



Universitat de Barcelona
Facultat de Física

Síntesi, caracterització i aplicacions d'òxids metàl·lics nanoestructurats

Memòria per optar al grau de doctor en ciències físiques

Presentada per: Emma Rossinyol Casals

Directors: Francesca Peiró Martínez i Albert Cornet i Calveras

Programa de Doctorat: Enginyeria i Materials electrònics

Departament: Electrònica

Bienni: 2001 – 2003

Barcelona, Octubre 2007

Capítol 1

Introducció

1.1.- Introducció	2
1.2.- Sensors semiconductors.....	5
1.2.- Sensors de capa fina	9
1.3.- Materials mesopòrics.....	13
1.4.- Referències	17

1.1.- Introducció

Alguns òxids metàl·lics tenen la propietat de variar la seva resistència en funció de la concentració de gas (oxidant o reductor) present a la seva superfície, degut als enllaços o recombinacions de l'oxigen atmosfèric amb el material sensor. Aquesta reacció fa variar la barrera de potencial entre els grans o modula la conductivitat de la mostra.

Els sensors basats en òxids metàl·lics són molt utilitzats per detectar gasos tòxics, normalment força reactius. El seu principi de funcionament es basa en les reaccions superficials que es donen en alguns materials o en els additius catalítics que els modifiquen i que solen traduir-se en canvis en la conductivitat o d'altres paràmetres. En aquest sentit, se sol buscar la combinació ideal de material suport / additiu catalític que faciliti la identificació de l'espècie a detectar, però que alhora incideixi en la transducció dels canvis experimentats per l'additiu en el material base. Així, en el cas de canvis de conductivitat, podem mesurar la concentració d'un gas basant-nos en els canvis en la resistència d'un material. Si el gas a detectar és molt poc reactiu, els canvis que es produiran en el sí del material seran petits i la transducció serà complicada.

Per augmentar la sensibilitat se sol incrementar la superfície activa, reduint la mida de gra. Això fa que els sensors de gas basats en semiconductors estiguin formats per nanopartícules, la mida de les quals determina la sensibilitat de la resposta sensora [1, 2]. Per tant, una manera d'augmentar la sensibilitat consisteix en minimitzar la mida de gra i afavorir la dispersió. Ara bé, en el cas de capes fines, la configuració de les fronteres intergranulars i el facetatge dels nanocristalls també juguen un paper essencial sobre els mecanismes de detecció [3]. El control sobre el creixement facetat en funció de les condicions tecnològiques del fabricació adquireix doncs, una rellevància especial a l'hora de controlar la sensibilitat del material.

Introducció

Per altra banda, en els últims anys s'han començat a estudiar a fons els òxids metàl·lics nanoestructurats. Aquests òxids presenten una molt alta relació superfície-volum i una elevada densitat de llocs actius (*sites*) en la superfície [4-11]. Els materials òptims per aconseguir una relació màxima superfície-volum han demostrat ser els materials porosos [12-13].

Aquest treball es va iniciar amb la intenció de millorar les propietats sensores d'alguns òxids metàl·lics tan a partir del control del creixement dels cristalls en el cas de capes fines, com en l'augment de la superfície específica en el cas dels materials granulars. Així doncs, podem dividir el treball en dues parts. Una primera part correspon al control del creixement de capes fines de nanocristalls facetats de SnO₂, mentre que la segona part es dedicarà a la síntesi i caracterització elèctrica i estructural d'òxids metàl·lics nanoestructurats.

1.2.- Sensors semiconductors

Els sensors de gas semiconductors utilitzen la sensibilitat química de la seva superfície per a la detecció del gas present en la seva atmosfera. Un canvi en el gas present provoca un canvi en la resistència de l'element sensor. S'ha demostrat que els materials policristal·lins tenen una resposta més eficaç en el mecanisme de detecció que els materials monocristal·lins [14].

En un sensor químic semiconductor podem dividir el procés de detecció en dues etapes. La primera, de reconeixement de la substància química a detectar i la segona de transducció del senyal químic en el senyal de sortida del sensor [1]. En general, els òxids metàl·lics més utilitzats són els formats per semiconductors tipus n.

Així doncs, els sensors de gasos semiconductors tenen normalment una estructura policristal·lina organitzada en petites partícules. La funció de recepció es realitza a la superfície d'aquestes partícules mentre que la de transducció es dona a través de la microestructura de cada gra i, en general, se sol traduir en canvis de la resistència del material sensor.

Els semiconductors de tipus n tenen vacants d'oxigen que electrònicament actuen com a donadors d'electrons. La presència d'aquestes vacants, a més a més, està relacionada amb el fenomen d'absorció i adsorció de l'oxigen atmosfèric a la superfície del material en forma de diferents espècies (O_{ads}^- , O_{ads}^{2-} , ...) [15]. Aquestes són algunes de les que intervenen en la interacció amb els gasos, i per tant, en part les responsables de la fase de reconeixement [16].

Les partícules semiconductoras de l'òxid metàl·lic poden trobar-se agrupades en diferents nivells de compacticitat formant l'element sensor. En la configuració de capa porosa, la microestructura d'aquestes partícules i la connexió entre elles juguen un paper molt important en la funció de transducció del senyal. Així, cada partícula està connectada amb les que té al voltant per

fronteres de gra o per colls. Segons quina sigui la mida de les partícules i la concentració d'espècies quimiabsorbides, tindrem una relació mida de gra / longitud zona de depleció i segons el seu valor, predominarà la presència de colls o fronteres de gra, la qual cosa condicionarà la resposta del sensor [17].

Coneixent les dues etapes del procés de detecció és fàcil entendre els principis de funcionament dels sensors de gasos. Així, es crea la zona de depleció al voltant dels grans del material degut a la presència d'espècies quimiabsorbides a nivell superficial. Aquesta zona de depleció es tradueix en la creació de barreres Schottky entre grans. Quan un gas reacciona amb les esmentades espècies, la mida de la zona de depleció canvia, canviant també l'alçada de la barrera Schottky i consegüentment la conducció entre grans. Així mateix, la reacció superficial dels gasos amb espècies absorbides també pot portar a l'alliberament o captació de càrregues del volum del gra, la qual cosa afecta la conductivitat dels grans. La suma d'aquests dos efectes és la causa de la variació de la resistència dels sensors [18].

Un dels requisits bàsics que ha de complir un material per utilitzar-lo com a sensor és la capacitat de tornar a l'estat inicial al desaparèixer el gas que havia alterat les seves propietats. Així doncs, no només el temps de resposta és un paràmetre important, sinó que cal tenir també present el temps de recuperació. Cal comentar que, tot i que s'han donat alguns casos de respostes a temperatura ambient [19, 20], la majoria dels materials necessiten ser escalfats per obtenir un canvi de resistència quan entren en contacte amb els gasos a detectar. De fet, cada gas té una corba de resposta en funció de la temperatura d'operació del sensor. Així, principalment associem la temperatura de funcionament del sensor amb la seva resposta dinàmica, temps de recuperació i resposta [21].

L'addició de petites quantitats d'altres materials en el material base ha demostrat ser una bona solució per millorar les característiques dels sensors. Els efectes que es deriven de la introducció d'aquests additius afecten

Introducció

principalment la selectivitat del sensor cap a un gas determinat, la sensibilitat i la reducció de la temperatura òptima de funcionament [22-24].

1.2.- Sensors de capa fina

En general, en el disseny dels sensors de gas s'ha posat molt d'èmfasi en la cerca i optimització de mètodes tecnològics d'introducció de quantitats nanomètriques d'additius catalítics i en la reducció de la mida de les partícules que formen el material sensor. S'ha demostrat experimentalment l'augment espectacular de la sensibilitat al assolir mides de partícula nanomètriques [25-28]. Ara bé, el mecanisme de detecció és complex i hi ha altres factors a part de la mida de les partícules que també hi intervenen.

En diversos treballs de diferents grups [1, 2, 29, 30], s'ha observat que la dependència de la resposta d'un sensor de SnO₂ amb la temperatura de treball [$S = f(T_{oper})$] no és constant, i varia fins i tot en el cas de materials sense additius. Per a diferents capes, la posició de la resposta màxima del sensor pot variar en més de 150 °C, mentre que la resposta per a una mateixa temperatura pot oscil·lar en un ordre de magnitud. En treballs previs s'ha vist que diferències morfològiques en capes crescudes per esprai piròlisi donen lloc a diferents comportaments en la resposta del sensor [3, 31].

Actualment, se sap que l'estructura cristal·logràfica de les partícules metàl·liques catalitzadores juga un paper clau en les reaccions d'heterocatàlisi [26, 32, 33]. Ara bé, durant la síntesi dels materials sensors, no se sol considerar la possible modificació de les facetes que formen les nanopartícules per tal de millorar les característiques sensores, ja que generalment es tendeix a considerar tan sols la mida de les partícules com a paràmetre característic [1, 34]. Així doncs, reduir la mida de les partícules és el mètode universal utilitzat per millorar la resposta en sensors de gas basats en òxids metàl·lics. No obstant, hi ha d'altres conceptes molt més difícils de controlar com la forma i la orientació cristal·logràfica de les cares externes dels nanocristalls que també influeixen en la resposta sensora. Els plans externs d'aquests nanocristalls participen en les interaccions gas-sòlid, i per tant, determinen les propietats sensores d'aquests materials policristal·lins [35-40].

Existeixen diferents mètodes de dipòsit de capes fines de SnO₂, tals com: CVD, MOCVD, polvorització catòdica d'alta freqüència, evaporació al buit, etc. [2, 3, 29-32]. Ara bé, aquestes són tècniques d'alt cost i complexitat. Una manera de simplificar el procés i reduir costos consisteix en l'ús d'una fase aerosol. El control dels paràmetres tecnològics de creixement de les capes fines permet variar les seves característiques morfològiques, podent realitzar així un estudi sistemàtic dels modes de creixement. En aquest treball, hem utilitzat aquest mètode de dipòsit per a l'obtenció de capes fines d'òxid d'estany, i hem analitzat el seu creixement en funció dels diferents paràmetres tecnològics utilitzats.

En funció de la temperatura de piròlisi i dels paràmetres de dipòsit (veure apartat 3.1.1 dels mètodes experimentals), les capes de SnO₂ poden estar formades per spherulites, aglomerats i/o nanocristalls (figura 1.1). El terme spherulite implica una formació monocristal·lina sense una forma visual externa cristal·logràfica de creixement definida. El terme nanocristall, en canvi, significa just el contrari, l'existència d'un hàbit de creixement cristal·logràfic regular. Seguint aquesta classificació, les temperatures de piròlisi es poden dividir en tres rangs: baixes, mitges o altes, segons les estructures a les que donen lloc. Així doncs (figura 1.1), per a temperatures de piròlisi baixes trobem que les capes estan formades bàsicament per spherulites que passen a formar agregats en augmentar la temperatura. En canvi, per a temperatures altes,

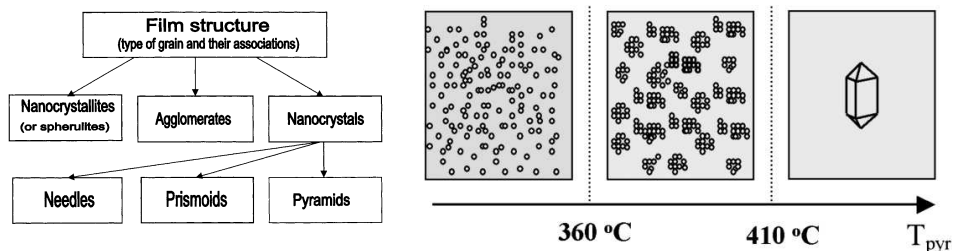


Figura 1.1. L'esquema de la dreta mostra la classificació de les capes fines de SnO₂ crescudes per esprai piròlisi des del punt de vista de l'estructura de gra. A la dreta trobem un esquema de la distribució dels diferents tipus d'estructures que s'obtenen en funció de la temperatura de piròlisi [41].

Introducció

superiors a 400 °C, es poden distingir tres tipus d'estructures: agulles, prismes i dipiràmides (figura 1.2).

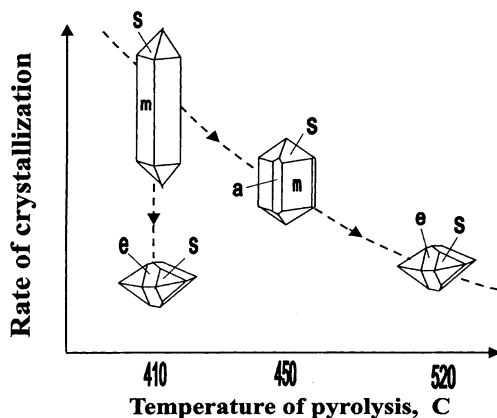


Figura 1.2. Representació esquemàtica de l'hàbit de creixement en funció del ritme de cristal·lització i la temperatura. Es mostra la transició d'agulles a piràmides [41].

En aquesta primera part s'ha estudiat l'evolució de les orientacions cristal·logràfiques en funció de la variació de la temperatura del dipòsit en el creixement de capes fines per esprai piròlisi. Concretament, s'ha analitzat la influència de la temperatura de piròlisi en la morfologia i estructura cristal·logràfica de les capes formades.

1.3.- Materials mesopòrics

Al llarg de l'última dècada, en el camp de la catàlisi s'ha generalitzat l'estudi dels materials porosos amb alta superfície específica. El descobriment de nous tipus de materials amb estructura de porus altament ordenada en l'escala nanomètrica ha obert tot un nou camp de possibilitats per a noves aplicacions tecnològiques. Tot i que l'aplicació principal d'aquests materials es troba al camp de la catàlisi, en aquest treball ens centrarem principalment en la seva aplicació en sensors de gas.

Com s'ha comentat en l'apartat anterior, els sensors de gas formats per semiconductors tipus n detecten gasos a partir de variacions en la resistència elèctrica del material sensor. Aquests sensors són especialment adequats per detectar baixes concentracions de gasos de combustió. Ara bé, tot i aquest senzill principi de funcionament, el mecanisme complet de detecció és bastant més complex. Les característiques sensores, sobretot la sensibilitat, venen determinades per tres factors independents: recepció, transducció i utilitat [42] (fig. 1.3). La funció de recepció reflecteix la capacitat de la superfície de l'òxid a interactuar amb el gas a detectar. Les propietats químiques dels oxígens de la superfície de l'òxid es poden modificar amb la introducció d'additius que provoquen grans canvis en la sensibilitat [43-47]. La funció de transducció té en compte la capacitat de convertir el senyal causat per la interacció química de la superfície de l'òxid a senyal elèctric. Finalment, l'últim dels factors, la utilitat, es refereix a la accessibilitat dels grans interiors de l'òxid al gas a detectar. La importància d'aquests factor es fa evident al considerar que el gas a detectar interacciona amb la superfície de l'òxid abans de difondre cap a l'interior del dispositiu. Si el ritme de interacció és més gran que el de difusió, les molècules de gas no poden accedir als grans interiors, deixant-los així inutilitzats de cara a la detecció i provocant una pèrdua en la resposta sensora. Els materials mesopòrics ofereixen una bona solució a aquest problema, ja que permeten una molt bona difusió del gas al llarg de tot el material sensor.

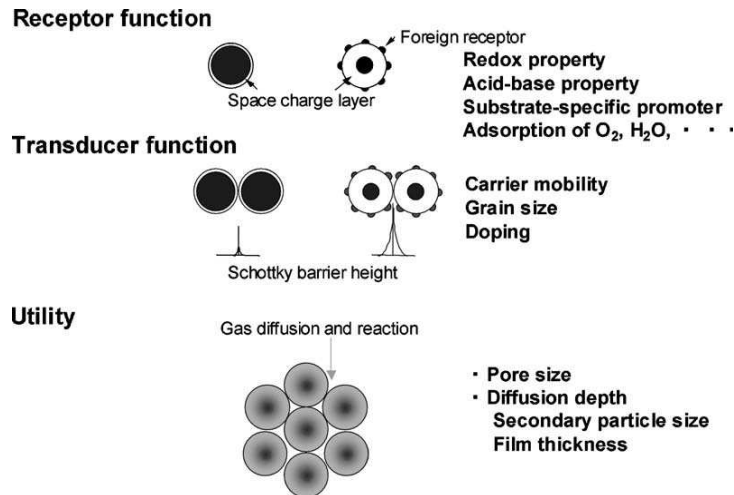


Figura 1.3. Funció de recepció, transducció i factor d'utilitat, a més de les propietats fisicoquímiques dels materials semiconductors involucrades en el mecanisme de detecció. [42]

La IUPAC defineix els materials mesopòrics com a sòlids porosos híbrids orgànics/inorgànics amb diàmetre de porus comprès entre 2 i 50 nm [48]. Com ja hem comentat, aquests materials han obert moltes possibilitats en el desenvolupament d'aplicacions catalítiques [49]. Ara bé, les parets ben definides de les estructures poroses que formen també són útils per confinar-hi distribucions de petites partícules o fins i tot sintetitzar estructures autosostingudes utilitzant la matriu porosa com a motlle, i eliminant-la posteriorment [50, 51]. Aquest últim ha estat l'objectiu central d'aquest treball. S'ha partit de diferents estructures poroses i s'han utilitzat com a motlles per a la posterior síntesi d'estructures cristal·lines autosostingudes.

La primera estructura mesopòrica sintetitzada va ser la MCM-41, estructura amorfa de sílice ordenada hexagonalment descoberta per científics de la Mobil Corporation el 1992 [52]. A partir d'aquí, el nombre d'estructures sintetitzades ha augmentat considerablement [53-57]. Entre totes elles, l'estructura hexagonal de sílice SBA-15 ha estat una de les més estudiades, ja

Introducció

que presenta un ordre a gran escala molt ben definit i unes parets gruixudes, que el fan més estable tèrmicament que altres estructures mesopòriques.

En els darrers anys, s'ha demostrat que el SnO₂ i el TiO₂ mesopòrics, fabricats a partir de surfactants, mostren funcionaments molt millors que els corresponents òxids metàl·lics formats per nanopartícules [58-60]. Així doncs, la preparació de d'òxids metàl·lics porosos sembla ser una bona solució, ja que permet augmentar considerablement l'àrea superficial del material sensor.

Així doncs, l'objectiu del treball és aconseguir sintetitzar diferents estructures mesopòriques cristal·lines com a rèplica d'estructures de sílice. Aquestes rèpliques es caracteritzaran estructural i elèctricament com a materials sensors de gas.

1.4.- Referències

- [1] N. Yamazoe. New approaches for improving semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B*. 5 (1991) 7.
- [2] W. Goepel, V. D. Schierbaum. SnO₂ sensors: current status and future prospects, *Sensors and Actuators B*. 26 - 27 (1995) 1.
- [3] G. Korotcenkov, M. DiBattista, J. Schwank, V. Brinzari. Structural characterization of SnO₂ gas sensing films deposited by spray pyrolysis. *Materials Science and Engineering B* 77 (2000) 33.
- [4] A. Mandeles and C. Christofides, *Physics, Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1993).
- [5] E.M. Wilson and S.P. DeWeerth, Signal Processing for Improving Gas Sensor Response Time, *Sens. and Act.* B41, 63, 1999.
- [6] J.S.G.D. Santos-Alves and R.F. Patier, The Environmental Control of Atmospheric Pollution. The Framework Directive and Its Development. The new European Approach, *Sens. and Act.* B59, 69, 1999.
- [7] A. Haeusler and J.U. Meyer, A Novel Thick Film Conductive Type CO₂ Sensor, *Sens.and Act.* B34, 388, 1996.
- [8] T. Doll, J. Lechner, I. Eisele, K.D. Schierbaum and W. Göpel, Ozone Detection in the ppb Range with Work Function Sensors Operating at Room Temperature, *Sens. and Act.* B34, 506, 1996.
- [9] C.N. Xu, K. Miyazaki and T. Watanabe. Humidity Sensors using Manganese Oxides, *Sens and Act.* B46, 87, 1998.
- [10] J. Clements, N. Boden, T.D. Gibson, R.C. Chandler, J.N. Hulbert and E.A. Ruck-Keene, novel, Self-Organizing Materials for Use in Gas Sensor Arrays: Beating the Humidity Problem, *Sens. and Act.* B47, 37, 1998.
- [11] C.N.R. Rao, A.R. Raju and K. Vijayamohan, Gas-Sensor Materials, in *New Materials* (S.K. Joshi, T.Tsuruta, C.N.R. Rao and S. Nagakura, Eds., Narosa, New Delhi, 1992 and the references therein).

- [12] P. Bergveld, Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements, IEEE Trans. Biome. Eng. BME-17m 70, 1970.
- [13] I. Lundstrom, S. Shivaraman, C. Svensson and L. Lundkvist, Hydrogen-Sensitive MOS Field-Effect Transistor, Appl. Phys. Lett. 26, 55, 1975.
- [14] T. Rantala, V. Lantto and T. Rantala. Computational Approaches to the Chemical Sensitivity of Semiconducting Tin Dioxide, Sensors and Actuators B47, 59, 1998.
- [15] W. Göpel, Oxygen interaction of stoichiometric and non-stoichiometric ZnO prismatic surfaces. Surf. Sci. 62 (1997) 165.
- [16] P.T. Moseley, A.M. Stoneham and D.E. Williams In: P.T. Moseley, J. Norris and D.E. Williams, Editors, Techniques and Mechanisms in Gas Sensing, Adam Hilger, Bristol (1991).
- [17] J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams, Tin dioxide gas sensors. Part 1.- Aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations. J. Chem. Soc. Far. Trans. 1 1987, 83, 1323.
- [18] S.R. Morrison, Semiconductor gas sensors Sensors and Actuators, 2 (1982), 329.
- [19] R. Srivastava, R. Dwivedi, S.K. Srivastava, Development of high sensitivity tin oxide based sensors for gas:odour detection at room temperature, Sensors and Actuators B 50 (1998) 175.
- [20] J.L. Solis, S. Saukko, L.B. Kish, C.G. Granqvist, V. Lantto, Nanocrystalline tungsten oxide thick-films with high sensitivity to H₂S at room temperature, Sensors and Actuators B 77 (2001) 312.
- [21] J. Mizsei, How can sensitive and selective semiconductor gas sensors be made? Sensors and Actuators B 23 (1995) 173.
- [22] D. Kohl, The role of noble metals in the chemistry of solid-state gas sensors. Sensors and Actuators B, 1990,1 158.
- [23] A. Cabot, J. Arbiol, J.R. Morante, U. Weimar, N. Bârsan, W. Göpel, Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol-gel nanocrystals for gas sensors. Sensors and Actuators B 70 (2000), 87.

Introducció

- [24] A. Cabot Influence of catalytic additives on metal oxide nanoparticles for gas sensing applications. Thesis dissertation.
- [25] G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cerneavschi, M. Ivanov, V. Golovanov, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, J. Arbiol, The influence of film structure on In₂O₃ gas response, *Thin Solid Films* 460 (1/2) (2004) 315–323.
- [26] V. Brinzari, G. Korotcenkov, V. Golovanov, Factors influencing the gas sensing characteristics of tin dioxide films deposited by spray pyrolysis: understanding and possibilities for control, *Thin Solid Films* 391 (2) (2001) 167–175.
- [27] N. Yamazoe, N. Miura, Some basic aspects of semiconductor gas sensors, in: Yamauchi (Ed.), *Chemical Sensors Technology*, vol. 4, Kodansha, Tokyo, 1992, pp. 20–41.
- [28] T. Suzuki, T. Yamazaki, Effect of annealing on the gas sensitivity of thin oxide ultra-thin films, *J. Mater. Sci. Lett.* 9 (1990) 750–751.
- [29] A. Cirera, A. Diéguez, R. Diaz, A. Cornet, J.R. Morante. New method to obtain stable small-sized SnO₂ powders for gas sensors, *Sensors and Actuators B.* 58 (1999) 360.
- [30] A. Cirera, A. Cornet, J.R. Morante, S.M. Olaizola, E. Castaño, J. Gracia. Comparative structural study between sputtered and liquid pyrolysis nanocrystalins SnO₂. *Materials Science and Engineering B.* 69-70 (2000) 406.
- [31] Cirera, A. Vilà, A. Diéguez, A. Cabot, A. Cornet, J.R. Morante. Microwave processing for the low cost, mass production of undoped and in situ catalytic doped nanosized SnO₂ gas sensor powders, *Sensors and Actuators B.* 64 (2000) 65.
- [32] G. Sberveglieri, Recent development in semiconducting thin film gas sensors, *Sensors and Actuators B.* 23 (1995) 103 .
- [33] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. DiBattista, A. Vaisliev. Peculiarities of SnO₂ thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application. *Sensors and Actuators B* 77 (2001) 244.

- [34] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, W. Gopel. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: a status report. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 365 (1999) 287.
- [35] R.I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, A Wiley-Intern. Publications, New York, NY, 1996.
- [36] R.M. Lambert, G. Pacchioni (Eds.), *Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films*, NATO ASI Series, vol. 331, Kluwer Academic Publishers, London, 1996.
- [37] V. Brynzari, G. Korotchenkov, S. Dmitriev, *Electron Technol.* 33 (2000) 225.
- [38] T. Volkenstein, *The Electron Theory of Catalysis on Semiconductors*, Mc. Millan, New York, NY, 1963.
- [39] C.A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, A Wiley-Interscience Publ., John Wiley & Sons, New York, NY, 1994.
- [40] E. Lucas, S. Decker, A. Khaleel, A. Seitz, S. Fultz, A. Ponce, W. Li, C. Carnes, K.J. Klabunde, *Nanocrystalline Metal Oxides as Unique Chemical Reagents/Sorbents*. *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 2505.
- [41] V. Brinzari, G. Korotcenkov, V. Golovanov, J. Schwank, V. Lantto, S. Saukko. Morphological rank of nano-scale tin dioxide films deposited by spray pyrolysis from SnCl₄·5H₂O water solution. *Thin Solid Films* 408 (2002) 51.
- [42] N. Yamazoe. Toward innovations of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B* 108 (2005) 2–14.
- [43] S. Matushima, T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Role of additives on alcohol sensing by semiconductor gas sensor, *Chem. Lett.* 5 (1989) 845.
- [44] J. Tamaki, T. Maekawa, S. Matsushima, N. Miura, N. Yamazoe, Ethanol gas sensing properties of Pd-La₂O₃-In₂O₃ thick film element, *Chem. Lett.* 3 (1990) 477.
- [45] T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Sensing behaviour of CuO-loaded SnO₂ element for H₂S detection, *Chem. Lett.* (1991) 575.
- [46] T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Gold-loaded tungsten oxide sensor for detection of ammonia in air, *Chem. Lett.* (1992) 639.

Introducció

- [47] T. Maekawa, Y. Anno, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Y. Asano, K. Hayashi, Development of semiconductor gas sensor to discern flavors of consomme soup, *Sens. Actuators B* 13/14 (1993) 713.
- [48] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger., Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report) Commission on Colloid and Surface Chemistry including Catalysis. *Pure & Appl. Chem*, 66 (1994) 1739.
- [49] D. Zhao, P. Yang, Q. Huo, B.F. Chmelka and G.D. Stucky. Topological construction of mesoporous materials. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1998, 3, 111.
- [50] Schuth, F. Non-siliceous Mesostructured and Mesoporous Materials. *Chem. Mater.*, 2001, 13(10), 3184.
- [51] Ryoo, R., Joo, S. H., Jun, S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *J. Phys. Chem. B.*, 1999, 103(37), 7743.
- [52] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature* 359 (1992) 710.
- [53] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* 279 (1998) 548.
- [54] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka and G.D. Stucky. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6024.
- [55] X. Liu, B. Tian, C. Yu, F. Gao, S. Xie, B. Tu, R. Che, L.M. Peng, D. Zhao, Room-temperature synthesis in acidic media of large-pore three-dimensional bicontinuous mesoporous silica with Ia3d symmetry, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (20), 2002, 3876.

- [56] F. Kleitz, S.H. Choi and R. Ryoo. Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. *Chem. Commun.*, 2003, 2136.
- [57] Y. Sakamoto, T.W. Kim, R. Ryoo and O. Terasaki, Three-Dimensional Structure of Large-Pore Mesoporous Cubic Ia3d Silica with Complementary Pores and Its Carbon Replica by Electron Crystallography. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, 429, 281.
- [58] Shimizu Y, Hyodo T, Egashira M. Mesoporous semiconducting oxides for gas sensor application. *J Eur Ceram Soc* 2004;24:1389–98.
- [59] Egashira M, Shimizu Y, Hyodo T. Porous tin dioxide materials for gas sensor application. *Mater Res Soc Symp Proc* 2005;828:A1.1.1 –10.
- [60] B Deb, S Desai, G U Sumanasekera and M K Sunkara. Gas sensing behaviour of mat-like networked tungsten oxide nanowire thin films. *Nanotechnology* 18, 2007, 28551.