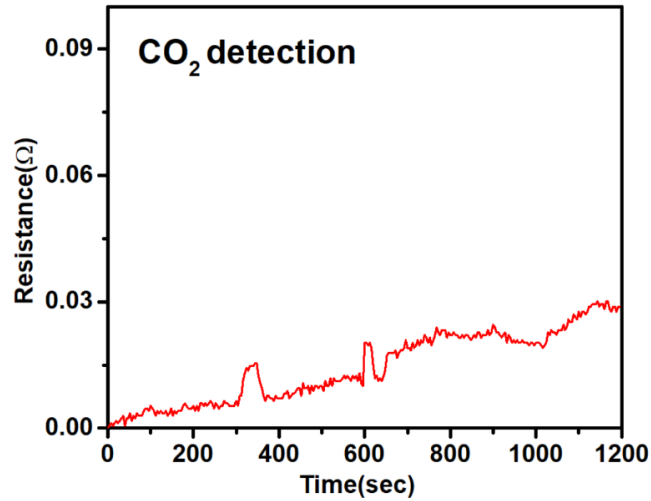
**Figura 25.** Curva de resistencia eléctrica en función de la concentración de NO<sub>2</sub> (sensor CNT-Ce al 100% de deformación y HR=65%). En el interior se muestran los tiempos de respuesta para el sensor CNT-Ce sometido a 5 ciclos de reutilización a diferentes deformaciones.

Para investigar si la respuesta de los sensores es lineal con la concentración de NO<sub>2</sub>, se expuso el sensor extensible con los tiempos de respuesta/recuperación más bajos (dispositivo CNT-Ce estirado al 100%) a concentraciones de NO<sub>2</sub> de 1 y 1000 ppm. Luego, se trazó la resistencia del sensor en función de la concentración de NO<sub>2</sub> (ver Fig.25). Se obtuvieron valores de resistencia de 680 Ω, 1172 Ω y 1941 Ω para concentraciones de NO<sub>2</sub> de 1, 100 y 1000 ppm, respectivamente. El aumento en la resistencia del sensor no fue lineal, un comportamiento similar al informado por Wu et al. [118] para sensores extensibles de hidrogel para la detección de NO<sub>2</sub>. Se calculó la sensibilidad, definida como  $(\Delta R/R_0)$ , donde R<sub>0</sub> es la resistencia inicial antes de la exposición al gas y ΔR es el cambio en la resistencia debido a la exposición al gas NO<sub>2</sub>. La sensibilidad promedio para cada tipo de sensor se calculó tomando el valor promedio de ΔR de la Fig. 24a–d y dividiéndolo por el valor de R<sub>0</sub>. Los resultados de la sensibilidad promedio para cada tipo de sensor se proporcionan en la Tabla 3, indicando que el sensor estirado al 100% y el sensor biodegradable mostraron los valores más altos de sensibilidad.

La estabilidad de detección del mejor sensor CNT-Ce se estudió repitiendo los ciclos de detección de NO<sub>2</sub> varias veces a diferentes deformaciones. Por ejemplo, el sensor CNT-Ce se estiró al 50% de deformación, después de lo cual se calculó el tiempo de respuesta promedio a partir de la curva que muestra 5 picos de detección. Luego, el dispositivo se colocó en su posición original de 0% de deformación y se estiró nuevamente al 50% de deformación para comenzar otros 5 ciclos de detección, a partir de los cuales se calculó nuevamente el tiempo de respuesta promedio. Esta metodología se repitió varias veces más, dando como resultado 5 ciclos de reutilización a una deformación del 50%. La figura muestra los resultados de los tiempos de respuesta promedio para los ciclos de detección a diferentes

deformaciones. Como se observa, el valor promedio de respuesta siempre osciló alrededor de  $36.6 \pm 2$  s cuando el dispositivo no estaba estirado, lo que sugiere que la detección de  $\text{NO}_2$  es bastante estable al 0% de deformación. Si la detección de  $\text{NO}_2$  se repite varias veces más al 50% de deformación, notamos que el tiempo de respuesta aumentó sustancialmente a partir del cuarto ciclo de detección, alcanzando un máximo de 33.8 s después del quinto ciclo de detección, es decir, un incremento de  $\approx 28\%$  para el tiempo de respuesta en comparación con el valor original de 26.4 s. Un comportamiento similar ocurrió cuando el dispositivo se estiró al 100% de deformación. En este caso, el aumento máximo para el tiempo de respuesta fue  $\approx 41\%$  después del quinto ciclo de detección. Estos resultados indican que estirar/contrair los dispositivos para una nueva detección de  $\text{NO}_2$  produjo un aumento drástico del tiempo de respuesta a partir del cuarto ciclo de detección.

Finalmente, la selectividad de los sensores estirables/biodegradables se probó mediante la detección de otras especies muy comunes en la atmósfera, como el  $\text{CO}_2$  (100 ppm). Presentamos en la Figura 26 que muestra la curva de detección para el gas  $\text{CO}_2$ , que se obtuvo utilizando el mejor sensor estirado al 100% de deformación. Como se observa, no obtuvimos un cambio de resistencia reproducible y se visualizaron algunas pequeñas elevaciones al nivel del ruido. Se obtuvo una curva similar para el sensor biodegradable. Por lo tanto, los sensores estirables/biodegradables son selectivos para la detección de  $\text{NO}_2$ . Se compararon los mejores tiempos de respuesta/recuperación obtenidos del sensor estirado al 100% de deformación y del sensor biodegradable con los ya informados en la literatura.



**Figura 26.** Curva de detección para el gas CO<sub>2</sub> utilizando el sensor estirado al 100% de tensión.

**Tabla 4.** Parámetros de rendimiento para sensores de gas NO<sub>2</sub> flexibles, estirables y biodegradables publicados en la literatura.

<b>Active materials for the sensor</b>	<b>Response/Recovery times</b>	<b>Range of detection</b>	<b>Operating temperature °C</b>	<b>Type of Device</b>	<b>Ref.</b>
<b>Al NPs/Graphene</b>	<b>6.2/ 35 min</b>	<b>1- 5 ppm</b>	<b>150</b>	<b>Flexible</b>	<b>[119]</b>
<b>Graphene/ Polypyrrole</b>	<b>2 / 7 s</b>	<b>0.03 - 0.5 ppb</b>	<b>RT</b>	<b>Flexible</b>	<b>[120]</b>
<b>GO/PET/Au</b>	<b>7 / 28 min</b>	<b>1 - 20 ppm</b>	<b>RT</b>	<b>Flexible</b>	<b>[121]</b>

<b>Cotton- polyester/GO</b>	<b>30-40/40-60 min</b>	<b>0.25 – 200 ppm</b>	<b>RT</b>	<b>Wearable</b>	[122]7 [117]
<b>MWCNT/PET /Au</b>	<b>900/3300 s</b>	<b>1 – 15 ppm</b>	<b>RT</b>	<b>Flexible</b>	[123]
<b>CNT/PET</b>	<b>6/12.5 s</b>	<b>125 ppb – 75 ppm</b>	<b>RT</b>	<b>Flexible</b>	[124]
<b>Polypyrrole/N- doped MWCNTs</b>	<b>65 – 668 s</b>	<b>0.25 – 9 ppm</b>	<b>RT</b>	<b>Flexible</b>	[125]
<b>CNT/ Graphene</b>	<b>30/30-60 min</b>	<b>0.5 – 10 ppm</b>	<b>200</b>	<b>Flexible</b>	[126]
<b>CNT- PEI/PTFE</b>	<b>4 / 13 min</b>	<b>0.75 – 5 ppm</b>	<b>RT</b>	<b>Flexible</b>	[127]
<b>CeO<sub>2</sub>/ Graphene</b>	<b>7.33/150 s</b>	<b>5 – 100 ppm</b>	<b>RT</b>	<b>Solid state</b>	[128]
<b>Polyacrylamid e/Carr- ageenan</b>	<b>10.1/46.8 s</b>	<b>0.5 – 5 ppm</b>	<b>RT</b>	<b>Stretchable</b>	[118]



<b>MoSe<sub>2</sub> nanosheet/Au/ Tape</b>	<b>250 / 150 s</b>	<b>0.5 – 2.5 ppm</b>	<b>RT</b>	<b>Stretchable</b>	<b>[129]</b>
<b>MoS<sub>2</sub>/rGO</b>	<b>6 / 12 min</b>	<b>2 – 10 ppm</b>	<b>RT</b>	<b>Stretchable</b>	<b>[130]</b>
<b>Silicon nanomembran e</b>	<b>30/ 60 S</b>	<b>5 ppm</b>	<b>RT</b>	<b>Flexible and Biodegrada ble</b>	<b>[131]</b>
<b>CNT/CeO<sub>2</sub></b>	<b>25.6/383.9s in stretchable substrate And 22.9/345.2 s in biodegradab le substrate</b>	<b>10-1000 ppm</b>	<b>RT</b>	<b>Stretchable</b>	<b>Este trabaj o</b>

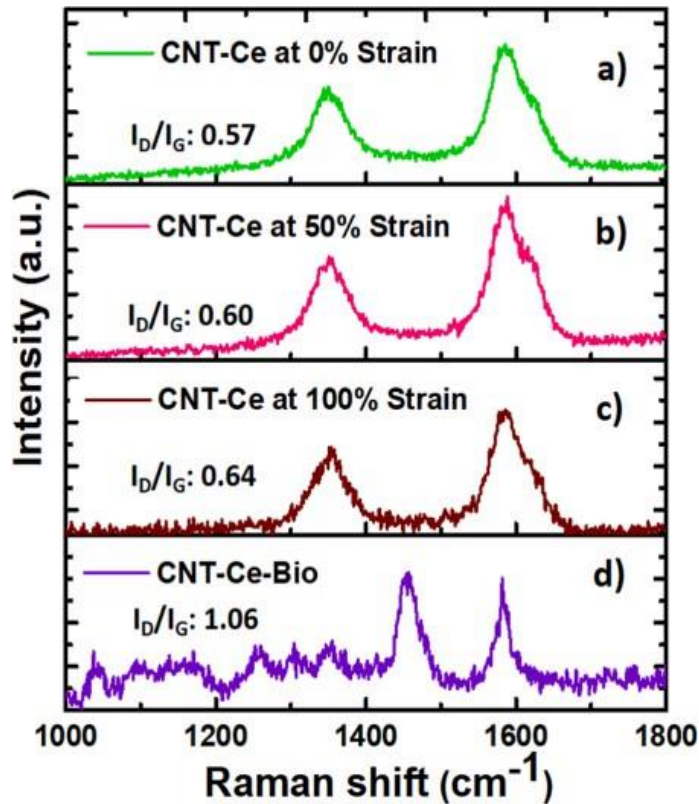
La Tabla 4 presenta un resumen de los tiempos de respuesta/recuperación y las concentraciones de gas para sensores NO<sub>2</sub> flexibles y estirables fabricados con diferentes

materiales de carbono, polímeros y óxidos. De esta tabla, observamos que nuestros tiempos de respuesta/recuperación son inferiores a los de los sensores flexibles hechos con compuestos de grafeno como Al-nanopartículas/grafeno, GO/PET/Au, algodón-poliéster/GO y CNT/grafeno, que tienen tiempos de respuesta/recuperación de 6-30 min/28-60 min. Sin embargo, los sensores hechos con grafeno/polipirrol y CeO<sub>2</sub>/grafeno presentaron tiempos de respuesta/recuperación más bajos de 2-7.33/7-150 s. Además, los tiempos de respuesta/recuperación producidos por nuestros sensores son inferiores a los de sensores similares fabricados con CNT, como CNT/PET/Au, polipirrol/N-doped MWCNT, CNT-PEI/PTFE, que tienen tiempos de respuesta/recuperación de 65-1800/668-3600 s. Si comparamos nuestros tiempos de respuesta (25.6-36.6 s) con los de sensores estirables anteriores, tenemos tiempos de respuesta más bajos que los de los sensores hechos con MoSe<sub>2</sub> nanosheet/Au/Tape o MoS<sub>2</sub>/rGO (250-360 s) [130]. Sin embargo, nuestro mejor tiempo de respuesta aún es 15.5 s más alto que el de ese sensor de hidrogel hecho con poliacrilamida/carragenina (10.1 s). No obstante, este último sensor estirable solo puede funcionar en el rango de 0.5-5 ppm, pero nuestros sensores tienen un rango de detección más amplio (1-1000 ppm). Es importante mencionar que los informes sobre sensores biodegradables para la detección de NO<sub>2</sub> son muy escasos, solo pudimos encontrar un trabajo sobre un sensor biodegradable y flexible de NO<sub>2</sub> hecho con una nanomembrana de silicio [131], que presentó un tiempo de respuesta/recuperación de 30/60 s para la detección de 5 ppm de NO<sub>2</sub> (consulte la Tabla 2). Para la comparación, nuestro sensor biodegradable fabricado con el compuesto CNT/CeO<sub>2</sub> tenía un tiempo de respuesta más bajo (22.9 s) pero un tiempo de recuperación más alto (345.2 s). Una ventaja de nuestro sensor es el hecho de que  $\approx 92\%$  de su masa (que incluye la pintura plateada en los electrodos, CNT, CeO<sub>2</sub> y el

sustrato de gelatina) es biodegradable. Por lo tanto, los sensores biodegradables informados aquí son prometedores para la eficiente detección de NO<sub>2</sub> y son respetuosos con el medio ambiente al mismo tiempo. Deberíamos enfatizar que los sensores basados en CNT detectaron NO<sub>2</sub> a temperatura ambiente y no fue necesario calentar ni iluminar con luz UV para recuperar su capacidad de detección (como se informa típicamente en sensores de NO<sub>2</sub> fabricados con rGO-CeO<sub>2</sub> [126, 132]). Finalmente, es digno de destacar que el consumo de energía de los sensores estirables/biodegradables fue muy bajo (50-67 μW), lo que los hace factibles para su uso en dispositivos portátiles.

## **6.7 Mecanismos de detección del gas NO<sub>2</sub> mediante el uso de sensores estirables y biodegradables**

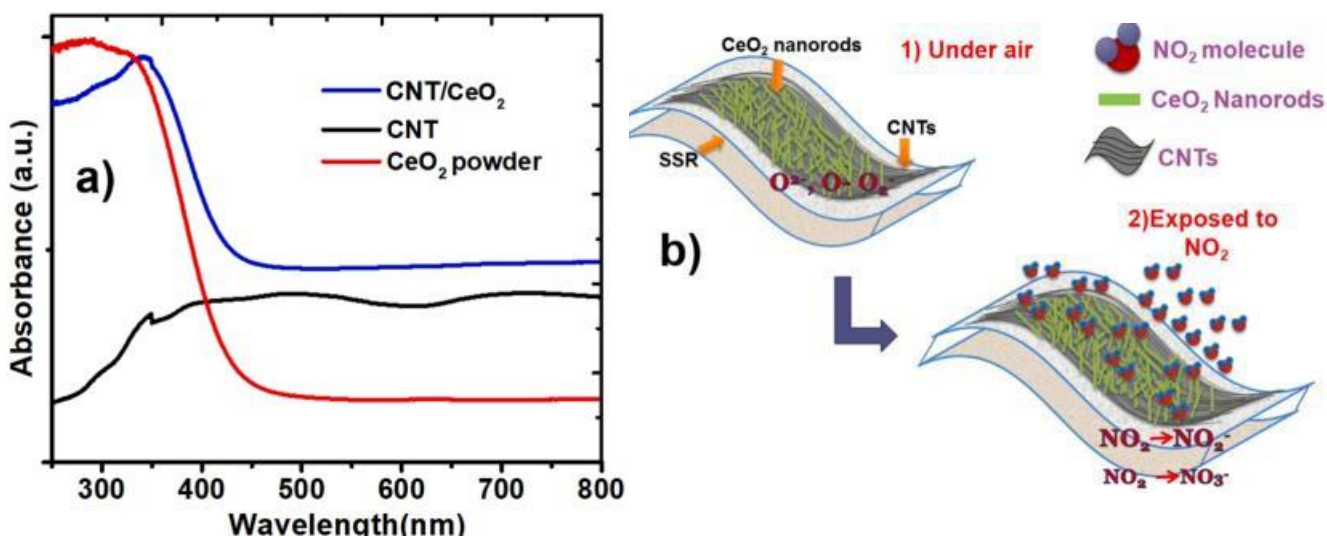
La presencia de defectos en el material sensor (compuesto CNT/CeO<sub>2</sub>) es importante porque actúan como sitios activos/adsorbentes para las moléculas de NO<sub>2</sub> [133]. El contenido de tales defectos puede determinarse mediante mediciones Raman. Según la literatura, encontramos que la relación de intensidad ID/IG calculada a partir de los picos D y G en los espectros Raman de compuestos/composites de carbono proporciona una idea sobre el contenido de defectos [134]. La banda D, ubicada a ~1350 cm<sup>-1</sup>, se atribuye al modo vibracional A<sub>1g</sub>, que está asociado con defectos y disposiciones atómicas desordenadas en átomos de carbono sp<sup>3</sup> [135], mientras que la banda G, comúnmente observada a ~1585 cm<sup>-1</sup>, corresponde al modo vibracional E<sub>2g</sub> en los carbonos sp<sup>2</sup>. Además, esta banda está asociada con un alto contenido de defectos y la existencia de grupos epoxi en la estructura de carbono [134].



**Figura 27.** Espectros Raman para sensor CNT-Ce estirados a: a) 0%, b) 50% y c) 100%. d) muestra los espectros Raman para el sensor flexible y biodegradable.

La Fig. 27 a–c presenta los espectros Raman para el sensor estirable a 0%, 50% y 100%, y para el sensor biodegradable (que contenía las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ ). Se calculó la relación  $I_D/I_G$  y se obtuvieron valores de 0.57, 0.60 y 0.64 para las deformaciones de 0%, 50% y 100%. A partir de estos valores, inferimos que el contenido de defectos en el sensor CNT-Ce aumenta con el estiramiento. Curiosamente, la relación  $I_D/I_G$  para el sensor biodegradable fue mayor (1.05, consulte la Fig. 27d), y este valor está cerca de los valores de 1–1.1 informados para un compuesto  $\text{CeO}_2$ /grafeno [136]. El aumento del contenido de defectos está en consonancia con la disminución de los tiempos de respuesta de los sensores, observe cómo el tiempo de respuesta disminuye de 36.6 a 25.6 s en la Tabla 3 a medida que la relación

ID/IG aumenta de 0.57 a 0.64. De hecho, el tiempo de respuesta más corto se obtuvo para el sensor CNT-Ce-Bio, que tenía el mayor contenido de defectos.

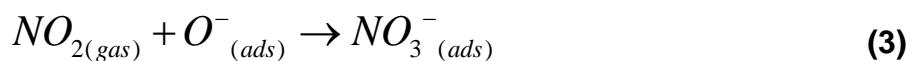
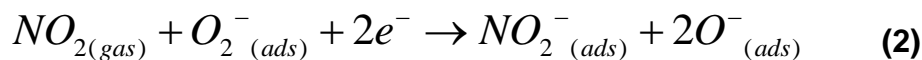


**Figura 28.** a) Espectros de absorbancia para los CNT, polvos de CeO<sub>2</sub> y compuestos CNT/CeO<sub>2</sub>. b) muestra una ilustración esquemática para la detección de moléculas de NO<sub>2</sub>.

Las mediciones de absorbancia se realizaron en la superficie del compuesto CNT/CeO<sub>2</sub> (material activo de los sensores) para dilucidar el tipo de defectos que promueven la adsorción de la detección de NO<sub>2</sub> en los sensores. La Fig. 28a muestra el espectro de absorbancia de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> (ver curva roja), que se extiende desde 200 hasta 450 nm y corresponde al borde de la banda de absorción en el UV de CeO<sub>2</sub> según la literatura [117]. Por el contrario, los CNTs exhibieron una absorbancia más baja en el rango de 200–400 nm (región UV, ver curva negra), pero su absorción es más intensa que la de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> en la región del UV–VIS cercano de 400–810 nm. La Fig. 28a muestra el espectro de absorbancia del compuesto CNT/CeO<sub>2</sub> (ver curva azul). Nuevamente, mostró la banda ancha en el rango UV, que se atribuye al CeO<sub>2</sub>, así como una absorbancia mejorada en la región visible de 350 a 800 nm. Según los informes anteriores, la absorción

de la luz en la región visible se extiende debido a la presencia de defectos de vacancia de oxígeno. Esta absorbancia extendida y más intensa se ha observado previamente en compuestos que contienen defectos como  $\text{SnO}_2$  y  $\text{WO}_3$  [137, 138]. Así, los defectos que actúan como sitios de absorción en el compuesto CNT/ $\text{CeO}_2$  son las vacancias de oxígeno.

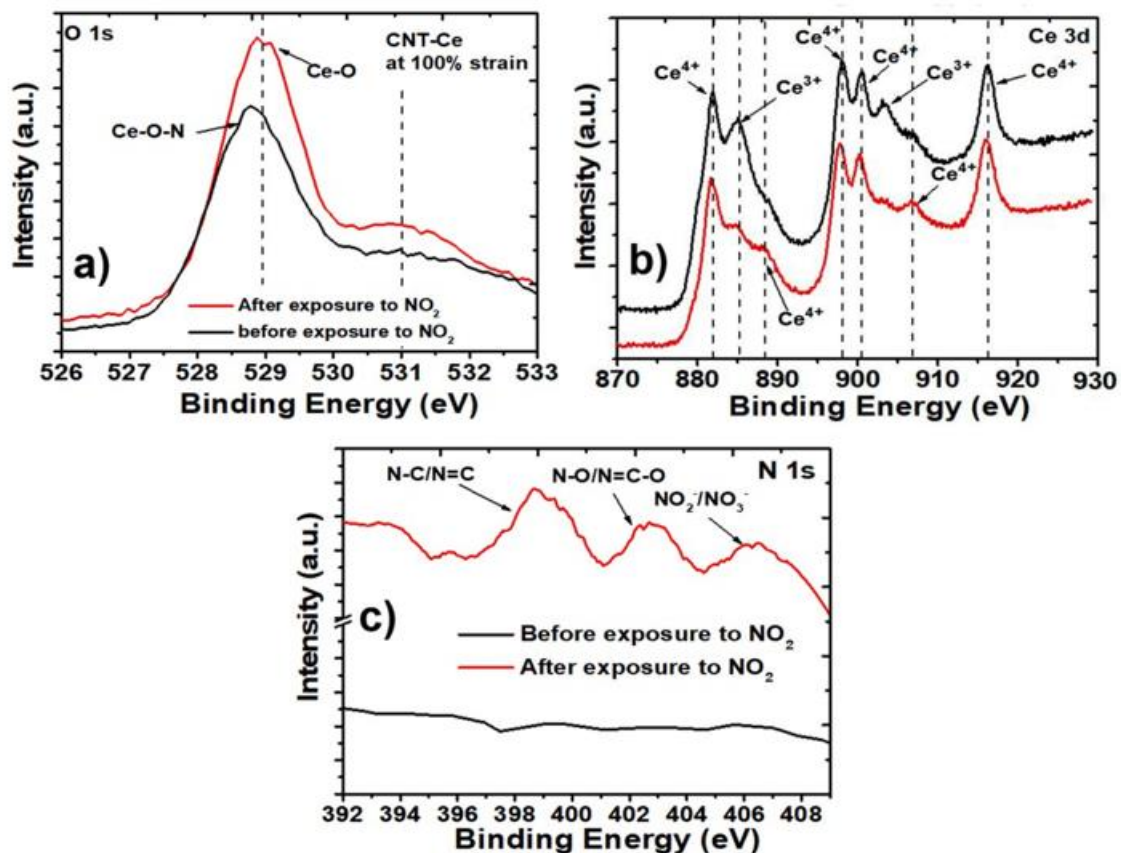
Considerando que los defectos de vacancia de oxígeno están presentes en la superficie del compuesto CNT/ $\text{CeO}_2$ , el mecanismo para la detección de  $\text{NO}_2$  podría explicarse de la siguiente manera (tanto para los sensores estirables como para los biodegradables): Antes de la detección de  $\text{NO}_2$ , el oxígeno en el aire se absorbe en el compuesto CNT/ $\text{CeO}_2$  mediante quimisorción y difunde en la red cristalina de  $\text{CeO}_2$ , formando especies iónicas como  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  y  $\text{O}^{2-}$ , que son donantes de electrones [127, 139], consulte la ilustración esquemática en la Fig. 28b-1 para observar el compuesto CNT/ $\text{CeO}_2$  en el sustrato SSR. Después de esto, el compuesto CNT/ $\text{CeO}_2$  se expone al gas  $\text{NO}_2$  y las moléculas de  $\text{NO}_2$  se adsorben en los sitios activos (defectos de vacancia de oxígeno). Luego, las moléculas de  $\text{NO}_2$  capturan/atrapan las cargas (electrones) provenientes de estos grupos de oxígeno/especies iónicas (ya que el  $\text{NO}_2$  es un gas oxidante [127]) y reaccionan para transformar el  $\text{NO}_2$  en  $\text{NO}_2^-$  /  $\text{NO}_3^-$ , consulte la representación de la exposición del compuesto CNT/ $\text{CeO}_2$  al gas  $\text{NO}_2$  en la Fig. 28b-2. Esto genera una disminución de la densidad de electrones que fluyen a través del sensor durante la detección de  $\text{NO}_2$ , lo que a su vez aumenta la resistencia eléctrica del sensor. Además, se proponen las siguientes reacciones para explicar cómo se forman las especies  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  durante la detección de  $\text{NO}_2$  [127,139, 140]:



Para respaldar el mecanismo de detección propuesto anteriormente, también se realizó un análisis XPS en la superficie del mejor dispositivo (sensor CNT-Ce estirado al 100%). El espectro XPS (orbital O1s) para el sensor CNT-Ce antes de su uso para la detección de NO<sub>2</sub> (ver Fig. 29a) muestra una banda principal centrada en 529 eV, que corresponde a los enlaces Ce-O, y el pequeño hombro centrado en 531 eV se atribuye a la presencia de especies iónicas O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup> y vacancias de oxígeno en el compuesto CNT/CeO<sub>2</sub> [141, 142]. Después de la exposición del sensor CNT-Ce al NO<sub>2</sub>, la banda principal ahora está centrada en 528.7 eV y la intensidad de la banda centrada en 531 eV aumentó. El desplazamiento hacia la izquierda de la banda principal indica la formación de enlaces Ce-O-N, mientras que el aumento de la banda a 531 eV sugiere un aumento de los defectos de vacancia de oxígeno [127, 139, 143], lo cual se espera porque actúan como sitios activos para la adsorción física y detección de moléculas de NO<sub>2</sub>. La Fig. 29b muestra el espectro XPS para el orbital Ce 3d antes de la exposición al gas NO<sub>2</sub> (ver curva negra). Como se observa, hay picos a 882.1, 885.2, 898.2, 900.5, 903.4 y 916.1 eV que se atribuyen a iones Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup> [144 - 147]. Después de exponer el sensor CNT-Ce al gas NO<sub>2</sub>, las bandas asociadas a Ce<sup>3+</sup> a 885.2 y 903.4 eV se reducen drásticamente (casi desaparecen) y aparecen dos bandas relacionadas con Ce<sup>4+</sup> a 888.5 y 907 eV, ver curva roja en Fig. 29b. Este cambio de estado de oxidación indica que las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> están siendo oxidadas por las moléculas

de  $\text{NO}_2$  durante su detección (al capturar electrones de la banda de conducción de  $\text{CeO}_2$ ) y corrobora el papel del gas  $\text{NO}_2$  como agente oxidante. La consecuencia de oxidar las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  es la formación de las especies  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  en el sensor y su presencia en el sensor CNT-Ce después de la detección de  $\text{NO}_2$  fue demostrada por los espectros XPS (orbital N 1s) en la Fig. 29c. Antes de la exposición al gas  $\text{NO}_2$ , no se observó ninguna señal de enlaces que contengan nitrógeno, ver curva negra. Sin embargo, el espectro XPS del sensor expuesto al gas  $\text{NO}_2$  mostró la presencia de las especies  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  (ver la banda centrada en 406.5 eV en la curva roja), así como la presencia de enlaces N-O/N=C-O y N-C/N=C, que indican la unión/adsorción de las moléculas de  $\text{NO}_2$  en la superficie de las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  y los CNT [148-151]. Los espectros XPS demostraron en general la existencia de defectos de vacancia de oxígeno (sitios activos de adsorción), el cambio del estado de oxidación de  $\text{Ce}^{3+}$  a  $\text{Ce}^{4+}$  y la presencia de  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  (que se formaron por la oxidación de  $\text{NO}_2$  en la superficie del sensor). Por lo tanto, el XPS confirmó el mecanismo de detección de  $\text{NO}_2$  propuesto en este trabajo.





**Figura 29.** Espectros XPS del sensor CNT-Ce antes y después de su uso para la detección de gas NO<sub>2</sub>: a) O 1s, b) Ce 3d y c) Orbitales N 1s.

## 6.8 Conclusiones del segundo sensor de NO<sub>x</sub>

Presentamos un método sencillo para la fabricación de sensores que pueden estirarse desde 0 hasta un 100% de deformación. Estos sensores pudieron detectar el gas NO<sub>2</sub> con concentraciones de 1, 100 y 1000 ppm. Sorprendentemente, los tiempos de respuesta y recuperación de estos sensores estirables se reducen de 36.6 a 25.6 segundos y de 407.4 a 383.9 segundos, respectivamente, después de aumentar la deformación aplicada del 0% al 100%. Si el valor de la humedad relativa (HR) disminuye del 65% al 25% para la detección

de NO<sub>2</sub>, los tiempos de respuesta y recuperación para el sensor estirado al 100% de deformación se reducen aún más, es decir, de 25.6 a 13.1 y de 383.9 a 203.3 segundos, respectivamente. En general, la mejora de los tiempos de respuesta/recuperación en los sensores estirables se asoció al hecho de que hay más defectos (sitios activos) disponibles para la adsorción de moléculas de NO<sub>2</sub> después del estiramiento.

También fabricamos un sensor biodegradable/flexible utilizando un sustrato de gelatina como soporte y obtuvimos los tiempos de respuesta/recuperación más bajos de 11.8/108.5 (a HR=25%). En particular, el valor del tiempo de respuesta informado para el sensor biodegradable de NO<sub>2</sub> es el más bajo reportado hasta ahora, hasta donde llega nuestro conocimiento. La reducción del tiempo de respuesta en el sensor biodegradable en comparación con los sensores estirables se debió al mayor contenido de defectos en su superficie. Los espectros de absorbancia y XPS demostraron que las vacancias de oxígeno funcionaban como sitios activos para la adsorción de moléculas de NO<sub>2</sub>. Además, las mediciones de XPS revelaron un cambio en el estado de oxidación de Ce<sup>3+</sup> a Ce<sup>4+</sup>, lo que demostró que las moléculas de NO<sub>2</sub> adsorbidas en la superficie de las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> se reducen para formar especies NO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, en consecuencia, las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> se oxidan. Esto provoca un aumento de la resistencia del sensor, permitiendo la detección de NO<sub>2</sub>.

Los sensores estudiados aquí tienen las siguientes ventajas: i) pueden detectar NO<sub>2</sub> a temperatura ambiente, ii) no necesitan calentamiento ni iluminación con luz UV para recuperar su capacidad de detección de NO<sub>2</sub> (lo cual era necesario, por ejemplo, en los sensores anteriores de NO<sub>2</sub> fabricados con rGO-CeO<sub>2</sub>), iii) son altamente estirables, iv) se pueden fabricar en sustratos biodegradables, v) su consumo de energía es muy bajo (50–67

$\mu\text{W}$ ) y vi) la cantidad de defectos de vacancia de oxígeno en la superficie del sensor se puede variar estirándolos desde un 0% hasta un 100% de deformación, permitiendo cambios controlados en los tiempos de respuesta/recuperación. Los resultados presentados aquí demuestran que los sensores estirables basados en CNT/CeO<sub>2</sub> son una opción confiable para la detección de NO<sub>2</sub> desde concentraciones bajas (1 ppm) hasta concentraciones altas (1000 ppm), lo cual no se había observado previamente en sensores estirables (los sensores anteriores solo podían detectar NO<sub>2</sub> en el rango limitado de 0.5–10 ppm, ver Tabla 4). Además, demostramos que los sensores biodegradables son competitivos porque tienen tiempos de respuesta/recuperación más bajos que los sensores flexibles (no biodegradables) anteriores basados en materiales de carbono (ver Tabla 4). De hecho, la eliminación de los sensores biodegradables es más sencilla porque su contenido de compuestos inorgánicos es bajo (<8%). Debido a su bajo consumo de energía y al rendimiento de los sensores estirables/biodegradables estudiados aquí, podrían utilizarse en dispositivos portátiles/móviles.

## Conclusiones generales

Ambos estudios presentan avances significativos en el desarrollo de sensores para la detección de NO<sub>2</sub>, destacando enfoques distintos pero complementarios. El objetivo común fue diseñar sensores innovadores, pero con diferente enfoque técnico.

En el primer estudio, se destaca la fabricación de sensores flexibles y biodegradables utilizando láminas de algas, nanotubos de carbono y óxidos/hidróxidos de níquel. Estos sensores demostraron tiempos de respuesta/recuperación notables de 16 -19 s y 252-361 s, respectivamente, incluso después de ciclos repetidos de flexión, lo que resalta su durabilidad y capacidad de operación en condiciones adversas. Además, el análisis detallado mediante mediciones de absorbancia, Raman y XPS reveló la presencia de vacancias de oxígeno en la superficie de los sensores, actuando como sitios reactivos para la adsorción de moléculas de gas. En contraste, el segundo estudio se centra en sensores estirables fabricados depositando compositos de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs)/CeO<sub>2</sub> sobre goma de silicona. La capacidad de estiramiento de estos sensores se explora, y se observa una mejora significativa en la respuesta de detección y una reducción en los tiempos de respuesta/recuperación al aplicar tensión. La presencia de defectos de vacancia de oxígeno en la superficie del sensor, confirmada por Raman, XPS y absorbancia, se identifica como la causa de esta mejora.

En resumen, ambos enfoques demuestran avances importantes en la fabricación de sensores flexibles y/o estirables para la detección de NO<sub>2</sub>. Mientras que el primero resalta la biodegradabilidad y flexibilidad, el segundo destaca la capacidad de estiramiento y la eficacia en la detección. Ambos estudios abren nuevas posibilidades para aplicaciones portátiles,

vestibles y respetuosas con el medio ambiente, mostrando cómo la innovación en la detección de gases puede ser abordada desde perspectivas técnicas distintas.

## **Perspectivas**

Las perspectivas futuras del desarrollo de los sensores flexibles presentados en este trabajo podrían tomar una dirección prometedora en la investigación tecnológica. A medida que la demanda de dispositivos electrónicos flexibles y portátiles continúe aumentando, los sensores flexibles de gas representarán un área clave de innovación con un impacto significativo.

Se propone optimizar en términos de sensibilidad y selectividad mediante el diseño de nuevos materiales avanzados, recubrimientos selectivos o la incorporación de tecnologías emergentes, como la inteligencia artificial, que permita avanzar mediante el análisis de datos. Así mismo, apostar por un diseño que opere de manera efectiva en una amplia gama de condiciones ambientales, esto incluirá la resistencia a variaciones extremas de temperatura, humedad y presión, ampliando su aplicabilidad en diversos entornos y escenarios de uso. La integración con las nuevas tecnologías emergentes permitirá monitorear la calidad del aire, la exposición a sustancias tóxicas o la salud en general, proporcionando información valiosa en tiempo real. Por último, pero no menos importante, se conservará la búsqueda de materiales sostenibles y respetuosos con el medio ambiente, ya que se espera que los futuros sensores estén fabricados con componentes biodegradables o reciclables, contribuyendo a la reducción de residuos electrónicos.

## Referencias

- [1] I. S. A. Isaksen *et al.*, “Atmospheric composition change: climate–chemistry interactions,” *Atmos Environ*, vol. 43, no. 33, pp. 5138–5192, 2009.
- [2] L. Dormido, I. Garrido, P. L’Hotellerie-Fallois, and J. Santillán, “El cambio climático y la sostenibilidad del crecimiento: iniciativas internacionales y políticas europeas,” Banco de España, 2022.
- [3] X. Querol, *La calidad del aire en las ciudades*. 2018.
- [4] C. for D. C. and Prevention, “The Facts about Ammonia-Department of Health and Human Services.” Atlanta, 2004.
- [5] D. O. Lipp, “Short Life Climate Pollutants (ccvc). A vehicle for improving air quality and mitigating Climate Change,” *Revista Geográfica de Chile Terra Australis*, vol. 56, no. 1, pp. 14–21, Dec. 2020, doi: 10.23854/07199562.2020561.Lipp14.
- [6] S. Sitch, V. Brovkin, W. von Bloh, D. van Vuuren, B. Eickhout, and A. Ganopolski, “Impacts of future land cover changes on atmospheric CO<sub>2</sub> and climate,” *Global Biogeochem Cycles*, vol. 19, no. 2, 2005.
- [7] S. Sitch, V. Brovkin, W. von Bloh, D. van Vuuren, B. Eickhout, and A. Ganopolski, “Impacts of future land cover changes on atmospheric CO<sub>2</sub> and climate,” *Global Biogeochem Cycles*, vol. 19, no. 2, Jun. 2005, doi: <https://doi.org/10.1029/2004GB002311>.

- [8] Organización de las Naciones Unidas, “Cambio climático y medioambiente. Se alcanzan niveles récord de concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera.”
- [9] K. Grossmann, R. G. Pavelko, N. Barsan, and U. Weimar, “Interplay of H<sub>2</sub>, water vapor and oxygen at the surface of SnO<sub>2</sub> based gas sensors – An operando investigation utilizing deuterated gases,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 166–167, pp. 787–793, May 2012, doi: 10.1016/J.SNB.2012.03.075.
- [10] S. Harbeck, A. Szatvanyi, N. Barsan, U. Weimar, and V. Hoffmann, “DRIFT studies of thick film un-doped and Pd-doped SnO<sub>2</sub> sensors: temperature changes effect and CO detection mechanism in the presence of water vapour,” *Thin Solid Films*, vol. 436, no. 1, pp. 76–83, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0040-6090(03)00512-1.
- [11] N. Bârsan, M. Hübner, and U. Weimar, “Conduction mechanisms in SnO<sub>2</sub> based polycrystalline thick film gas sensors exposed to CO and H<sub>2</sub> in different oxygen backgrounds,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 157, no. 2, pp. 510–517, Oct. 2011, doi: 10.1016/J.SNB.2011.05.011.
- [12] M. Shafiei *et al.*, “Low-operating temperature NO<sub>2</sub> gas sensors based on hybrid two-dimensional SnS<sub>2</sub>-reduced graphene oxide,” *Appl Surf Sci*, vol. 462, pp. 330–336, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.APSUSC.2018.08.115.
- [13] J. Z. Ou *et al.*, “Physisorption-Based Charge Transfer in Two-Dimensional SnS<sub>2</sub> for Selective and Reversible NO<sub>2</sub> Gas Sensing,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 10, pp. 10313–10323, Oct. 2015, doi: 10.1021/ACSNANO.5B04343/SUPPL\_FILE/NN5B04343\_SI\_001.PDF.

- [14] P. Kuberský, T. Syrový, A. Hamacek, S. Nešpůrek, and J. Stejskal, “Printed Flexible Gas Sensors based on Organic Materials,” *Procedia Eng*, vol. 120, pp. 614–617, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.PROENG.2015.08.746.
- [15] M. Hübner, C. E. Simion, A. Tomescu-Stănoiu, S. Pokhrel, N. Bârsan, and U. Weimar, “Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 153, no. 2, pp. 347–353, Apr. 2011, doi: 10.1016/J.SNB.2010.10.046.
- [16] D. N. Oosthuizen, D. E. Motaung, and H. C. Swart, “Selective detection of CO at room temperature with CuO nanoplatelets sensor for indoor air quality monitoring manifested by crystallinity,” *Appl Surf Sci*, vol. 466, pp. 545–553, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.APSUSC.2018.09.219.
- [17] S. Lu *et al.*, “Highly Selective, ppb-Level Xylene Gas Detection by Sn<sup>2+</sup>-Doped NiO Flower-Like Microspheres Prepared by a One-Step Hydrothermal Method,” *Sensors 2019, Vol. 19, Page 2958*, vol. 19, no. 13, p. 2958, Jul. 2019, doi: 10.3390/S19132958.
- [18] Y. L. T. Ngo and S. H. Hur, “Low-temperature NO<sub>2</sub> gas sensor fabricated with NiO and reduced graphene oxide hybrid structure,” *Mater Res Bull*, vol. 84, pp. 168–176, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2016.08.004.
- [19] O. Lupan *et al.*, “Selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 144, no. 1, pp. 56–66, Jan. 2010, doi: 10.1016/J.SNB.2009.10.038.



- [20] R. Borgohain, R. Das, B. Mondal, V. Yordsri, C. Thanachayanont, and S. Baruah, "ZnO/ZnS Core-Shell Nanostructures for Low-Concentration NO<sub>2</sub> Sensing at Room Temperature," *IEEE Sens J*, vol. 18, no. 17, pp. 7203–7208, Sep. 2018, doi: 10.1109/JSEN.2018.2851196.
- [21] H. J. Zhang, F. N. Meng, L. Z. Liu, and Y. J. Chen, "Convenient route for synthesis of alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and sensors for H<sub>2</sub>S gas," *J Alloys Compd*, vol. 774, pp. 1181–1188, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2018.09.384.
- [22] P. J. Crutzen, "THE ROLE OF NO AND N<sub>2</sub>O IN THE CHEMISTRY OF THE TROPOSPHERE AND STRA TOSPHERE," *Ann. Rev. Earth Planet. Sci*, vol. 7, pp. 443–72, 1979, Accessed: Jan. 12, 2024. [Online]. Available: [www.annualreviews.org](http://www.annualreviews.org)
- [23] B. T. Marquis and J. F. Vetelino, "A semiconducting metal oxide sensor array for the detection of NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub>," *Sens Actuators B Chem*, vol. 77, no. 1–2, pp. 100–110, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0925-4005(01)00680-3.
- [24] R. Ehrlich, "Effect of nitrogen dioxide on resistance to respiratory infection.," *Bacteriol Rev*, vol. 30, no. 3, pp. 604–614, Sep. 1966, doi: 10.1128/membr.30.3.604-614.1966.
- [25] N. M. Elsayed, "Toxicity of nitrogen dioxide: an introduction," *Toxicology*, vol. 89, no. 3, pp. 161–174, May 1994, doi: 10.1016/0300-483X(94)90096-5.
- [26] Y. Shimizu, H. Nishi, H. Suzuki, and K. Maeda, "Solid-state NO<sub>x</sub> sensor combined with NASICON and Pb–Ru-based pyrochlore-type oxide electrode," *Sens*

- Actuators B Chem*, vol. 65, no. 1–3, pp. 141–143, Jun. 2000, doi: 10.1016/S0925-4005(99)00442-6.
- [27] F. Liu *et al.*, “YSZ-based NO<sub>2</sub> sensor utilizing hierarchical In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrode,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 222, pp. 698–706, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.SNB.2015.08.126.
- [28] F. Liu *et al.*, “High performance mixed-potential type NO<sub>2</sub> sensors based on three-dimensional TPB and Co<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> sensing electrode,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 216, pp. 121–127, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.SNB.2015.04.048.
- [29] T. Liu, X. Wang, L. Li, and J. Yu, “Review—Electrochemical NO<sub>x</sub> Gas Sensors Based on Stabilized Zirconia ,” *J Electrochem Soc*, vol. 164, no. 13, pp. B610–B619, Oct. 2017, doi: 10.1149/2.0501713JES/XML.
- [30] E. Singh, M. Meyyappan, and H. S. Nalwa, “Flexible Graphene-Based Wearable Gas and Chemical Sensors,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 40, pp. 34544–34586, Oct. 2017, doi: 10.1021/ACSAMI.7B07063/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2017-070638\_0033.GIF.
- [31] R. Alrammouz, J. Podlecki, P. Abboud, B. Sorli, and R. Habchi, “A review on flexible gas sensors: From materials to devices,” *Sens Actuators A Phys*, vol. 284, pp. 209–231, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.SNA.2018.10.036.
- [32] A. Nag, S. C. Mukhopadhyay, and J. Kosel, “Wearable Flexible Sensors: A Review,” *IEEE Sens J*, vol. 17, no. 13, pp. 3949–3960, Jul. 2017, doi: 10.1109/JSEN.2017.2705700.

- [33] S. Khan, S. Ali, and A. Bermak, “Recent Developments in Printing Flexible and Wearable Sensing Electronics for Healthcare Applications,” *Sensors 2019, Vol. 19, Page 1230*, vol. 19, no. 5, p. 1230, Mar. 2019, doi: 10.3390/S19051230.
- [34] B. Cho *et al.*, “Graphene-based gas sensor: Metal decoration effect and application to a flexible device,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 2, no. 27, pp. 5280–5285, Jul. 2014, doi: 10.1039/c4tc00510d.
- [35] T. Yoon *et al.*, “An ultra-sensitive, flexible and transparent gas detection film based on well-ordered flat polypyrrole on single-layered graphene,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, no. 5, pp. 2257–2263, Jan. 2018, doi: 10.1039/c7ta10019a.
- [36] P. G. Su and H. C. Shieh, “Flexible NO<sub>2</sub> sensors fabricated by layer-by-layer covalent anchoring and in situ reduction of graphene oxide,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 190, pp. 865–872, Jan. 2014, doi: 10.1016/J.SNB.2013.09.078.
- [37] Y. J. Yun, W. G. Hong, N. J. Choi, B. H. Kim, Y. Jun, and H. K. Lee, “Ultrasensitive and highly selective graphene-based single yarn for use in wearable gas sensor,” *Sci Rep*, vol. 5, p. 10904, Jun. 2015, doi: 10.1038/srep10904.
- [38] M. Rieu *et al.*, “Fully inkjet printed SnO<sub>2</sub> gas sensor on plastic substrate,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 236, pp. 1091–1097, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.SNB.2016.06.042.
- [39] R. Luo, H. Li, B. Du, S. Zhou, and Y. Chen, “A printed and flexible NO<sub>2</sub> sensor based on a solid polymer electrolyte,” *Front Chem*, vol. 7, no. APR, p. 408018, Apr. 2019, doi: 10.3389/FCHEM.2019.00286/BIBTEX.

- [40] M. M. Shokrieh and R. Rafiee, "Prediction of Young's modulus of graphene sheets and carbon nanotubes using nanoscale continuum mechanics approach," *Mater Des*, vol. 31, no. 2, pp. 790–795, Feb. 2010, doi: 10.1016/J.MATDES.2009.07.058.
- [41] Z. Han and A. Fina, "Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review," *Prog Polym Sci*, vol. 36, no. 7, pp. 914–944, Jul. 2011, doi: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2010.11.004.
- [42] Y. Wang and G. J. Weng, "Electrical Conductivity of Carbon Nanotube- and Graphene-Based Nanocomposites," in *Micromechanics and Nanomechanics of Composite Solids*, S. A. Meguid and G. J. Weng, Eds., Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 123–156. doi: 10.1007/978-3-319-52794-9\_4.
- [43] P. G. Su, C. T. Lee, C. Y. Chou, K. H. Cheng, and Y. S. Chuang, "Fabrication of flexible NO<sub>2</sub> sensors by layer-by-layer self-assembly of multi-walled carbon nanotubes and their gas sensing properties," *Sens Actuators B Chem*, vol. 139, no. 2, pp. 488–493, Jun. 2009, doi: 10.1016/J.SNB.2009.03.051.
- [44] H. Y. Jeong *et al.*, "Flexible room-temperature NO<sub>2</sub> gas sensors based on carbon nanotubes/reduced graphene hybrid films," *Appl Phys Lett*, vol. 96, no. 21, p. 213105, May 2010, doi: 10.1063/1.3432446.
- [45] B. Liu *et al.*, "A flexible NO<sub>2</sub> gas sensor based on polypyrrole/nitrogen-doped multiwall carbon nanotube operating at room temperature," *Sens Actuators B Chem*, vol. 295, pp. 86–92, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.SNB.2019.05.065.
- [46] P. B. Agarwal, B. Alam, D. S. Sharma, S. Sharma, S. Mandal, and A. Agarwal, "Flexible NO<sub>2</sub> gas sensor based on single-walled carbon nanotubes on

- polytetrafluoroethylene substrates,” *Flexible and Printed Electronics*, vol. 3, no. 3, p. 035001, 2018, doi: 10.1088/2058-8585/aacc8f.
- [47] P. Mishra *et al.*, “Fabrication of SWCNTs based flexible, trace level NO<sub>2</sub> gas sensor using spray coating technique,” *Environmental Science and Engineering*, pp. 669–670, 2014, doi: 10.1007/978-3-319-03002-9\_171/COVER.
- [48] C. Zhou *et al.*, “Printed thin-film transistors and NO<sub>2</sub> gas sensors based on sorted semiconducting carbon nanotubes by isoindigo-based copolymer,” *Carbon N Y*, vol. 108, pp. 372–380, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.CARBON.2016.07.035.
- [49] W. Li *et al.*, “Sprayed, Scalable, Wearable, and Portable NO<sub>2</sub> Sensor Array Using Fully Flexible AgNPs-All-Carbon Nanostructures,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 40, pp. 34485–34493, Oct. 2018, doi: 10.1021/ACSAMI.8B11254/SUPPL\_FILE/AM8B11254\_SI\_001.PDF.
- [50] J. J. Pyeon *et al.*, “Highly sensitive flexible NO<sub>2</sub> sensor composed of vertically aligned 2D SnS<sub>2</sub> operating at room temperature,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 8, no. 34, pp. 11874–11881, Sep. 2020, doi: 10.1039/D0TC02242J.
- [51] H. J. Park *et al.*, “Highly flexible, mechanically stable, and sensitive NO<sub>2</sub> gas sensors based on reduced graphene oxide nanofibrous mesh fabric for flexible electronics,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 257, pp. 846–852, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.SNB.2017.11.032.
- [52] X. Q. Zheng and H. Y. Cheng, “Flexible and stretchable metal oxide gas sensors for healthcare,” *Sci China Technol Sci*, vol. 62, no. 2, pp. 209–223, Feb. 2019, doi: 10.1007/S11431-018-9397-5/METRICS.

- [53] N. Yi *et al.*, “Stretchable, ultrasensitive, and low-temperature NO<sub>2</sub> sensors based on MoS<sub>2</sub>@rGO nanocomposites,” *Materials Today Physics*, vol. 15, p. 100265, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.MTPHYS.2020.100265.
- [54] T. Q. Trung, A. Hanif, S. Siddiqui, E. Roh, W. Lee, and N.-E. Lee, “A stretchable and highly sensitive chemical sensor using multilayered network of polyurethane nanofibres with self-assembled reduced graphene oxide,” *2d Mater*, vol. 4, no. 2, p. 025062, 2017.
- [55] J. Wu *et al.*, “Extremely Deformable, Transparent, and High-Performance Gas Sensor Based on Ionic Conductive Hydrogel,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 11, no. 2, pp. 2364–2373, Jan. 2019, doi: 10.1021/ACSAMI.8B17437/SUPPL\_FILE/AM8B17437\_SI\_001.PDF.
- [56] D. C. Joy, “Scanning Electron Microscopy: Theory, History and Development of the Field Emission Scanning Electron Microscope,” *Biological Field Emission Scanning Electron Microscopy: Volume I: Volume II*, vol. 1–2, pp. 1–6, Jan. 2019, doi: 10.1002/9781118663233.CH1.
- [57] E. Atkins, “Elements of X-ray Diffraction,” *Physics Bulletin*, vol. 29, no. 12, p. 572, 1978, doi: 10.1088/0031-9112/29/12/034.
- [58] A. Guinier, P. Lorrain, D. S. Lorrain, and J. Gillis, “X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies,” *Phys Today*, vol. 17, no. 4, pp. 70–72, Apr. 1964, doi: 10.1063/1.3051547.
- [59] D. Briggs, “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg Perkin-Elmer Corp.,

- Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 pp. \$195,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 3, no. 4, pp. v–v, Aug. 1981, doi: 10.1002/SIA.740030412.
- [60] N. L. Alpert, W. E. Keiser, and H. A. Szymanski, *IR: theory and practice of infrared spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [61] P. Bansal, M. Hall, M. J. Realf, J. H. Lee, and A. S. Bommarius, “Multivariate statistical analysis of X-ray data from cellulose: A new method to determine degree of crystallinity and predict hydrolysis rates,” *Bioresour Technol*, vol. 101, no. 12, pp. 4461–4471, Jun. 2010, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2010.01.068.
- [62] S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla, and D. K. Johnson, “Cellulose crystallinity index: Measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance,” *Biotechnol Biofuels*, vol. 3, no. 1, pp. 1–10, May 2010, doi: 10.1186/1754-6834-3-10/TABLES/2.
- [63] A. Cao, C. Xu, J. Liang, D. Wu, and B. Wei, “X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes,” *Chem Phys Lett*, vol. 344, no. 1–2, pp. 13–17, Aug. 2001, doi: 10.1016/S0009-2614(01)00671-6.
- [64] J. Li, W. Zhao, F. Huang, A. Manivannan, and N. Wu, “Single-crystalline Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO nanoplatelet arrays as supercapacitor electrodes,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 12, pp. 5103–5109, Dec. 2011, doi: 10.1039/C1NR10802F.
- [65] Z. Li, J. Han, L. Fan, and R. Guo, “In-situ controllable growth of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> with different morphologies on reduced graphene oxide sheets and capacitive

- performance for supercapacitors,” *Colloid Polym Sci*, vol. 294, no. 4, pp. 681–689, Apr. 2016, doi: 10.1007/S00396-015-3826-Y/METRICS.
- [66] S. Sharma, S. Hussain, S. Singh, and S. S. Islam, “MWCNT-conducting polymer composite based ammonia gas sensors: A new approach for complete recovery process,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 194, pp. 213–219, Apr. 2014, doi: 10.1016/J.SNB.2013.12.050.
- [67] M. Hayyan, A. Abo-Hamad, M. A. H. AlSaadi, and M. A. Hashim, “Functionalization of graphene using deep eutectic solvents,” *Nanoscale Res Lett*, vol. 10, no. 1, p. 324, Dec. 2015, doi: 10.1186/s11671-015-1004-2.
- [68] S. Srihasam, K. Thyagarajan, M. Korivi, V. R. Lebaka, and S. P. R. Mallem, “Phytogenic Generation of NiO Nanoparticles Using Stevia Leaf Extract and Evaluation of Their In-Vitro Antioxidant and Antimicrobial Properties,” *Biomolecules 2020, Vol. 10, Page 89*, vol. 10, no. 1, p. 89, Jan. 2020, doi: 10.3390/BIOM10010089.
- [69] M. S. Vidhya *et al.*, “Nickel–cobalt hydroxide: a positive electrode for supercapacitor applications,” *RSC Adv*, vol. 10, no. 33, pp. 19410–19418, May 2020, doi: 10.1039/D0RA01890B.
- [70] S. Sarkar, M. Pradhan, A. K. Sinha, M. Basu, Y. Negishi, and T. Pal, “An aminolytic approach toward hierarchical  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanoporous architectures: A Bimodal forum for photocatalytic and surface-enhanced Raman scattering activity,” *Inorg Chem*, vol. 49, no. 19, pp. 8813–8827, Oct. 2010, doi: 10.1021/IC1015065/SUPPL\_FILE/IC1015065\_SI\_002.PDF.



- [71] G. J. Ko *et al.*, “Biodegradable, flexible silicon nanomembrane-based NO<sub>x</sub> gas sensor system with record-high performance for transient environmental monitors and medical implants,” *NPG Asia Mater*, vol. 12, no. 1, p. 71, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41427-020-00253-0.
- [72] V. Annapureddy *et al.*, “Room-Temperature Solid-State Grown WO<sub>3</sub>- $\delta$  Film on Plastic Substrate for Extremely Sensitive Flexible NO<sub>2</sub> Gas Sensors,” *Adv Mater Interfaces*, vol. 5, no. 1, p. 1700811, Jan. 2018, doi: 10.1002/admi.201700811.
- [73] H. J. Park *et al.*, “Highly flexible, mechanically stable, and sensitive NO<sub>2</sub> gas sensors based on reduced graphene oxide nanofibrous mesh fabric for flexible electronics,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 257, pp. 846–852, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.SNB.2017.11.032.
- [74] J. Wu *et al.*, “Flexible, 3D SnS<sub>2</sub>/Reduced graphene oxide heterostructured NO<sub>2</sub> sensor,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 305, p. 127445, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127445>.
- [75] Z. Yang *et al.*, “Flexible resistive NO<sub>2</sub> gas sensor of three-dimensional crumpled MXene Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/ZnO spheres for room temperature application,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 326, p. 128828, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.SNB.2020.128828.
- [76] X. Wang *et al.*, “Large-Area Flexible Printed Thin-Film Transistors with Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes for NO<sub>2</sub>Sensors,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 46, pp. 51797–51807, Nov. 2020, doi: 10.1021/ACSAMI.0C13824/SUPPL\_FILE/AM0C13824\_SI\_001.PDF.

- [77] D. Kumar *et al.*, “Effect of single wall carbon nanotube networks on gas sensor response and detection limit,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 240, pp. 1134–1140, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.SNB.2016.09.095.
- [78] U. Yaqoob, D. T. Phan, A. S. M. I. Uddin, and G. S. Chung, “Highly flexible room temperature NO<sub>2</sub> sensor based on MWCNTs-WO<sub>3</sub> nanoparticles hybrid on a PET substrate,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 221, pp. 760–768, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.SNB.2015.06.137.
- [79] P. B. Agarwal, B. Alam, D. S. Sharma, S. Sharma, S. Mandal, and A. Agarwal, “Flexible NO<sub>2</sub> gas sensor based on single-walled carbon nanotubes on polytetrafluoroethylene substrates,” *Flexible and Printed Electronics*, vol. 3, no. 3, p. 035001, Jul. 2018, doi: 10.1088/2058-8585/AACC8F.
- [80] H. Orelma, A. Hokkanen, I. Leppänen, K. Kammiovirta, M. Kapulainen, and A. Harlin, “Optical cellulose fiber made from regenerated cellulose and cellulose acetate for water sensor applications,” *Cellulose*, vol. 27, no. 3, pp. 1543–1553, Feb. 2020, doi: 10.1007/S10570-019-02882-3/FIGURES/6.
- [81] C. Martínez-Sánchez, C. Regmi, S. W. Lee, and V. Rodríguez-González, “Effects of Ce Doping on the Photocatalytic and Electrochemical Performance of Nickel Hydroxide Nanostructures,” *Top Catal*, vol. 64, no. 1–2, pp. 73–83, Jan. 2021, doi: 10.1007/S11244-020-01295-Y/METRICS.
- [82] Y. Lv, W. Yao, X. Ma, C. Pan, R. Zong, and Y. Zhu, “The surface oxygen vacancy induced visible activity and enhanced UV activity of a ZnO<sub>1-x</sub> photocatalyst,”

- Catal Sci Technol*, vol. 3, no. 12, pp. 3136–3146, Nov. 2013, doi: 10.1039/C3CY00369H.
- [83] Y. Yang, Y. Wang, and S. Yin, “Oxygen vacancies confined in SnO<sub>2</sub> nanoparticles for desirable electronic structure and enhanced visible light photocatalytic activity,” *Appl Surf Sci*, vol. 420, pp. 399–406, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.APSUSC.2017.05.176.
- [84] M. A. Oliver-Tolentino *et al.*, “An approach to understanding the electrocatalytic activity enhancement by superexchange interaction toward OER in alkaline media of Ni-Fe LDH,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 39, pp. 22432–22438, Oct. 2014, doi: 10.1021/JP506946B/SUPPL\_FILE/JP506946B\_SI\_001.PDF.
- [85] M. Mohammadjoo, Z. N. Khorshidi, S. K. Sadrnezhad, and V. Mazinani, “Synthesis and characterization of nickel oxide nanoparticle with wide band gap energy prepared via thermochemical processing,” *Nanosci. Nanotechnol. Int. J.*, vol. 4, no. 1, pp. 6–9, 2014.
- [86] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, “Raman spectroscopy of carbon nanotubes,” *Phys Rep*, vol. 409, no. 2, pp. 47–99, Mar. 2005, doi: 10.1016/J.PHYSREP.2004.10.006.
- [87] X. Zhao and Y. Ando, “Raman spectra and X-ray diffraction patterns of carbon nanotubes prepared by hydrogen arc discharge,” *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, vol. 37, no. 9 A, pp. 4846–4849, Sep. 1998, doi: 10.1143/JJAP.37.4846/XML.

- [88] A. A. K. King *et al.*, “A new raman metric for the characterisation of graphene oxide and its derivatives,” *Sci Rep*, vol. 6, p. 19491, Jan. 2016, doi: 10.1038/srep19491.
- [89] L. Saadi, C. Lambert-Mauriat, V. Oison, H. Ouali, and R. Hayn, “Mechanism of NO<sub>x</sub> sensing on WO<sub>3</sub> surface: First principle calculations,” *Appl Surf Sci*, vol. 293, pp. 76–79, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.APSUSC.2013.12.095.
- [90] J. Park, B. Y. Yoon, C. O. Park, W. J. Lee, and C. B. Lee, “Sensing behavior and mechanism of mixed potential NO<sub>x</sub> sensors using NiO, NiO(+YSZ) and CuO oxide electrodes,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 135, no. 2, pp. 516–523, Jan. 2009, doi: 10.1016/J.SNB.2008.10.006.
- [91] Y. Sun, X. Hu, W. Luo, and Y. Huang, “Ultrafine MoO<sub>2</sub> nanoparticles embedded in a carbon matrix as a high-capacity and long-life anode for lithium-ion batteries,” *J Mater Chem*, vol. 22, no. 2, pp. 425–431, Dec. 2011, doi: 10.1039/C1JM14701C.
- [92] J. V. Rojas, M. Toro-Gonzalez, M. C. Molina-Higgins, and C. E. Castano, “Facile radiolytic synthesis of ruthenium nanoparticles on graphene oxide and carbon nanotubes,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 205, pp. 28–35, Mar. 2016, doi: 10.1016/J.MSEB.2015.12.005.
- [93] F. Liu, X. Wang, J. Hao, S. Han, J. Lian, and Q. Jiang, “High Density Arrayed Ni/NiO Core-shell Nanospheres Evenly Distributed on Graphene for Ultrahigh Performance Supercapacitor,” *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, p. 17709, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-17899-6.

- [94] B. P. Payne, M. C. Biesinger, and N. S. McIntyre, "The study of polycrystalline nickel metal oxidation by water vapour," *J Electron Spectros Relat Phenomena*, vol. 175, no. 1–3, pp. 55–65, Dec. 2009, doi: 10.1016/J.ELSPEC.2009.07.006.
- [95] L. Zhang *et al.*, "Facile synthesis and ultrahigh ethanol response of hierarchically porous ZnO nanosheets," *Sens Actuators B Chem*, vol. 161, no. 1, pp. 209–215, Jan. 2012, doi: 10.1016/J.SNB.2011.10.021.
- [96] S. Wang *et al.*, "Influence of Al<sup>3+</sup> and P<sup>5+</sup> ion contents on the valence state of Yb<sup>3+</sup> ions and the dispersion effect of Al<sup>3+</sup> and P<sup>5+</sup> ions on Yb<sup>3+</sup> ions in silica glass," *J Mater Chem C Mater*, vol. 2, no. 22, pp. 4406–4414, Jun. 2014, doi: 10.1039/c3tc32576h.
- [97] A. M. Hengne *et al.*, "Ni-Sn-supported ZrO<sub>2</sub> catalysts modified by indium for selective CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol," *ACS Omega*, vol. 3, no. 4, pp. 3688–3701, Apr. 2018, doi: 10.1021/ACSOMEGA.8B00211/ASSET/IMAGES/LARGE/AO-2018-00211Y\_0019.JPEG.
- [98] Q. Li *et al.*, "Investigation on tailoring physical properties of Nickel Oxide thin films grown by dc magnetron sputtering," *Mater Res Express*, vol. 7, no. 1, p. 016427, Jan. 2020, doi: 10.1088/2053-1591/AB69C5.
- [99] S. Q. Liu *et al.*, "Amorphous Ni(OH)<sub>2</sub> encounter with crystalline CuS in hollow spheres: A mesoporous nano-shelled heterostructure for hydrogen evolution electrocatalysis," *Nano Energy*, vol. 44, pp. 7–14, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.NANOEN.2017.11.063.

- [100] L. N. Tong *et al.*, “Photoluminescence studies on structural defects and room temperature ferromagnetism in Ni and Ni-H doped ZnO nanoparticles,” *J Appl Phys*, vol. 108, no. 2, p. 023906, Jul. 2010, doi: 10.1063/1.3460644.
- [101] X. Yan, L. Tian, and X. Zhang, “Channels in cell membranes and synchrotron radiation,” *He Jishu/Nuclear Techniques*, vol. 27, no. 1, p. 1, Jan. 2004.
- [102] J. Baltrusaitis, P. M. Jayaweera, and V. H. Grassian, “XPS study of nitrogen dioxide adsorption on metal oxide particle surfaces under different environmental conditions,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 37, pp. 8295–8305, Sep. 2009, doi: 10.1039/B907584D.
- [103] P. M. Martinez *et al.*, “Silver Nanowires on Carbon Nanotube Aerogel Sheets for Flexible, Transparent Electrodes,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 11, no. 35, pp. 32235–32243, Sep. 2019, doi: 10.1021/ACSAMI.9B06368/SUPPL\_FILE/AM9B06368\_SI\_001.PDF.
- [104] A. Cao, C. Xu, J. Liang, D. Wu, and B. Wei, “X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes,” *Chem Phys Lett*, vol. 344, no. 1–2, pp. 13–17, Aug. 2001, doi: 10.1016/S0009-2614(01)00671-6.
- [105] M. Farahmandjou, M. Zarinkamar, and T. P. Firoozabadi, “Synthesis of Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub>) nanoparticles using simple CO-precipitation method,” *Revista mexicana de física*, vol. 62, no. 5, pp. 496–499, 2016.
- [106] S. L. Clavijo-Chaparro, A. Hernández-Gordillo, R. Camposeco-Solis, and V. Rodríguez-González, “Water splitting behavior of copper-cerium oxide nanorods

- and nanocubes using hydrazine as a scavenging agent,” *J Mol Catal A Chem*, vol. 423, pp. 143–150, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.MOLCATA.2016.06.011.
- [107] S. Phoka, P. Laokul, E. Swatsitang, V. Promarak, S. Seraphin, and S. Maensiri, “Synthesis, structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route,” *Mater Chem Phys*, vol. 115, no. 1, pp. 423–428, May 2009, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2008.12.031.
- [108] N. T. McDevitt and W. L. Baun, “Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700-240 cm<sup>-1</sup>),” *Spectrochimica Acta*, vol. 20, no. 5, pp. 799–808, May 1964, doi: 10.1016/0371-1951(64)80079-5.
- [109] R. W. Silverstein and G. C. Bassler, “Spectrometric identification of organic compounds,” *J Chem Educ*, vol. 39, no. 11, pp. 546–553, 1962, doi: 10.1021/ED039P546.
- [110] S. Sharma, S. Hussain, S. Singh, and S. S. Islam, “MWCNT-conducting polymer composite based ammonia gas sensors: A new approach for complete recovery process,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 194, pp. 213–219, Apr. 2014, doi: 10.1016/J.SNB.2013.12.050.
- [111] S. K. Kannan and M. Sundrarajan, “A green approach for the synthesis of a cerium oxide nanoparticle: characterization and antibacterial activity,” *Int J Nanosci*, vol. 13, no. 03, p. 1450018, 2014.
- [112] H. Jiang *et al.*, “One-pot microwave-hydrothermally synthesized carbon nanotube-cerium oxide nanocomposites for enhanced visible photodegradation of acid orange

- 7,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, no. 41, pp. 23743–23753, Oct. 2020, doi: 10.1039/D0CP00431F.
- [113] J. Wu *et al.*, “Extremely Deformable, Transparent, and High-Performance Gas Sensor Based on Ionic Conductive Hydrogel,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 11, no. 2, pp. 2364–2373, Jan. 2019, doi: 10.1021/ACSAMI.8B17437/SUPPL\_FILE/AM8B17437\_SI\_001.PDF.
- [114] B. Cho *et al.*, “Graphene-based gas sensor: Metal decoration effect and application to a flexible device,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 2, no. 27, pp. 5280–5285, Jul. 2014, doi: 10.1039/c4tc00510d.
- [115] T. Yoon *et al.*, “An ultra-sensitive, flexible and transparent gas detection film based on well-ordered flat polypyrrole on single-layered graphene,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, no. 5, pp. 2257–2263, Jan. 2018, doi: 10.1039/c7ta10019a.
- [116] P. G. Su and H. C. Shieh, “Flexible NO<sub>2</sub> sensors fabricated by layer-by-layer covalent anchoring and in situ reduction of graphene oxide,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 190, pp. 865–872, Jan. 2014, doi: 10.1016/J.SNB.2013.09.078.
- [117] Y. J. Yun, W. G. Hong, N. J. Choi, B. H. Kim, Y. Jun, and H. K. Lee, “Ultrasensitive and highly selective graphene-based single yarn for use in wearable gas sensor,” *Sci Rep*, vol. 5, p. 10904, Jun. 2015, doi: 10.1038/srep10904.
- [118] P. G. Su, C. T. Lee, C. Y. Chou, K. H. Cheng, and Y. S. Chuang, “Fabrication of flexible NO<sub>2</sub> sensors by layer-by-layer self-assembly of multi-walled carbon nanotubes and their gas sensing properties,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 139, no. 2, pp. 488–493, Jun. 2009, doi: 10.1016/J.SNB.2009.03.051.



- [119] S. Ammu *et al.*, “Flexible, all-organic chemiresistor for detecting chemically aggressive vapors,” *J Am Chem Soc*, vol. 134, no. 10, pp. 4553–4556, Mar. 2012, doi: 10.1021/JA300420T/SUPPL\_FILE/JA300420T\_SI\_002.PDF.
- [120] B. Liu *et al.*, “A flexible NO<sub>2</sub> gas sensor based on polypyrrole/nitrogen-doped multiwall carbon nanotube operating at room temperature,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 295, pp. 86–92, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.SNB.2019.05.065.
- [121] H. Y. Jeong *et al.*, “Flexible room-temperature NO<sub>2</sub> gas sensors based on carbon nanotubes/reduced graphene hybrid films,” *Appl Phys Lett*, vol. 96, no. 21, p. 213105, May 2010, doi: 10.1063/1.3432446.
- [122] Y. Yang *et al.*, “Growth of small sized CeO<sub>2</sub> particles in the interlayers of expanded graphite for high-performance room temperature NO<sub>x</sub> gas sensors,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 1, no. 41, pp. 12742–12749, Oct. 2013, doi: 10.1039/C3TA12399E.
- [123] J. Wu *et al.*, “Extremely Deformable, Transparent, and High-Performance Gas Sensor Based on Ionic Conductive Hydrogel,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 11, no. 2, pp. 2364–2373, Jan. 2019, doi: 10.1021/ACSAMI.8B17437/SUPPL\_FILE/AM8B17437\_SI\_001.PDF.
- [124] S. Guo *et al.*, “Development of a Cloud-Based Epidermal MoSe<sub>2</sub> Device for Hazardous Gas Sensing,” *Adv Funct Mater*, vol. 29, no. 18, p. 1900138, May 2019, doi: 10.1002/adfm.201900138.

- [125] N. Yi *et al.*, “Stretchable, ultrasensitive, and low-temperature NO<sub>2</sub> sensors based on MoS<sub>2</sub>@rGO nanocomposites,” *Materials Today Physics*, vol. 15, p. 100265, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.MTPHYS.2020.100265.
- [126] G. J. Ko *et al.*, “Biodegradable, flexible silicon nanomembrane-based NO<sub>x</sub> gas sensor system with record-high performance for transient environmental monitors and medical implants,” *NPG Asia Mater*, vol. 12, no. 1, p. 71, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41427-020-00253-0.
- [127] J. Hu *et al.*, “Light-assisted recovery for a highly-sensitive NO<sub>2</sub> sensor based on RGO-CeO<sub>2</sub> hybrids,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 270, pp. 119–129, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.SNB.2018.05.027.
- [128] M. Breedon, M. J. S. Spencer, and I. Yarovsky, “Adsorption of NO<sub>2</sub> on oxygen deficient ZnO(2110) for gas sensing applications: A DFT study,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 39, pp. 16603–16610, Oct. 2010, doi: 10.1021/JP105733P/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2010-05733P\_0007.GIF.
- [129] G. J. H. Melvin, Q. Q. Ni, Y. Suzuki, and T. Natsuki, “Microwave-absorbing properties of silver nanoparticle/carbon nanotube hybrid nanocomposites,” *J Mater Sci*, vol. 49, no. 14, pp. 5199–5207, Apr. 2014, doi: 10.1007/S10853-014-8229-9/METRICS.
- [130] A. Radoń, P. Włodarczyk, and D. Łukowiec, “Structure, temperature and frequency dependent electrical conductivity of oxidized and reduced electrochemically exfoliated graphite,” *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 99, pp. 82–90, May 2018, doi: 10.1016/J.PHYSE.2018.01.025.

- [131] L. Zhang, Q. Fang, Y. Huang, K. Xu, P. K. Chu, and F. Ma, "Oxygen Vacancy Enhanced Gas-Sensing Performance of CeO<sub>2</sub>/Graphene Heterostructure at Room Temperature," *Anal Chem*, vol. 90, no. 16, pp. 9821–9829, Aug. 2018, doi: 10.1021/ACS.ANALCHEM.8B01768/SUPPL\_FILE/AC8B01768\_SI\_001.PDF.
- [132] Y. Yang, Y. Wang, and S. Yin, "Oxygen vacancies confined in SnO<sub>2</sub> nanoparticles for desirable electronic structure and enhanced visible light photocatalytic activity," *Appl Surf Sci*, vol. 420, pp. 399–406, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.APSUSC.2017.05.176.
- [133] Q. Liu *et al.*, "Surface oxygen vacancy and defect engineering of WO<sub>3</sub> for improved visible light photocatalytic performance," *Catal Sci Technol*, vol. 8, no. 17, pp. 4399–4406, Jan. 2018, doi: 10.1039/c8cy00994e.
- [134] J. Hu *et al.*, "Light-assisted recovery for a highly-sensitive NO<sub>2</sub> sensor based on RGO-CeO<sub>2</sub> hybrids," *Sens Actuators B Chem*, vol. 270, pp. 119–129, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.SNB.2018.05.027.
- [135] J. Hu *et al.*, "Enhanced NO<sub>2</sub> sensing performance of reduced graphene oxide by in situ anchoring carbon dots," *J Mater Chem C Mater*, vol. 5, no. 27, pp. 6862–6871, Jul. 2017, doi: 10.1039/C7TC01208J.
- [136] J. Wang *et al.*, "Enhanced NH<sub>3</sub> gas-sensing performance of silica modified CeO<sub>2</sub> nanostructure based sensors," *Sens Actuators B Chem*, vol. 255, pp. 862–870, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.SNB.2017.08.149.

- [137] X. Liu *et al.*, “Mesoporous-shelled CeO<sub>2</sub> hollow nanospheres synthesized by a one-pot hydrothermal route and their catalytic performance,” *CrystEngComm*, vol. 15, no. 38, pp. 7769–7775, 2013, doi: 10.1039/C3CE40959G.
- [138] D. N. Oosthuizen, D. E. Motaung, and H. C. Swart, “Gas sensors based on CeO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by chemical precipitation method and their temperature-dependent selectivity towards H<sub>2</sub>S and NO<sub>2</sub> gases,” *Appl Surf Sci*, vol. 505, p. 144356, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.APSUSC.2019.144356.
- [139] H. Wang, F. Li, Y. Dong, Z. Li, and G. L. Wang, “Ferricyanide stimulated cathodic photoelectrochemistry of flower-like bismuth oxyiodide under ambient air: A general strategy for robust bioanalysis,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 288, pp. 683–690, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.SNB.2019.03.066.
- [140] R. K. Eraiah and G. Madras, “Metal-metal charge transfer and interfacial charge transfer mechanism for the visible light photocatalytic activity of cerium and nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub>,” *J Solgel Sci Technol*, vol. 71, no. 2, pp. 193–203, Apr. 2014, doi: 10.1007/S10971-014-3350-4/METRICS.
- [141] A. F. Zedan and A. S. AlJaber, “Combustion Synthesis of Non-Precious CuO-CeO<sub>2</sub> Nanocrystalline Catalysts with Enhanced Catalytic Activity for Methane Oxidation,” *Materials 2019, Vol. 12, Page 878*, vol. 12, no. 6, p. 878, Mar. 2019, doi: 10.3390/MA12060878.
- [142] C. Ma *et al.*, “Oxygen-vacancy-promoted catalytic wet air oxidation of phenol from MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 43, pp. 27079–27088, May 2017, doi: 10.1039/C7RA04037G.

- [143] E. Mazzotta, S. Rella, A. Turco, and C. Malitesta, “XPS in development of chemical sensors,” *RSC Adv*, vol. 5, no. 101, pp. 83164–83186, Sep. 2015, doi: 10.1039/C5RA14139G.
- [144] H. J. Kim and S. I. Yoo, “Enhanced low field magnetoresistance in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites,” *J Alloys Compd*, vol. 521, pp. 30–34, Apr. 2012, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2011.12.121.
- [145] L. Z. Fan, T. T. Chen, W. L. Song, X. Li, and S. Zhang, “High nitrogen-containing cotton derived 3D porous carbon frameworks for high-performance supercapacitors,” *Sci Rep*, vol. 5, p. 15388, Oct. 2015, doi: 10.1038/srep15388.
- [146] J. Baltrusaitis, P. M. Jayaweera, and V. H. Grassian, “XPS study of nitrogen dioxide adsorption on metal oxide particle surfaces under different environmental conditions,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 37, pp. 8295–8305, Sep. 2009, doi: 10.1039/B907584D.

# Anexos

A continuación, se presentan las carátulas de las publicaciones que salieron de este trabajo.

Journal of Alloys and Compounds 903 (2022) 163896



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jalcom](http://www.elsevier.com/locate/jalcom)



## A highly sensitive and biodegradable NO<sub>2</sub> sensor made with CNTs and Ni(OH)<sub>2</sub>/NiO:Yb microparticles



A. Molina<sup>a</sup>, A.I. Oliva<sup>b</sup>, A. Zakhidov<sup>c,d</sup>, E. Valadez-Renteria<sup>a</sup>, V. Rodriguez-Gonzalez<sup>a</sup>,  
A. Encinas<sup>a</sup>, J. Oliva<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> CONACYT-División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C., 78216 San Luis Potosí, SLP, Mexico

<sup>b</sup> Cinvestav IPN, Unidad Mérida, Depto. de Física Aplicada, A.P. 73-Cordemex, 97310 Mérida, Yucatán, Mexico

<sup>c</sup> NanoTech Institute, The University of Texas at Dallas, Richardson, TX 75080, USA

<sup>d</sup> National University of Science and Technology, NUST MISIS, Moscow, Russia

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 18 August 2021

Received in revised form 16 January 2022

Accepted 18 January 2022

Available online 22 January 2022

#### Keywords:

NO<sub>2</sub> gas

Biodegradable sensor

Carbon nanotubes

Nickel oxide

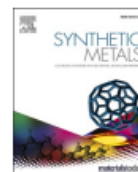
Nickel hydroxide

Response time

### ABSTRACT

This work reports the fabrication of flexible and biodegradable sensors for NO<sub>2</sub> detection. The sensors were fabricated by depositing Yb doped Nickel oxides (or hydroxides) on a flexible and biodegradable support of algae-sheets/CNTs. According to the analysis by X-ray diffraction, the Ni(OH)<sub>2</sub>:Yb and the NiO:Yb employed to make the sensors presented hexagonal and cubic phases, respectively. The Ni(OH)<sub>2</sub>:Yb and the NiO:Yb were synthesized at 200 and 400 °C, therefore, they are named as NiYe200-OH and NiYe400-O, respectively. In addition, the analysis by scanning electron microscopy revealed that the Ni(OH)<sub>2</sub>:Yb and the NiO:Yb consisted in porous microparticles with sizes of 25–47 μm and 1–25 μm, respectively. Those microparticles were the sensitive material for the gas detection, since the gas detection was not possible without them. The gas detection tests for NO<sub>2</sub> (100 ppm at room temperature) were firstly achieved in the unbent state and the sensors made with NiYe200-OH and NiYe400-O powders presented the lowest response/recovery times of 16/252 s and 19/361 s, respectively. Surprisingly, the values of response/recovery times decreased by 37%/16% and by 26%/32% for the AS-CNT/NiYe200-OH and AS-CNT/NiYe400-O sensors, respectively, after bending them (at a radius of curvature of 0.8 cm). The sensors were able to detect NO<sub>2</sub> gas because they had on their surface oxygen vacancy defects, which acted as active sites for the adsorption of NO<sub>2</sub> molecules. The presence of such defects was demonstrated by the XPS, absorbance and Raman measurements. Some advantages of the sensors were: 1) their capacity to operate with very low power (200–300 μW) and 2) their ability to be recovered for the next cycle of detection without the use of UV radiation or heating, which is normally used to recover the capacity of the sensor for gas detection. Hence, the results showed this work indicate that our gas sensor could be used for the detection of noxious gases and can be used in portable applications due to their compact size and light-weight. Most importantly, most of their mass (~92%) is biodegradable, making them eco-friendly.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.



## Efficient NO<sub>2</sub> detection and the sensing mechanism of stretchable/biodegradable MWCNT based sensors decorated with CeO<sub>2</sub> nanoparticles

A. Molina<sup>a</sup>, M. Al-Sardar<sup>b</sup>, V. Rodriguez-Gonzalez<sup>a</sup>, V. Escobar-Barrios<sup>a</sup>, A.A. Zakhidov<sup>b,c</sup>, A.I. Mtz-Enriquez<sup>d</sup>, A. Encinas<sup>a</sup>, J. Oliva<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> CONACYT-División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., 78216 San Luis Potosí, SLP, Mexico

<sup>b</sup> NanoTech Institute, The University of Texas at Dallas, Richardson, TX 75080, USA

<sup>c</sup> National University of Science and Technology, NUST MISiS, Moscow, Russia

<sup>d</sup> Cinvestav Unidad Saltillo, Parque Industrial, Ramos Arizpe, Coahuila 25900, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

NO<sub>2</sub> gas  
Stretchable sensor  
Carbon nanotubes  
CeO<sub>2</sub> nanorods  
Biodegradable sensors

### ABSTRACT

We report the performance of stretchable sensors for the NO<sub>2</sub> detection, which were fabricated by depositing multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/CeO<sub>2</sub> composites on a silicon rubber. SEM images of the sensor's surface revealed that the MWCNTs are interconnected forming long carbon fibers, while the CeO<sub>2</sub> powders consisted in a mixture of nanorods and porous coalesced nanoparticles. The detection tests for the NO<sub>2</sub> gas were carried out by using sensors stretched at 0%, 50% and 100% strain. The best performance for the NO<sub>2</sub> detection (1, 100 and 1000 ppm) was observed for the sensor stretched at 100% strain, since it produced a detection response  $\approx$  3.25 times faster than that for the non-stretched sensor (0% strain). Moreover, the sensor elongated up to 100% strain presented the lowest response and recovery times of 25.6 and 383.9 s, respectively. The improvement of the detection response and the reduction of the response/recovery times were caused by the increase of the oxygen vacancy defects (active sites for the adsorption of NO<sub>2</sub> molecules) on the sensor's surface when the tensile strain is applied. The presence of these defects was confirmed by Raman, XPS and absorbance measurements. Additionally, MWCNTs/CeO<sub>2</sub> composites were deposited on a jelly based substrate to construct a flexible and biodegradable sensor. Interestingly, this device had even lower response/recovery times (22.9/345.2 s) than the stretchable sensors for the detection of NO<sub>2</sub> (100 ppm). The response times for the stretchable/biodegradable sensors are among the lowest reported so far and the sensors operate at low energy consumption (50–67  $\mu$ W).

