

Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados (SnO_2 y Al_2O_3) para potenciales aplicaciones como sensores de gases

Synthesis and characterization of nanostructured materials (SnO_2 and Al_2O_3) for potential applications as gas sensors

O. Melgar^{1*}, Ildemán Abrego², Gricelda Bethancourt², Velumani Subramaniam³

¹ Centro de Investigación e Innovación Eléctrica, Mecánica y de la Industria, Universidad Tecnológica de Panamá, Panamá

² Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad Tecnológica de Panamá, Panamá

³ Department of Electrical Engineering, Av. 2508 National Polytechnic Institute, Gustavo A. Madero, San Pedro Zacatenco, 07360 Mexico City, Mexico.

*Autor de correspondencia: orlando.melgar@utp.ac.pa

RESUMEN— En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización morfológica y estructural de membranas nanoporosas de óxido de aluminio (Al_2O_3) y nanohilos de óxido de estaño (SnO_x). Las plantillas de Al_2O_3 con deposición de estaño fueron tratadas térmicamente a 400, 450, 500 y 550 °C para la obtención de óxido de estaño (SnO_x). Las diferentes muestras fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos X (XRD). Las imágenes SEM presentan una distribución homogénea de poros sobre las membranas de Al_2O_3 con un valor estimado de porosidad de 19.7%. Los parámetros morfológicos obtenidos a partir de estas imágenes muestran tamaño de poros con diámetro promedio de 24.4 nm, y espesor de plantilla nanoporosa de 12.0 μm . Se estimó la densidad de poros en las muestras de aproximadamente 4.27×10^7 poros/ cm^2 . Los patrones de XRD de las muestras preparadas evidencian la formación de la estructura nanocristalina fase rutilo, SnO_2 , para las muestras sinterizadas a 550 °C. Las propiedades de materiales nanoestructurados de SnO_2 son responsables de un gran número de aplicaciones tecnológicas que resultan interesantes en el campo de la ciencia de los materiales. Los resultados presentados demuestran que las metodologías empleadas en la síntesis de nanohilos de SnO_2 producen buena calidad de nanoestructuras para potenciales aplicaciones como sensores de gases.

Palabras clave— Anodización, electrodeposición, caracterización morfológica, caracterización estructural, materiales nanoestructurados, nanohilos, óxidos metálicos.

ABSTRACT— This paper describes the synthesis, morphological and structural characterization of nanoporous aluminum oxide templates (Al_2O_3) and tin oxide nanowires (SnO_x). The templates of Al_2O_3 with tin deposition were treated thermally at 400, 450, 500 and 550 °C to obtain tin oxide (SnO_x). The different samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) and X-ray Diffraction (XRD). SEM images present a homogeneous pore distribution over the templates of Al_2O_3 with an estimated porosity value of 19.7%. The morphological parameters obtained from these images show pores size with an average diameter of 24.4 nm, and a nanoporous template thickness of 12.0 μm . Pore density was estimated in samples of approximately 4.27×10^7 pores/ cm^2 . The XRD patterns of the prepared samples evidence the formation of the nanocrystalline structure phase rutile, SnO_2 , for the sintered samples at 550 °C. The properties of nanostructured materials from SnO_2 are responsible for many technological applications that are interesting in the field of material science. The results presented demonstrate that the methodologies used in the synthesis of nanowires from SnO_2 produce a good quality nanostructure for potential applications such as gas sensors.

Keywords— Anodization, electrodeposition, morphological characterization, structural characterization, nanostructured materials, nanowires, metal oxides.

1. Introducción

En el campo de la nanotecnología, algunas formas de óxidos metálicos desempeñan un rol importante en áreas de la química, física y ciencia de los materiales [1]. Los elementos metálicos tienden a formar uno o varios tipos

de óxidos cuyas estructuras y propiedades electrónicas permiten clasificarlos como materiales conductores, aislantes o una combinación de ambos [2].

Varios tipos de óxidos metálicos como el ZnO [3], NiO [4], Al_2O_3 [5], In_2O_3 [6], SnO_2 [7], TiO_2 [8] y otros,

Citación: O. Melgar, I. Abrego, G. Bethancourt y V. Subramaniam, "Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados (SnO_2 y Al_2O_3) para potenciales aplicaciones como sensores de gases" *Revista de I+D Tecnológico*, vol. 16, no. 1, pp. (22-29), 2020.

Tipo de artículo: Original. **Recibido:** 8 marzo de 2019. **Recibido con correcciones:** 22 marzo de 2019. **Aceptado:** 2 diciembre de 2019.

DOI.

Copyright: 2020 O. Melgar, I. Abrego, G. Bethancourt y V. Subramaniam. This is an open access article under the CC BY-NC-SA 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>).

están siendo aplicados como alternativa para enfrentar importantes desafíos tecnológicos y ambientales en las áreas de conversión de energía [9], electrónica [10], catálisis [11], almacenamiento de energía [12], tratamiento de agua [13], sensores [14], etc.

Se han reportado numerosos estudios de óxidos metálicos que presentan una variedad de morfologías a escalas nanométricas (1-100 nm) tales como hilos, barras, tubos, aros y cintas; las cuales exhiben propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y mecánicas diferentes a las del propio material a macro escala [15].

La búsqueda de nuevos materiales que puedan servir como sensores de gases se orienta principalmente a la detección y/o prevención de riesgos contra gases inflamables y tóxicos, monitoreo de gases de combustión que contribuyan al ahorro de energía y a la protección ambiental [16]. En nuestro país, la determinación de la concentración de bases volátiles como las aminas y amoniaco permitirían novedosas aplicaciones relacionadas con la determinación de la calidad de productos pesqueros. Igualmente, la determinación de la concentración de gases como el vapor de agua para monitorear el contenido de humedad en suelo resultaría interesante en las áreas de agricultura y ciencias del ambiente, entre otras [17].

Los nanohilos de óxido de estaño, así como sus diferentes formas nanoestructuradas, pueden ser sintetizadas mediante química húmeda [18], oxidación térmica a alta temperatura [19], método hidrotérmico [20], método sólido-líquido-vapor [21], deposición química de vapor por plasma [22], etc. [23]. Las membranas de óxido de aluminio anódico (OAA) han sido estudiadas y empleadas como plantillas o moldes para la fabricación de diferentes materiales nanoestructurados tales como nanohilos, nanotubos y nanopartículas [24].

En la literatura se reportan diversos estudios los cuales involucran el uso de membranas de OAA para la electrodeposición de nanohilos metálicos de elementos tales como el oro (Au), plata (Ag), estaño (Sn), paladio (Pd), níquel (Ni), etc., para diversas aplicaciones [25].

El óxido de estaño (SnO_2) en su fase estable conocida como casiterita, es un material semiconductor de tipo-n con un amplio *band-gap*. Se ha realizado un importante número de estudios sobre este material a fin de evaluar algunas de sus propiedades. No obstante, actualmente representa un campo activo de investigación ya que aún se requiere seguir evaluando los tiempos de respuesta,

sensibilidad, selectividad, tiempo de degradación en presencia de gases, etc., a fin de optimizar los rendimientos de detección [26, 27].

En este estudio se reporta la síntesis, así como parte de la caracterización morfológica y estructural de un material nanoestructurado formado por nanohilos de óxido de estaño depositados sobre plantillas de alúmina anódica, como material compuesto para potenciales aplicaciones sensoras.

A continuación, se hace una breve descripción sobre las técnicas de anodizado y electrodeposición, así como el procedimiento empleado en la síntesis de las plantillas de óxido de aluminio anódico (OAA) y de los nanohilos de óxido de estaño. Posteriormente, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización morfológica y estructural, a fin de evaluar la estructura cristalina y el control en la composición química de los nanohilos de óxido de estaño.

2. Materiales y métodos

Para la preparación de las muestras se recortó una cinta de aluminio (Al) para síntesis (marca Merck KGaA, grado 99.95%) en forma de discos, cuyo diámetro exterior (D_e) de disco es de 14.0 mm, y 3.0 mm de espesor (e).

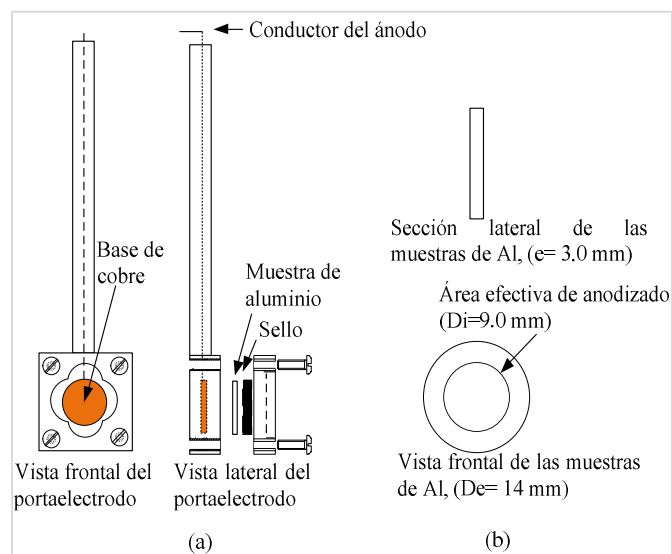


Figura 1. (a) Esquema de la porta electrodo (ánodo) utilizado en el anodizado. (b) Muestras de Al.

En la figura 1 se puede observar en (a) un dibujo esquemático del portamuestras utilizado en el sistema de anodizado y (b) la descripción geométrica de las muestras de Al utilizadas.

El proceso de anodización se llevó a cabo manteniendo constante parámetros como voltaje, temperatura, material utilizado como cátodo y la concentración de las soluciones. El sistema utilizado consiste en una celda electrolítica compuesta por el ánodo de aluminio (muestras) y un electrodo de platino como cátodo. El electrolito utilizado en la anodización está compuesto por una solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 6.0% (m/m) a una temperatura ~ 0°C y un voltaje aplicado de 20V DC.

Se utilizó una fuente de voltaje DC Volteq HY3005D y un multímetro digital *datalogger* marca Radioshack para medir la corriente que fluye a través de la celda electroquímica. Se acondicionó un equipo de refrigeración para mantener la temperatura constante (ver figura 2).

Previo al proceso de anodizado, se empleó un equipo de agitación ultrasónica modelo UD50SH-O para limpiar las diferentes muestras de Al con la finalidad de eliminar residuos o partículas contaminantes sobre la superficie de las muestras. Se utilizó agua destilada y acetona durante 10 minutos, respectivamente.

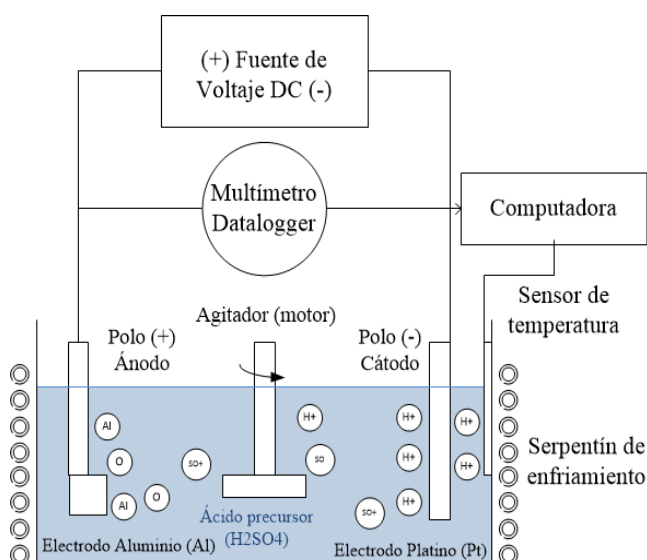


Figura 2. Diagrama del sistema de anodizado utilizado en el experimento.

Posteriormente, las piezas de Al son recocidas en una mufla a 500°C durante 5 horas a fin de lograr el suavizado de la superficie metálica. Luego se aplica un tratamiento químico con una solución compuesta por ácido fosfórico (H₃PO₄) al 40% (m/m) y ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 4.0 % (m/m) y pH de ~ 1.0, a una temperatura constante de 75.0°C durante 20 minutos. Este

procedimiento se aplica para remover la capa de óxido tipo barrera superficial sobre las muestras.

El tiempo del primer y segundo paso de anodizado se estableció en 1 y 4 horas, respectivamente. Previo al segundo tratamiento de anodizado se elimina químicamente el óxido de aluminio utilizando una solución compuesta de ácido crómico (H₂CrO₄) al 1.8% (m/m) y ácido fosfórico (H₂PO₄) al 6.0% (m/m), durante una hora a una temperatura entre 85-90°C. Con este paso se garantiza mejorar el ordenamiento de la estructura en el segundo anodizado.

2.1 Preparación de los nanohilos de óxido de estaño

El principal reto para utilizar las plantillas de óxido de aluminio para propósitos de electrodeposición está relacionado con la disminución de la resistencia eléctrica de la capa barrera del óxido de aluminio (Al₂O₃) en la base de los poros [28]. En la presente investigación se utilizó el método de adelgazamiento de la capa barrera que consiste en la disminución gradual del voltaje al finalizar el segundo paso de anodizado.

La tasa promedio de disminución de voltaje fue de 2V/min hasta alcanzar los 4V. Las muestras permanecieron en la solución de anodizado con el potencial eléctrico de 4V durante 10 minutos adicionales, con la finalidad de disminuir la impedancia eléctrica de la capa barrera en la base de los poros.

Para la deposición del estaño se utilizó una solución precursora basada en sulfato de estaño (SnSO₄) aplicando un voltaje en corriente alterna (20V AC), durante 20 minutos a temperatura ambiente. La deposición electroquímica en corriente alterna AC es empleada para reducir los iones Sn²⁺ en los poros de las plantillas (moldes) de alúmina.

Para formar el óxido de estaño, se procedió a sinterizar las muestras preparadas en una mufla a 400°C, 450°C, 500°C y 550°C durante un período de 2 horas, de manera que se pudiera examinar los cambios en la estructura cristalina, así como la dirección de crecimiento de los cristales de los nanohilos de SnO₂.

Para efectos de poder determinar el espesor de la capa porosa y la capa barrera en las muestras con Al₂O₃ y SnO₂, se procede a eliminar el resto del sustrato de Al utilizando una solución de cloruro de cobre (CuCl₂) al 5.0% (m/m), dejando solamente la membrana anódica.

2.2 Caracterización de los materiales

La caracterización de las muestras se hizo para determinar la morfología, como la composición química tanto de las plantillas de alúmina (Al₂O₃), así como de los nanohilos de SnO₂.

Las micrografías y espectros de análisis elemental fueron realizadas utilizando un microscopio de barrido electrónico (SEM, por sus siglas en inglés) marca TESCAN VEGA3, y la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), respectivamente. Las características morfológicas del óxido de aluminio anódico (OAA) tales como el espesor de la capa de óxido, distancia entre poros (D_c) y diámetro de poros (D_p) fueron calculados a partir de las imágenes SEM y un software de procesamiento de imágenes conocido como Image J. La densidad de poros (ρ) y la porosidad de las membranas (σ) fueron estimadas a partir de las ecuaciones [29].

$$\rho = \frac{2 \times 10^{14}}{\sqrt{3} \times D_c^2} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \times \left(\frac{D_p}{D_c}\right)^2 = 0.907 \times \left(\frac{D_p}{D_c}\right)^2 \quad (2)$$

Las estructuras cristalinas de las muestras fueron analizadas utilizando un equipo de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), marca Bruker D2 Phaser, con longitudes de onda Cr/Co/Cu, parámetros de operación de 30 KV/10 mA, con un barrido desde 20° a 80° y un tamaño de paso de 0.02°.

3. Resultados

3.1 Morfología del óxido de aluminio

En la figura 3 se muestra la evolución de la corriente en función del tiempo a medida que progresa el anodizado sobre la superficie del aluminio para una muestra que ha sido fabricada a 20V DC. Las curvas de la figura corresponden al primer y segundo proceso de anodizado.

En las curvas de anodizado presentadas en la figura 3 se aprecian cuatro regiones [29, 30]. La región (a) se caracteriza por el inicio de la formación del óxido tipo barrera, lo que consecuentemente produce una disminución en la densidad de corriente. En la región (b) y (c) se da lugar a un mínimo en la curva de corriente indicando que el crecimiento del óxido ha culminado. La región (c) marca la transición del óxido a la disolución de

la interface óxido/solución, dando el paso a la propagación de los poros en la región (d).

Esta última región se identifica por el incremento exponencial de la corriente en un tiempo característico al voltaje aplicado. Finalmente, los poros se propagan a medida que se oxida el sustrato de Al, región (e), donde el flujo de corriente se mantiene constante a lo largo del tiempo de anodizado.

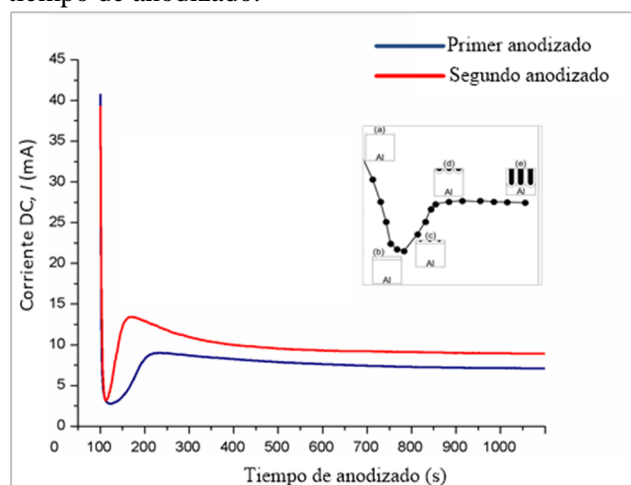


Figura 3. Curvas de anodizado obtenidas experimentalmente.

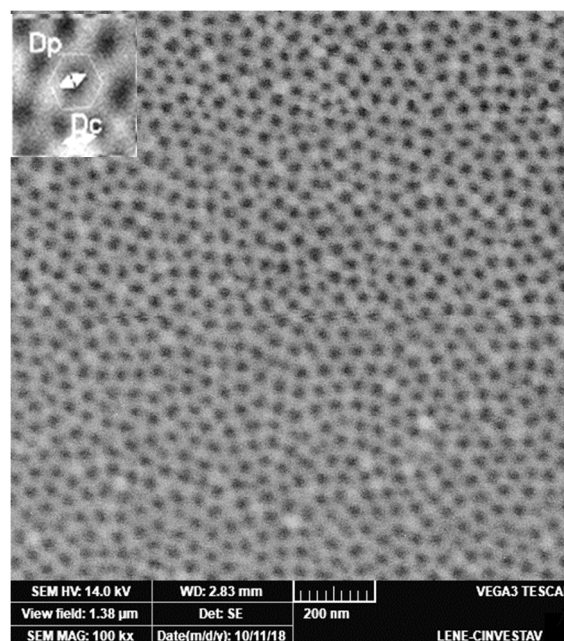


Figura 4. Imagen SEM (1200 nm x 1200nm) de muestras anodizadas de Al durante 4 horas (Al 99.95%).

En la figura 4 se observa la morfología porosa del Al₂O₃ que resulta del proceso de anodizado de dos pasos (1 y 4 horas, respectivamente) utilizando sustrato de aluminio al 99.95% de pureza.

En la imagen se observa una estructura ordenada en forma de panal con un alto grado de uniformidad en el diámetro y espaciamiento entre poros.

Los análisis realizados con Image J indican que las películas sintetizadas a 20V DC y 6% de m/m presentan un diámetro promedio de poros aproximado de $D_p = 24.4$ nm, y un distanciamiento entre poros (D_c) promedio de $D_c = 52.3$ nm. (Ver figura 5).

La densidad de poros promedio resultó de $\rho = 4.27 \times 10^{10}$ poros/cm² para cada muestra preparada. Mientras que la porosidad de la membrana se calculó en un $\sigma = 19.7$ % aproximadamente. El porcentaje de porosidad indica un arreglo de poro bastante ordenado. El espesor de las plantillas nanoporosas es de aproximadamente 12.0 μ m.

Los resultados obtenidos en la morfología de las membranas de Al₂O₃ fueron satisfactorios y aceptables para su uso como matriz o moldes en la fabricación de nanohilos.

3.2 Morfología del óxido de estaño

La figura 6 (a) presenta una vista frontal de una membrana (plantillas) de Al₂O₃ con óxido de estaño depositado en los nanoporos. En la figura 6 (b) se observa una vista lateral de las plantillas. En la imagen se logra ver la capa nanoporosa y la capa tipo barrera característica del óxido de aluminio anódico. En la Figura 6 (c) y 6 (d) se observa el material de óxido de estaño en forma de nanohilos, una vez removida la plantilla nanoporosa.

3.3 Caracterización química mediante EDS

La espectroscopia de rayos X mediante energía dispersiva es una técnica analítica que permite determinar un elemento químico presente en una muestra. La técnica se aplicó en muestras con membranas de Al₂O₃ sin deposición y con electrodeposición de Sn.

En la figura 7 (a), se observa el espectro EDS de una muestra analizada que refleja la presencia de aluminio (Al) y oxígeno (O) indicando el crecimiento de una capa de óxido sobre la lámina. En la misma imagen se observan trazas no deseadas de azufre (S) en muy pequeña proporción. En la figura 7 (b) se aprecian todos los elementos anteriormente mencionados y adicionalmente, se puede observar la presencia de estaño (Sn) en todas las muestras sinterizadas a 400, 450, 500 y 550 °C. Esto revela la presencia de formación de óxido de estaño en la estructura nanoporosa.

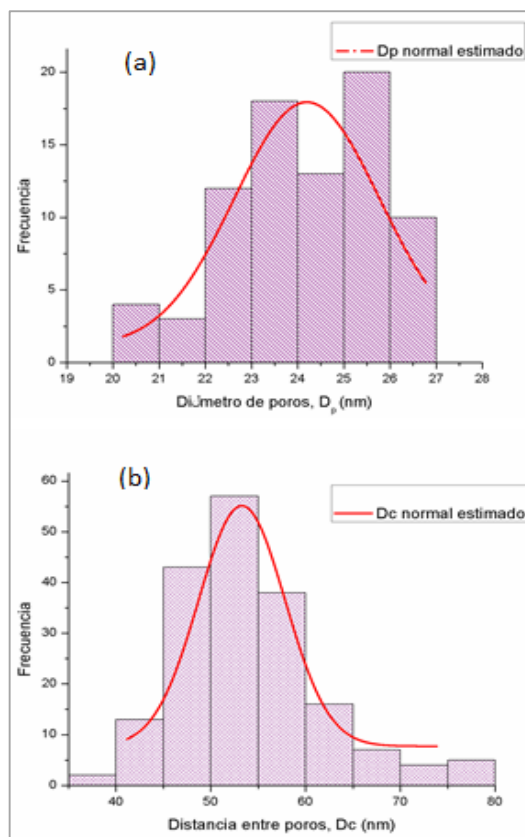


Figura 5. Histogramas de (a) Diámetro de poro, D_p (nm) (b) Distancia entre poros, D_c (nm).

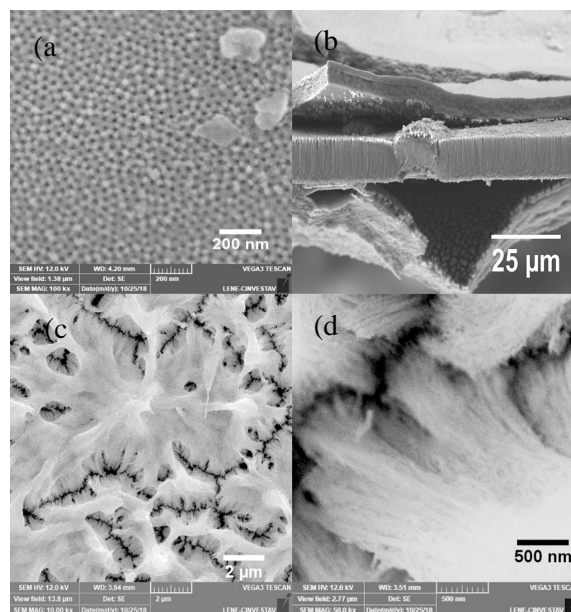
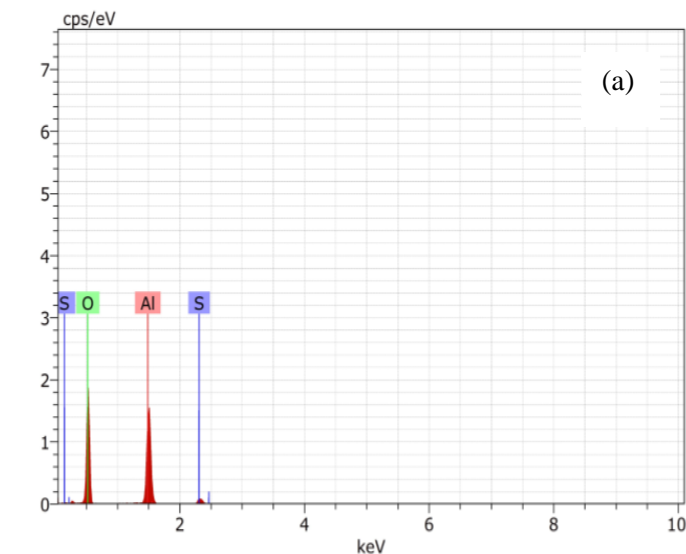
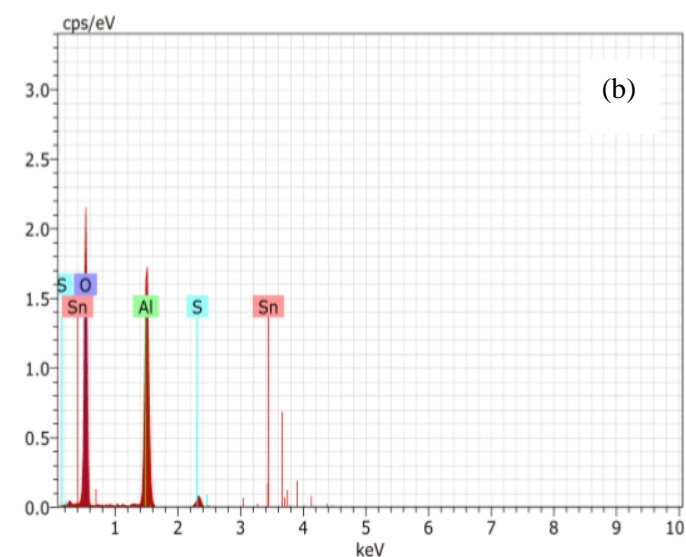


Figura 6. Imágenes SEM de nanohilos de óxido de estaño después de la disolución de la membrana de óxido de aluminio anódica



LinePoly Date:10/9/2018 5:26:45 PM HV:10.0kV Puls th.:0.00kcps
 Background free Date:10/9/2018 5:26:45 PM HV:10.0kV Puls th.:0.45kcps



LinePoly Date:10/11/2018 12:03:19 PM HV:10.0kV Puls th.:0.00kcps
 Background free Date:10/11/2018 12:03:19 PM HV:10.0kV Puls th.:0.48kcps

Figura 7. Espectros EDS de (a) Muestras anodizadas de Al, y (b) Muestras anodizadas de Al electrodepositadas con Sn.

3.4 Evolución de la composición química del Sn después del sinterizado a diferentes temperaturas

La figura 8 (a) muestra el difractograma XRD de diferentes muestras de Al (muestras de referencias) anodizadas en las mismas condiciones, sin deposición de estaño. En la imagen se observa la fase predominante del Al_2O_3 formado en la dirección (113), obtenida a partir del proceso de anodizado aplicado. Mientras que en la figura 8 (b) se revela otros difractogramas obtenidos de

muestras de Al preparadas en las mismas condiciones que las muestras de referencia, con electrodeposición de estaño sinterizadas a diferentes temperaturas (400°C, 450°C, 500°C y 550°C).

El perfil de difracción en la figura 8 (b) muestra que para las muestras sinterizadas a 400 °C aún no se observa la presencia de alguna fase de óxido de estaño. Para las muestras sinterizadas a 450 y 500 °C revelan la presencia simultánea de óxido de estaño con valencia II (SnO) y valencia IV (SnO_2). En cuanto, para las muestras tratadas térmicamente a 550 °C las trazas de SnO disminuyen significativamente, permitiendo una mayor proporción de la fase SnO_2 . En el rango de temperaturas se puede apreciar el cambio de fase de óxido de estaño II a óxido de estaño IV a medida que se incrementa la temperatura de sinterización.

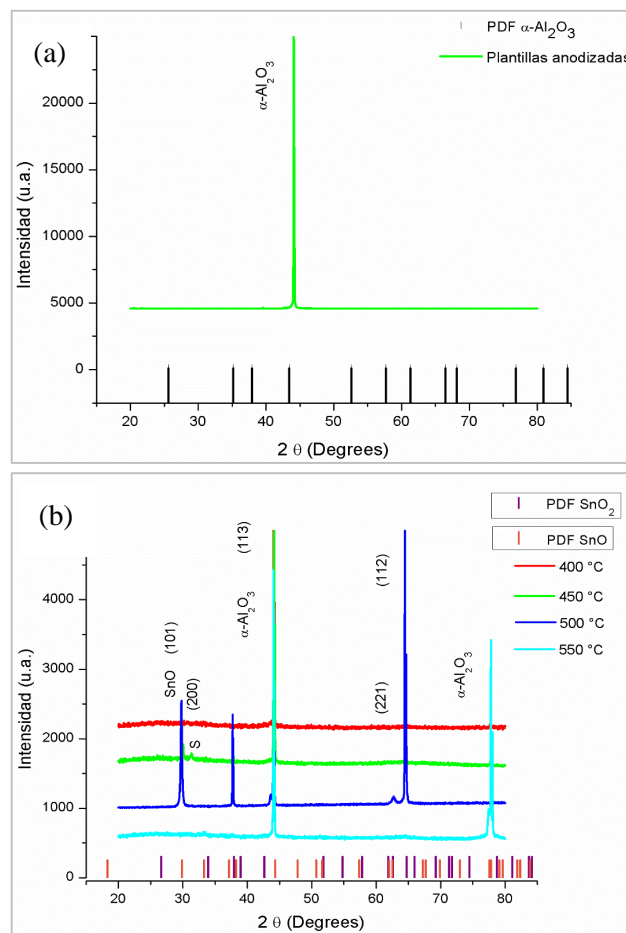


Figura 8. Difractogramas XRD de muestras de Al anodizadas y muestras de Al anodizadas con deposición de SnO_x .

4. Conclusiones

Se tiene un buen control en el manejo de las técnicas de anodizado y electrodeposición para la formación de plantillas nanoporosas y nanohilos. Las plantillas de alúmina anódica presentaron una morfología moderadamente ordenada, mientras que los nanohilos de óxido de estaño manifestaron una composición química y estructura cristalina bien definida.

La estructura y morfología del material compuesto por Al₂O₃ y SnO_x fueron investigadas usando SEM, EDS y XRD. Se logró identificar la formación de nanohilos de óxido de estaño en la fase rutilo (tetragonal). Esta fase de óxido de estaño es un excelente candidato como elemento sensor para diferentes gases, por lo que en trabajos futuros se incurrirá en una serie de pruebas con gases como vapor de agua, alcoholes, amoníaco, entre otras, a fin de caracterizar las respuestas sensoras de este material.

Las técnicas aplicadas podrían facilitar la producción a gran escala de nanoestructuras debido a que las condiciones de operación se realizan en ambiente no controlado.

5. Agradecimiento

Este trabajo fue financiado por la Secretaría Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (SENACYT) como parte del proyecto GC-2017B-47. Se le agradece al personal del Laboratorio LENE del CINVESTAV-IPN de México por su asistencia en el uso de equipo especializado. Igualmente se retribuye el agradecimiento al Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto de Investigaciones Tropicales Smithsonian. Por último, se agradece a la coordinación del Laboratorio Pierre y Marie Curie de la UTP por permitir el uso de sus instalaciones.

6. Referencias

- [1] C. Noguera, *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces*, Paris: Université de Paris XI - ISBN: 9780521472142, 1996.
- [2] R. W. Wyckoff, *Crystal Structures*, New York: Wiley Interscience, 1964.
- [3] D. Ding, W. Lan, Z. Yang, Z. Xiaohua, Y. Chen, J. Wang, X. Zhang, Y. Zhang, Q. Su y E. Xie, «A simple method for preparing ZnO foam/carbon quantum dots nanocomposite and their photocatalytic applications,» *Materials Science in Semiconductor Processing - Elsevier*, vol. 47, pp. 25-31, 2016.
- [4] J. Ma, J. Yang, L. Liao, Y. Mao, Y. Wang, X. Duan, J. Lianb y W. Zheng, «NiO nanomaterials: Controlled fabrication, formation mechanism and the application in lithium-ion battery,» *Cryst.Eng.Comm.*, vol. 14, pp. 453-459, 2012.
- [5] R. Rafati, A. S. Haddad y H. Hamidi, «Application of Aluminium Oxide Nanoparticles to Enhance Rheological and Filtration Properties of Water Based Muds at HPHT Conditions,» *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 537, pp. 361-371, 2018.
- [6] G. Doménech-Gil, J. Samá, P. Pellegrino, S. Barth, I. Grácia, C. Cané y A. Romano-Rodríguez, «Gas Nanosensors Based on Individual Indium Oxide Nanostructures,» *Procedia Engineering*, vol. 120, pp. 795-798, 2015.
- [7] H.-C. Chiu y C.-S. Yeh, «Hydrothermal Synthesis of SnO₂ Nanoparticles and Their Gas-Sensing of Alcohol,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, n° 20, pp. 7256-7259, 2007.
- [8] A. Haider, R. Anbari, G. Kadhim y C. Salame, «Exploring potential Environmental applications of TiO₂,» *Energy Procedia*, vol. 119, pp. 332-345, 2017.
- [9] G. Suresh, C. Vidhya, K. Vivekanand y S. Mahendra, «Band-Edge Engineered Hybrid Structures for Dye-Sensitized Solar Cells Based on SnO₂ Nanowires,» *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, pp. 2411-2418, 2008.
- [10] A. Komalkov, D. O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer y M. Moskovits, «Enhanced Gas Sensing by Individual SnO₂ Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles,» *Nano Lett.*, vol. 4, n° 5, pp. 667-673, 2005.
- [11] R. Chen, G. Xing, J. Gao, Z. Zhang, T. Wu y H. Sun, «Characteristics of ultraviolet photoluminescence from high quality tin oxide nanowires,» *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 061908, 2009.
- [12] C. Kim, M. Noh, M. Choi, J. Cho y B. Pak, «Critical Size of a Nano SnO₂ Electrode for Li-Secondary Battery,» *Chem. Mater.*, vol. 17, n° 12, pp. 3297-3301, 2005.
- [13] A. N. Subba Rao y T. V. Venkatesha, «Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment,» *PubMed*, vol. 21, n° 5, pp. 3197-3217, 2014.
- [14] V. V. Sysoev, J. Goschnick, T. Schneider, E. Strelcov y A. Komalkov, «A gradient microarray electronic nose based on percolating SnO(2) nanowire sensing elements,» *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 3182-3190, 2007.
- [15] N. Barsan, D. Koziej y U. Weimar, «Metal oxide-based gas sensor research: how to?,» *Sens. Actuators B.*, vol. 121, pp. 18-35, 2007.
- [16] T. Anukunprasert, C. Saiwan y E. Traversa, «The development of gas sensor for carbon monoxide monitoring using nanostructure Nb-TiO₂,» *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 6, n° 1, pp. 359-363, 2005.
- [17] B. Nowack, J. F. Ranville, S. Diamond, J. A. Gallego-Urrea, C. Metcalfe y J. Rose, «Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment,» *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 31, n° 1, pp. 50-59, 2012.
- [18] L. Qin, J. Xu, X. Dong, Q. Pan, Z. Cheng, Q. Xiang y F. Li, «The template-free synthesis of square-shaped SnO(2)

- nanowires: the temperature effect and acetone gas sensors.,» *Nanotechnology*, vol. 19, n° 18, p. 185705, 2008.
- [19] Z. R. Dai, J. L. Gole, J. D. Stout y Z. L. Wang, «Tin Oxide Nanowires, Nanoribbons, and Nanotubes,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, n° 6, pp. 1274-1279, 2002.
- [20] O. Lupan, L. Chow, G. Chai, A. Schulte, S. Park y H. Heinrich, «A rapid hydrothermal synthesis of rutile SnO₂ nanowires,» *Materials Science and Engineering B*, vol. 157, pp. 101-104, 2009.
- [21] A. Kar, M. A. Stroschio, M. Meyyappan, D. J. Gosztola, G. P. Wiederrecht y M. Dutta, «Tailoring the surface properties and carrier dynamics in SnO₂ nanowires.,» *Nanotechnology*, vol. 15, n° 22, p. 285709, 2011.
- [22] T. Singh, T. Fischer, J. Singh y S. K. Gurrarn, «Plasma Enhanced CVD of Transparent and Conductive Tin Oxide Thin Films,» *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol. 34, n° 7, pp. 99-105, 2014.
- [23] L. Zhong, X. H. Liu, G. F. Wang, S. X. Mao y J. Y. Huang, «Multiple-stripe lithiation mechanism of individual SnO₂ nanowires in a flooding geometry.,» *Physical Review Letters*, vol. 106, p. 248302, 2011.
- [24] A. A. Noyan, A. P. Leontiev, M. V. Yakovlev, I. V. Roylsyakov, G. A. Tsirlina y K. S. Napolskii, «Electrochemical growth of nanowires in anodic alumina templates: the role of pore branching,» *Electrochimica Acta - Elsevier*, vol. 226, n° 1, pp. 60-68, 2017.
- [25] Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F. Kim y Y. Q. Yan, «One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications,» *Adv. Mater.*, vol. 15, n° 1, pp. 353-357, 2003.
- [26] A. Komalkov, Y. Zhang, G. Cheng y M. Moskovits, «Detection of CO and O₂ using tin oxide nanowire sensors,» *Adv. Mater.*, vol. 15, pp. 997-1000, 2003.
- [27] M. Law, H. Kind, B. Messer, F. Kim y P. Yang, «Photochemical sensing of NO₂ with SnO₂ nanoribbon nanosensors at room temperature.,» *Angew Chem Int Ed*, vol. 41, pp. 2405-2408, 2002.
- [28] W. J. Stpniewsky, W. Florkiewicz, M. Michalska-Domaska, M. Norek y T. Czujko, «A comparative study of electrochemical barrier layer thinning for anodic aluminum oxide grown,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 741, pp. 80-86, 2015.
- [29] G. D. Sulka y A. Eftekhari, *Nanostructured materials in electrochemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [30] V. P. Parkhutik y V. I. Shershulsky, «Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium,» *Journal of Physics D: Applied Physic*, vol. 25, pp. 1258-1263, 1992.
- [31] H. Masuda y K. Fukuda, «Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina.,» *Science*, vol. 268, n° 5216, pp. 1466-1474, 1995.