

Imágenes de: Canva educativo

Las nanoestructuras de ZnO y sus aplicaciones como sensor de gas H₂S

The ZnO nanostructures and their applications as a H₂S gas sensor

Claudio Martínez-Pacheco, Ebelia Del-Ángel-Meraz, Laura Lorena Díaz-Flores*

RESUMEN

Existe un interés global en la detección de gases tóxicos, para la protección del medio ambiente y los seres humanos. Se han desarrollado múltiples estudios enfocados en el uso de sensores de gases basados en óxidos metálicos, como es el óxido de zinc (ZnO), el cual presenta propiedades electrónicas específicas como sensor de gases por ser un semiconductor tipo n y bajo costo de producción. El objetivo de este trabajo fue analizar el uso de nanoestructuras de ZnO, para la fabricación de sensores del gas ácido sulfhídrico (H₂S), así como las técnicas de obtención más comunes de dichas estructuras. Las características de las nanoestructuras de óxido de zinc (NE's-ZnO) varían por efecto del método de obtención, generando diferentes morfologías y tamaño, que impactan en la capacidad de detección de gas (0.5 ppm a 600 ppm) y en el rango de temperatura que se requiere. Los avances en la generación de diversas NE's-ZnO facilitarán la posibilidad de generar sensores que puedan ser utilizados en detectores portátiles y operen a temperatura ambiente, lo cual es un reto actual.

PALABRAS CLAVE: detectores portátiles, sensor, gases tóxicos, nanopartículas.

ABSTRACT

There is a global interest in the detection of toxic gases for the protection of the environment and human beings, using low-cost and easy-to-use sensors. Multiple studies have focused on the use of gas detectors based on metal oxides, such as zinc oxide (ZnO), which has specific electronic properties as a gas detector because it is an n-type semiconductor and it has a low production cost. The objective of this work was to analyze the use of ZnO nanostructures for the manufacturing of hydrogen sulfide (H₂S) gas sensors, as well as the most common techniques for obtaining these structures. The characteristics of zinc oxide nanostructures (NE's-ZnO) vary due to the effect of the obtaining method, generating different morphologies and sizes, which impacts gas detection performance (0.5 ppm up to 600 ppm) and in the temperature range that is required. Advances in the design of various NE's-ZnO will have the possibility of generating sensors that can be used in portable detectors and operate at room temperature, which is a current challenge.

KEYWORDS: portable detectors, sensor, toxic gases, nanoparticles.

*Correspondencia: laura.diaz@ujat.mx/Fecha de recepción: 5 de octubre de 2021/Fecha de aceptación: 14 de septiembre de 2022/Fecha de publicación: 31 de enero de 2023.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ingeniería y Arquitectura, avenida Universidad s/n, Zona de la Cultura, colonia Magisterial, Villahermosa, Tabasco, México, C. P. 86040.

INTRODUCCIÓN

La detección de gases contaminantes es importante para la protección del medio ambiente y la salud pública. Una forma económica y confiable de realizar esta actividad es utilizando sensores basados en óxidos metálicos (Dey, 2018). Los gases tóxicos, tales como el monóxido de carbono (CO), producido por la quema incompleta de combustibles fósiles; el amoníaco (NH_3), generado por actividades industriales y agrícolas (Viter y Iatsunskyi, 2019); y el ácido sulfhídrico (H_2S), resultado de actividades petroleras y tratamiento de aguas residuales (Galstyan y col., 2019), son medidos por sensores de gas basados en óxidos metálicos. De los óxidos conocidos, se puede mencionar el óxido de estaño (SnO_2), óxido de níquel (NiO), óxido de tungsteno (WO_3), óxido de cobre (CuO) y óxido de zinc (ZnO) (Duoc y col., 2019). Este último, es de interés comercial debido a su bajo costo de producción, baja toxicidad y a que sus propiedades electrónicas fundamentales hacen posible su uso en dispositivos electrónicos que son empleados como detectores de gases, fotodetectores y transistores de películas delgadas, entre otros (Nurfani y col., 2020; Soni y col., 2020).

El ZnO por sus propiedades semiconductoras, ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales, ha sido sintetizado utilizando diferentes estrategias, como la síntesis basada en soluciones o síntesis química (Gorup y col., 2020). Con estos métodos se obtienen diferentes morfologías de ZnO, incluidas las de dimensión cero (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) y tridimensional (3D) (Kaya y col., 2020). Entre las nanoestructuras de óxido de zinc (NE's-ZnO) 1D se encuentran las nanovarillas, nanoalambres, nanoagujas, nanotubos, nanocintas, entre otras (Bhati y col., 2020). En el caso del ZnO, las nanoestructuras 1D son las más utilizadas para la construcción de sensores de gases tóxicos, debido a la gran relación área-volumen y alta sensibilidad en condiciones ambientales, depositadas sobre sustratos rígidos o flexibles en forma de películas nanoestructuradas, formando matrices de nanovarillas o nanoalambres (Nunes y col., 2019a).

El principio de operación de un sensor con NE's-ZnO se basa en la capacidad de reaccionar a la presencia de un gas oxidante o reductor y generar un cambio en las propiedades eléctricas, el cual está relacionado con un fenómeno de ionosorción, que consiste en la transferencia de portadores de carga libres desde las NE's-ZnO a las especies adsorbidas en la superficie o viceversa (Mirzaei y col., 2019).

El objetivo del presente trabajo fue analizar el uso de las nanoestructuras de ZnO, en la fabricación de sensores del gas ácido sulfhídrico (H_2S), así como las técnicas de obtención más comunes de dichas estructuras, ya sean por métodos físicos, biológicos o químicos.

Relevancia en la detección de gas H_2S

El gas H_2S se produce en actividades de la industria petrolera, papelera y de residuos sólidos, es muy tóxico y reactivo (Llobet y col., 2017). La inhalación de diferentes concentraciones de este gas puede causar los siguientes efectos en la salud humana: a) 50 ppm, irritación ocular y del tracto respiratorio; b) 100 ppm, parálisis del nervio olfatorio; c) 250 ppm, dificultad respiratoria; d) 1 000 ppm, paraliza el sistema respiratorio provocando la muerte (Mirzaei y col., 2018). Su elevada toxicidad y reactividad, así como su generación en procesos industriales, demanda el desarrollo de detectores portátiles, que permitan alertar de forma inmediata su presencia para proteger la salud humana, del personal involucrado en el proceso y al medio ambiente (Galstyan y col., 2019).

Técnicas de obtención de NE's-ZnO

Las técnicas usadas para fabricar nanomateriales se clasifican en métodos identificados como de enfoque arriba hacia abajo (Top-down), y de enfoque abajo hacia arriba (Bottom-up) (Nunes y col., 2019b). El enfoque Top-down implica reducir materiales en bulto (métodos físicos), mediante técnicas sustractivas o aditivas, para obtener estructuras de tamaño nanométrico. En el enfoque Bottom-up, las nanoestructuras se fabrican a partir de átomos o moléculas. En este método, la segregación controlada de átomos o moléculas ocurre cuan-

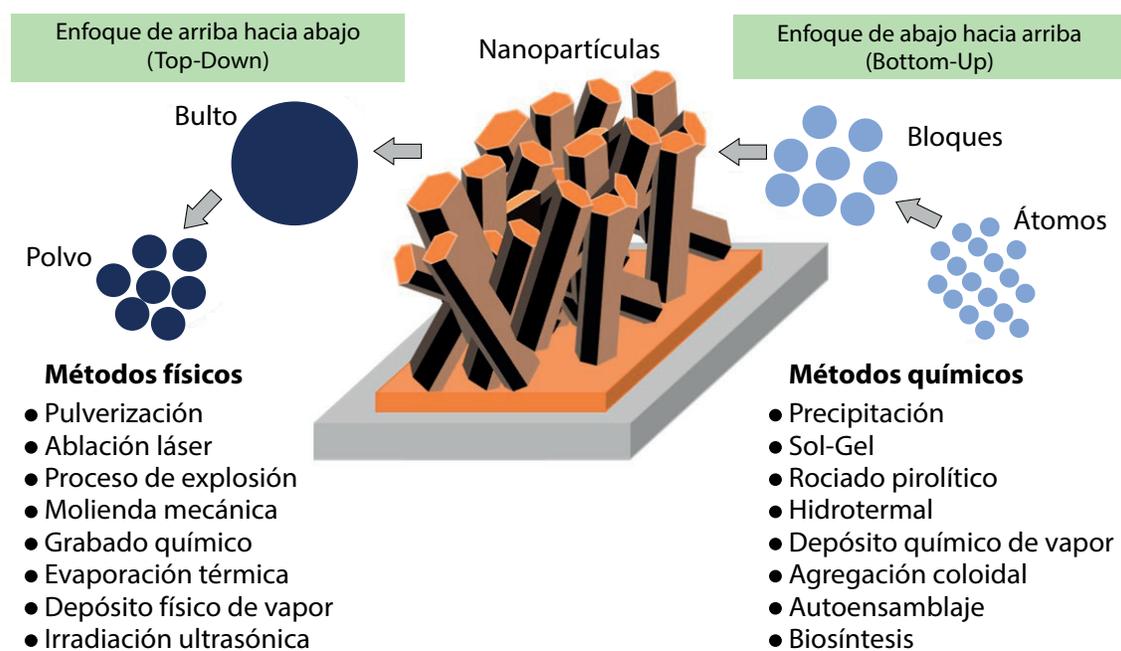
do se ensamblan en nanoestructuras deseadas (rango de tamaño de 2 nm a 10 nm) (Kumar y col., 2018). En ambos enfoques, se emplean técnicas que permitan la obtención de nanopartículas y se clasifican en métodos físicos, biológicos y químicos. En la Figura 1 se muestran los métodos físicos y químicos usados en cada tipo de enfoque. En la Tabla 1, se presentan ejemplos de los tres tipos de métodos con diferentes tipos de precursores, así como, las morfologías y tamaños de las estructuras formadas.

En el enfoque Top-Down se usan métodos físicos para producir nanopartículas (Figura 1). Sin embargo, la principal desventaja de estos métodos, es el desarrollo de imperfecciones en la superficie de las estructuras producidas (Dadkhah y Tulliani, 2022). En la Figura 2, se presentan nanopartículas granulares de ZnO, obtenidas por el método físico de molienda mecánica de alta energía, con un tamaño aproximado de 200 nm y formas irregulares.

En general, en el enfoque Bottom-up se emplea la síntesis en fase gaseosa y fase líquida (Kumar y col., 2018). Los métodos químicos a base de agua son más usados y tienen las siguientes ventajas: son respetuosos con el medio ambiente, utilizan reactivos económicos, así como equipos de síntesis sencillos, de bajo consumo energético, facilitando la adaptación de los parámetros durante la síntesis, lo que permite controlar la forma y el tamaño de las NE's-ZnO (Król y col., 2017). Un ejemplo de nanoforma regular, son las nanovarillas de ZnO (Figura 3) sintetizadas por el método químico de crecimiento hidrotérmal, que es un método simple, efectivo y amigable con el medio ambiente para la obtención de NE's-ZnO (Mazitova y col., 2019).

Características de las NE's-ZnO para su aplicación como sensor de gas

Los sensores de gas basados en óxidos metálicos semiconductores (SMOX, por sus siglas en inglés: semiconducting metal oxides) aparecieron

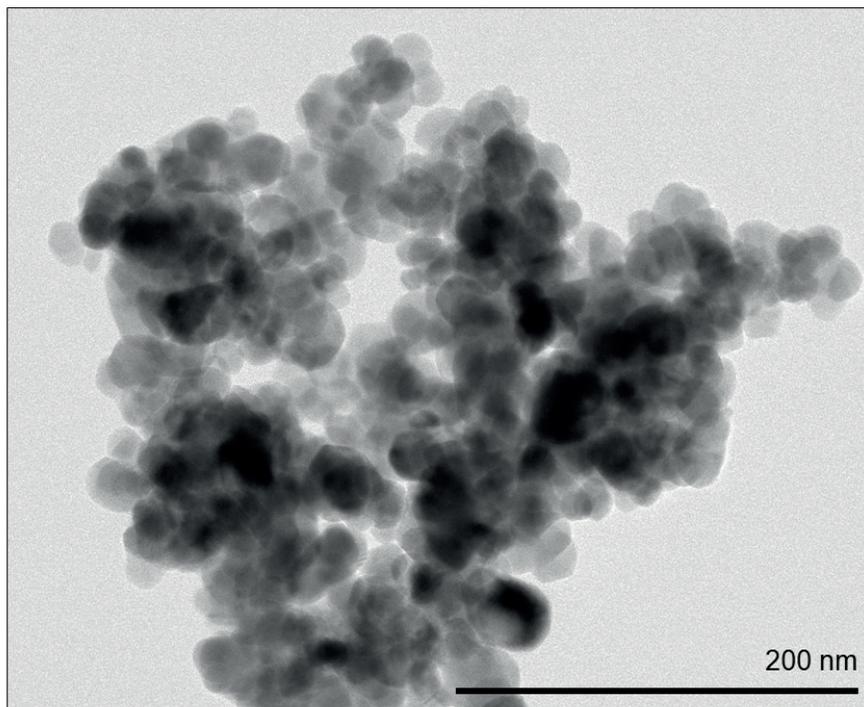


■ Figura 1. Clasificación de las técnicas de fabricación de nanoestructuras más comunes. Modificado a partir de Kumar y col. (2018); Nunes y col. (2019b).

Figure 1. Classification of the most common nanostructure manufacturing techniques. Adapted from Kumar y col. (2018); Nunes y col. (2019b).

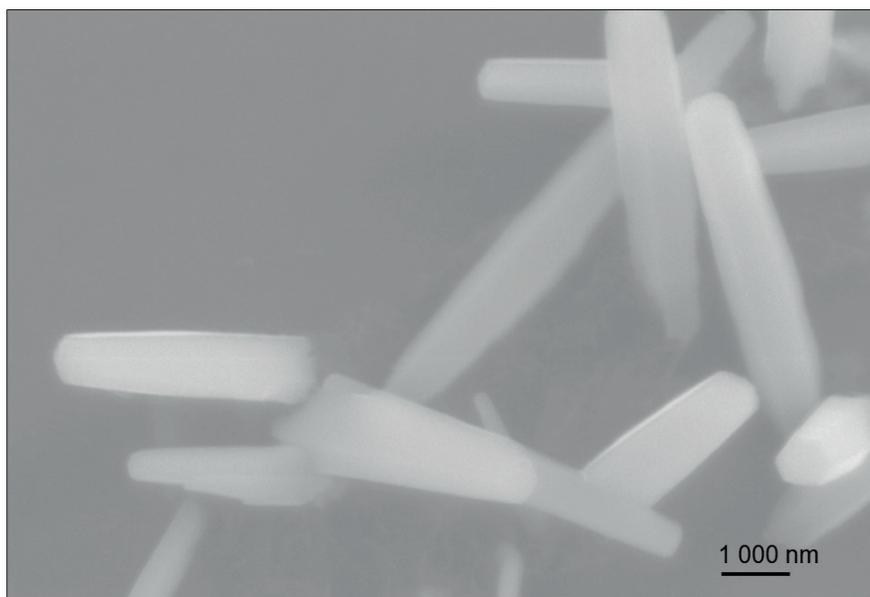
■ Tabla 1. Métodos físicos, biológicos y químicos para la fabricación de nanoestructuras de ZnO.
Table 1. Physical, biological and chemical methods for manufacturing ZnO nanostructures.

Método	Precursores	Morfología y tamaño	Referencias
Métodos físicos			
Molienda mecánica	Polvo de ZnO y CoO al 99.99 %, etanol	Nanocompositos (ZnO-Co) con diámetros de 5 nm a 43 nm	Akgul y Akgul (2022)
Grabado químico	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, H ₂ O desionizada, HMTA, KCl	Nanotubos con diámetro de 200 nm y longitud de 1 500 nm	Rezaie y col. (2022)
Pulverizado	ZnO	Nanopartículas con diámetros de 45 nm a 123 nm	García-Salinas y col. (2021)
Evaporación térmica	Polvo de ZnO (99.99 %)	Nanotubos con diámetros de 27 nm a 39 nm	Abdallah y col. (2021)
Ablación con láser pulsado en líquido	ZnCl ₂ 100 mM, sustrato de Cu, H ₂ O desionizada	Nanocompositos (ZnO/CuO) con diámetros de 10 nm a 26 nm	Al-Baroot y col. (2022)
Depósito físico de vapor	ZnO 4 N cerámico	Nanopartículas granulares con diámetros de 50 nm a 100 nm	Skowronski y col. (2020)
Métodos biológicos			
Bacteria <i>Serratia nematodiphila</i> cepa ZTB15	Cepas de <i>Serratia nematodiphila</i> , ZnSO ₄ en solución	Nanopartículas con diámetros de 15 nm a 30 nm	Jain y col. (2020)
Hongo <i>Aspergillus niger</i> cepa PTCC 5012	Cepas de <i>Aspergillus niger</i> , Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	Nanopartículas con diámetros de 10 nm a 70 nm	Es-Haghi y col. (2021)
Levadura <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O, NaOH, DDPH, etanol, cepas de la levadura	Nanopartículas esféricas con diámetros de 20 nm a 30 nm	Motazedi y col. (2020)
Alga <i>Chlorella vulgaris</i>	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O, NH ₄ OH, alga cultivada	Nanovarillas con diámetro de 21 nm y longitud de 150 nm	Taghizadeh y col. (2020)
Métodos químicos			
Sol-Gel	Zn(NO ₃) ₂ ·H ₂ O ₂ , etanol, H ₂ O destilada	Nanopartículas esféricas con diámetro de 22 nm	Patel y col. (2022)
Hidrotermal	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O, CTAB, NaOH, H ₂ O destilada	Nanovarillas con diámetro de 50 nm y longitud de 126 nm	Kashif y col. (2021)
Depósito químico de vapor asistido por aerosol	Dietilzinc, tolueno, metanol, trietilgalio	Nanoracimos redondos (ZnO-Ga) con diámetros de 100 nm a 500 nm	Ponja y col. (2020)



- Figura 2. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de nanopartículas granulares de ZnO obtenidas con 20 min de molienda en un molino de alta energía utilizando como precursores ZnCl_2 y NaCO_3 .

Figure 2. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image of granular ZnO nanoparticles obtained with 20 min of grinding in a high energy mill using ZnCl_2 and NaCO_3 as precursors.



- Figura 3. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de nanovarillas de ZnO obtenidas por el método hidrotermal.

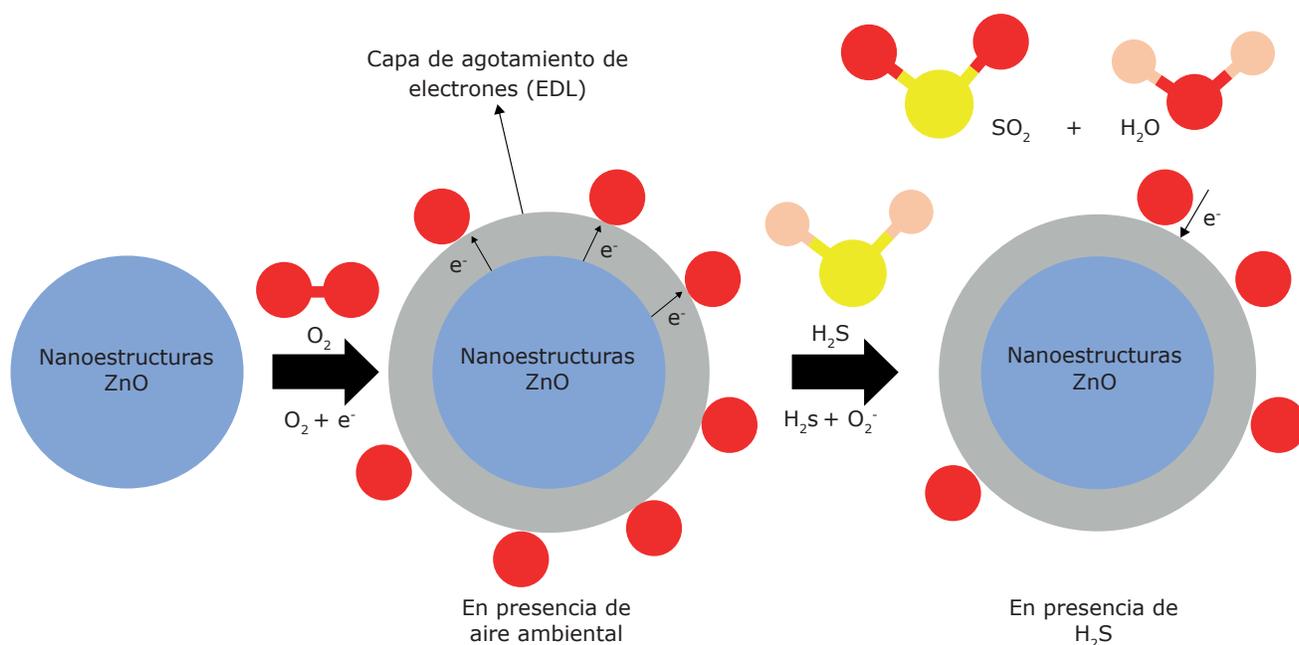
Figure 3. Scanning electron microscopy (SEM) image of ZnO nanorods obtained by the hydrothermal method.

en 1962, cuando se probó que las NE's-ZnO en forma de películas delgadas eran capaces de detectar gases, debido al cambio en la resistencia eléctrica en presencia de un gas (Izawa y col., 2018). Esto se debe a que el ZnO es un SMOX tipo n, en el que los electrones son los portadores de carga mayoritarios (Nunes y col., 2019a), y cuando interactúa con gases inflamables o reductores en el aire (H_2S , H_2 , CO , NH_3 , NO , CH_4 , propano, alcoholes, olores, entre otros), la resistencia eléctrica disminuye, mientras que aumenta con la exposición a gases oxidantes (NO_2 , ozono, N_2O) (Yamazoe y Shimano, 2019). Además de buena conductividad eléctrica, las NE's-ZnO tienen alta eficiencia catalítica, buena estabilidad química, alta resistencia a la corrosión y oxidación, y se pueden obtener con una alta cristalinidad y defectos estructurales mínimos a baja temperatura (Tripathy y Kim, 2018). Otras características deseables en las NE's-ZnO son: alta sensibilidad, una respuesta/recuperación rápida y una buena selectividad para el desarrollo de sensores de gas confiables y de bajo costo (Nikolic y col., 2020). En este sentido, las NE's-ZnO 1D cubren

los requerimientos antes mencionados, debido a su morfología bien definida y ordenada, alta cristalinidad, su gran relación área-volumen y un tamaño de grano pequeño. Siendo este último, un parámetro asociado con el rendimiento de las NE's-ZnO 1D, ya que, al disminuir el tamaño de grano, se incrementa la sensibilidad de los sensores, mejorando la adsorción de gases y los procesos de detección. Se asume que, un incremento en la relación área-volumen aumenta el número de átomos en la superficie de las NE's-ZnO 1D, los cuales se encuentran disponibles para reaccionar con las moléculas de gas, dando como resultado un material más sensible (Korotcenkov, 2020).

Mecanismo de detección de las NE's-ZnO en presencia de gas H_2S

El mecanismo de detección de un sensor de gas compuesto por NE's-ZnO se basa en los cambios en la resistencia eléctrica, causados por las interacciones químicas entre las moléculas del gas objetivo y la superficie del SMOX (Kaur y col., 2017). El esquema de este mecanismo se presenta en la Figura 4, donde las



■ Figura 4. Esquema del mecanismo de detección del ZnO para H_2S gas (gas reductor). Los círculos rojos representan el oxígeno, los círculos amarillos al azufre y los círculos cremas el hidrógeno. Modificado a partir de Li y col. (2019).

Figure 4. Scheme of the ZnO detection mechanism for H_2S gas (reducing gas). Red circles represent oxygen, yellow circles sulfur, and beige circles hydrogen. Adapted from Li y col. (2019).

moléculas de oxígeno provenientes del aire se adsorben en la superficie de las NE's-ZnO, capturan electrones y forman una capa de agotamiento de electrones (EDL, por sus siglas en inglés: electron depletion layer) que genera un incremento en la resistencia eléctrica de las NE's-ZnO. La interacción de la monocapa de oxígeno formada previamente con una concentración en ppm del H₂S, provoca que este se descomponga en dióxido de azufre (SO₂) y agua (H₂O), liberando electrones de vuelta a la superficie de las NE's-ZnO, disminuyendo la resistencia eléctrica del material (Yu y col., 2020).

Los sensores de gas operan tradicionalmente a altas temperaturas (300 °C a 500 °C), debido a la energía térmica requerida para superar la energía de activación y aumentar la cinética de reacción, logrando la detección del gas objetivo. Sin embargo, la alta temperatura de operación provoca inestabilidad en el sensor, causando que la detección de gas sea imprecisa (Zhu y Zeng, 2017). Además, la operación a temperaturas elevadas incrementa el consumo de energía, el tamaño y el costo del sensor de gas. También, genera cambios en la microestructura de las NE's-ZnO, originando una disminución del rendimiento de detección e incluso se aumenta el riesgo de explosiones cuando se trata de gases inflamables como el H₂S. Por lo anterior, los sensores operados a temperatura ambiente disminuyen tanto el consumo de energía como el costo del dispositivo e incrementan la seguridad y estabilidad en el uso. Es por ello, que se han utilizado nanoestructuras ramificadas (dendritas), microestructuras porosas y nanocompositos fotoactivados con luz UV para mejorar la sensibilidad, tiempo de respuesta y la selectividad de estos sensores (Li y col., 2019).

Estructura y clasificación de los detectores

De acuerdo con Yamazoe y Shimano (2019), de forma general, un detector está compuesto por un receptor y un transductor, donde el transductor transforma el efecto de un analito en una señal eléctrica. Por otro lado, Kaur y col. (2020) consideran que un detector de gases tiene tres componentes principales: 1) ma-

terial de detección activo depositado sobre un sustrato; 2) electrodos para la medición funcional; y 3) un calentador, para mantener el sensor en la temperatura de trabajo.

Independiente del diseño que puedan tener, los detectores de gas se clasifican con base en el principio de funcionamiento del transductor (un elemento adicional a los mencionados), y para ello, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés: International Union of Pure and Applied Chemistry), estableció la siguiente clasificación: a) ópticos; b) electroquímicos; c) eléctricos; d) sensibles a la masa; e) termométrico; f) magnéticos y; g) otras propiedades físicas (Fazio y col., 2021). En comparación con los transductores convencionales propuestos por la IUPAC, Comini y Zappa (2019) sugirieron nuevos principios de transducción para sensores químicos, que son los siguientes: 1) contacto Schottky; 2) transistor de efecto de campo (FET); y 3) superficie de ionización.

Parámetros de operación de los sensores

La respuesta de un sensor está dada por la relación entre los parámetros físicos y el cambio en las señales de los parámetros involucrados (resistencia, conductancia, reflectancia, entre otros), antes y después de estar en contacto con las moléculas del gas objetivo. En el caso de un detector de gas eléctrico, se calcula la respuesta con el parámetro físico de la resistencia eléctrica. De ahí que, la respuesta del sensor (S), se expresa como una relación de la resistencia en presencia de aire y la resistencia en presencia del gas (conductancia normalizada), ecuación (1) (Yamazoe y Shimano, 2019) o como un porcentaje, ecuación (2) (Hsu y col., 2021):

$$S = \frac{R_a}{R_g} \quad (1)$$

$$S = \frac{(R_a - R_g)}{(R_a)} * 100 \% \quad (2)$$

Donde:

R_a = Resistencia eléctrica en presencia de aire, su unidad es el Ohm.

R_g = Resistencia eléctrica del sensor en la presencia del gas objetivo, su unidad es el Ohm.

En los detectores ópticos y electroquímicos, se utiliza la misma ecuación para evaluar la tasa de cambio que se produce en la corriente, la capacitancia, la absorbancia óptica o la intensidad de emisión (Viter y Iatsunskyi, 2019).

En los detectores eléctricos es importante cuidar y medir su desempeño, en función de siete parámetros indicadores de la calidad de detección: sensibilidad (cambio de la señal medida por unidad de concentración del gas, ppm); selectividad (respuesta selectiva hacia un gas específico, y se calcula con la ecuación 1); tiempo de respuesta (segundos necesarios para que la señal del sensor alcance el 90 % en presencia del gas); tiempo de recuperación (segundos necesarios para que la señal del sensor alcance el 70 % del valor original en presencia de aire); estabilidad (resultados reproducibles en un período de tiempo); límite de detección (concentración mínima, ppm, que un sensor puede medir con una señal detectable); temperatura de operación óptima (cuando se obtiene la máxima respuesta al gas) (Kaur y col., 2020).

La respuesta de detección se puede optimizar mediante el dopaje de metales en la matriz de ZnO, la funcionalización del ZnO con metales nobles, la inclusión de nanoestructuras de carbono en la matriz de ZnO, la integración con otras nanoestructuras de SMOX, la activación por luz UV y la irradiación con haz electrónico (Bhati y col., 2020).

Aplicación de las NE's-ZnO como sensor de gas H_2S

El buen funcionamiento de las NE's-ZnO, como sensor de gas H_2S , estará influenciado por los métodos de obtención, tamaño y morfología de la nanoestructura, catalizadores, espesor de la película y la temperatura de operación. Las nanoestructuras deben tener un tamaño de grano menor a los 100 nm, ya que esto pro-

mueve una mayor área específica para la adsorción de moléculas de gas, lo que confiere una mayor respuesta del sensor (Mirzaei y col., 2018).

Los métodos hidrotermal y de rociado pirolítico permiten producir sensores de gas H_2S con NE's-ZnO que pueden alcanzar buena calidad y desempeño selectivo (Tabla 2). En el método hidrotermal, la respuesta del sensor dependerá del tipo de nanoestructura sintetizada, si son nanovarillas, nanoalambres, nanopartículas o nanoplatos (Mahajan y Jagtap, 2021). A este respecto, Ding y col. (2020), fabricaron un sensor a partir de la modificación de nanoalambres (NW) de ZnO (ZnO-NW) con nanopartículas de sulfuro de zinc (ZnS), formando una heterounión (ZnO/ZnS), que mejoró la conductividad con una respuesta de detección 50 % mayor que los sensores de ZnO-NW, al detectar una concentración de 1 ppm de gas H_2S a 300 °C. Kolhe y col. (2018) sintetizaron nanohojuelas de ZnO dopado con Aluminio (ZnO: Al), con la técnica de rociado pirolítico. Los sensores de ZnO: Al mejoraron su respuesta en 80 % con respecto al ZnO sin dopar, detectando una concentración de 600 ppm de gas H_2S a 200 °C. En la Tabla 2 se enlistan diversos sensores de gas H_2S basados en NE's-ZnO, clasificándolos por el método de obtención, morfología y la respuesta a diferentes concentraciones del gas H_2S , con valores de detección de 0.5 ppm a 600 ppm.

Se debe continuar con el desarrollo de estrategias en la producción de nanocompositos de ZnO con materiales de tendencia innovadora, combinando los métodos de obtención tradicionales con tecnologías verdes. De esta forma, se podrán generar mejores materiales con procesos amigables con el ambiente. También se debe buscar integrar la creciente tecnología 5G y el internet de las cosas, para ofrecer características como el control remoto de las posibles fugas de gases tóxicos y la toma de decisiones de forma oportuna. Del mismo modo, la interacción de este tipo de sensores con dispositivos electrónicos inteligentes, para salvaguardar la integridad física del usuario.

■ Tabla 2. Sensores de gas H₂S basados en nanoestructuras de ZnO.
Table 2. H₂S gas sensors based on ZnO nanostructures.

Método de obtención	Morfología	Respuesta del sensor		Referencias
		Conductancia normalizada	Concentración de gas H ₂ S (ppm)	
Con base en la ecuación (1)				
Electrodeposición	Nanovarillas	55	50	Wang y col. (2019a)
Precipitación	Nanohojas	22.5	100	Wang y col. (2019b)
Precipitación	Nanohojas (forma de flores)	10.2	100	Sun y col. (2020)
Electrohilado	Nanofibras	73.3	1	Hung y col. (2021)
Hidrotermal	Nanovarillas	70.0	100	Hieu y col. (2020)
Hidrotermal	Nanovarillas Nanohojas	15.9	5	Shao y col. (2020)
Hidrotermal	Nanolechugas Nanohojas	113.0	100	Yu y col. (2020)
Oxidación térmica	Nanoalambres	5.9	5	Yang y col. (2020)
Electrohilado	Nanofibras	31.4	50	Fan y col. (2020)
Rociado pirolítico ultrasónico	Nanoheteroestructuras granulares	113.0	5	Akbari-Saatlu y col. (2022)
Método de obtención	Morfología	Respuesta del sensor		Referencias
		%	Concentración de gas H ₂ S (ppm)	
Con base en la ecuación (2)				
Evaporación por haz de electrones	Nanoalambres	44.0	0.5	Chen y col. (2017)
Hidrotermal	Microdiscos hexaédricos	53.5	2 a 100	Zhang y col. (2019)
Depósito químico de vapor	Nanoalambres	94.0	400	Kamalianfar y col. (2019)
Pulverizado RF/Hidrotermal	Hojuelas/ Nanovarillas	0.9	250	Shewale y Yun (2020)
Precipitación	Nanovarillas	82.0	600	Patil y col. (2020)
Rociado pirolítico con baño químico	Nanotubos	42.0	20	Li y col. (2018)
Sol-Gel	Nanofibras	83.9	1	Hsu y col. (2021)

CONCLUSIONES

Las propiedades únicas del ZnO y su bajo costo permiten su utilización en la formación de nanoestructuras que se aplican en diferentes sustratos para la fabricación de sensores con alta capacidad de detección de gases tóxicos. Su obtención mediante enfoques Top-down o Bottom-up, con una gran variedad de métodos físicos o químicos permiten producir nanoestructuras con diferentes morfologías y tamaño, para proporcionar mayor área superficial de contacto con los iones disociados del H₂S. Dicha interacción genera la respuesta eléctrica que se utiliza para detectar la presen-

cia de incluso 0.5 ppm de H₂S en la atmósfera. Los sensores operan desde temperatura ambiente hasta 500 °C. Entre los retos a atender se encuentran el lograr que los equipos sean físicamente más pequeños para su portabilidad, resistentes al daño, de poco consumo energético, sensibles a bajas concentraciones de gases tóxicos, capaces de diferenciar entre tipos de gas y con tiempos de respuesta y recuperación rápidos. Se espera que incorporen los avances de la tecnología del internet de las cosas para desarrollar dispositivos inteligentes que amplíen la versatilidad a este tipo de detectores.

REFERENCIAS

- Abdallah, B., Kakhia, M., and Obaide, A. (2021). Morphological and Structural Studies of ZnO Nanotube Films Using Thermal Evaporation Technique. *Plasmonics*. 16(5): 1549-1556.
- Akbari-Saatlu, M., Procek, M., Mattsson, C., Thungröm, G., Törndahl, T., Li, B., ..., and Radamson, H. H. (2022). Nanometer-Thick ZnO/SnO₂ Heterostructures Grown on Alumina for H₂S Sensing. *ACS Applied Nano Materials*. 5(5): 6954-6963.
- Akgul, G. and Akgul, F. A. (2022). Impact of cobalt doping on structural and magnetic properties of zinc oxide nanocomposites synthesized by mechanical ball-milling method. *Colloids and Interface Science Communications*. 48: 100611.
- Al-Baroot, A., Alheshibri, M., Drmash, Q. A., Akhtar, S., Kotb, E., and Elsayed, K. A. (2022). A novel approach for fabrication ZnO/CuO nanocomposite via laser ablation in liquid and its antibacterial activity: A novel approach for fabrication ZnO/CuO nanocomposite. *Arabian Journal of Chemistry*. 15(2): 103606.
- Bhati, V. S., Hojamberdiev, M., and Kumar, M. (2020). Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review. *Energy Reports*. 6: 46-62.
- Chen, Y., Xu, P., Xu, T., Zheng, D., and Li, X. (2017). ZnO-nanowire size effect induced ultrahigh sensing response to ppb-level H₂S. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 240: 264-272.
- Comini, E. and Zappa, D. (2019). One- and two-dimensional metal oxide nanostructures for chemical sensing. In R. Jaaniso and O. K. Tan (Eds.), *Semiconductor Gas Sensors* (pp. 161-184). United States: Woodhead Publishing.
- Dadkhah, M. and Tulliani, J. M. (2022). Green Synthesis of Metal Oxides Semiconductors for Gas Sensing Applications. *Sensors*. 22: 4669.
- Dey, A. (2018). Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering: B*. 229: 206-217.
- Ding, P., Xu, D., Dong, N., Chen, Y., Xu, P., Zheng, D., and Li, X. (2020). A high-sensitivity H₂S gas sensor based on optimized ZnO-ZnS nano-heterojunction sensing material. *Chinese Chemical Letters*. 31(8): 2050-2054.
- Duoc, V. T., Le, D. T. T., Hoa, N. D., Van-Duy, N., Hung, C. M., Nguyen, H., and Van-Hieu, N. (2019). New Design of ZnO Nanorod-and Nanowire-Based NO₂ Room-Temperature Sensors Prepared by Hydrothermal Method. *Journal of Nanomaterials*. 2019: 6821937.
- Es-Haghi, A., Taghavizadeh-Yazdi, M. E., Sharifal-hoseini, M., Baghani, M., Yousefi, E., Rahdar, A., and Baino, F. (2021). Application of response surface methodology for optimizing the therapeutic activity of zno nanoparticles biosynthesized from aspergillus niger. *Biomimetics*. 6(2): 34.
- Fan, C., Sun, F., Wang, X., Majidi, M., Huang, Z., Kumar, P., and Liu, B. (2020). Enhanced H₂S gas sensing properties by the optimization of p-CuO/n-ZnO composite nanofibers. *Journal of Materials Science*. 55(18): 7702-7714.
- Fazio, E., Spadaro, S., Corsaro, C., Neri, G., Leonardi, S. G., Neri, F., ..., and Neri, G. (2021). Metal-oxide based

nanomaterials: Synthesis, characterization and their applications in electrical and electrochemical sensors. *Sensors*. 21(7): 2494.

Galstyan, V., Poli, N., and Comini, E. (2019). Highly Sensitive and Selective H₂S Chemical Sensor Based on ZnO Nanomaterial. *Applied Sciences*. 9(6): 1167.

García-Salinas, F., Vázquez-Durán, A., and Yáñez-Limón, J. M. (2021). Comparative study of Al-doped ZnO films deposited by sol-gel and by sputtering using a sintered target from ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 317: 11.

Gorup, L. F., Amorin, L. H., Camargo, E. R., Sequinel, T., Cincotto, F. H., Biasotto, G., ..., and La-Porta, F. de A. (2020). Methods for design and fabrication of nanosensors: the case of ZnO-based nanosensor. In B. Han, T. A. Nguyen, P. K. Singh, V. K. Tomer, and A. Farmani (Eds.), *Nanosensors for Smart Cities* (pp. 9-30). United Kingdom: Elsevier.

Hieu, N. M., Van-Lam, D., Hien, T. T., Chinh, N. D., Quang, N. D., Hung, N. M., ..., and Kim, D. (2020). ZnTe-coated ZnO nanorods: Hydrogen sulfide nano-sensor purely controlled by pn junction. *Materials and Design*. 191: 108628.

Hsu, K. C., Fang, T. H., Hsiao, Y. J., and Li, Z. J. (2021). Rapid detection of low concentrations of H₂S using CuO-doped ZnO nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*. 852: 157014.

Hung, C. M., Phuong, H. V., Van-Thinh, V., Hong, L. T., Thang, N. T., Hanh, N. H., ..., and Hoa, N. D. (2021). Au doped ZnO/SnO₂ composite nanofibers for enhanced H₂S gas sensing performance. *Sensors and Actuators, A: Physical*. 317: 112454.

Izawa, K., Ulmer, H., Staerz, A., Weimar, U., and Barsan, N. (2018). Application of SMOX-based sensors. In N. Barsan and K. Schierbaum (Eds.), *Gas Sensors Based on Conducting Metal Oxides: Basic Understanding, Technology and Applications* (pp. 217-257). United Kingdom: Elsevier.

Jain, D., Bhojiya, A. A., Singh, H., Daima, H. K., Singh, M., Mohanty, S. R., ..., and Singh, A. (2020). Microbial Fabrication of Zinc Oxide Nanoparticles and Evaluation of Their Antimicrobial and Photocatalytic Properties. *Frontiers in Chemistry*. 8: 778.

Kamalianfar, A., Naseri, M. G., and Jahromi, S. P. (2019). Preparation and gas-sensing performances of Cr₂O₃-decorated ZnO nanostructures grown in a boundary layer of non-uniform thickness for low-working temperature H₂S detection. *Chemical Physics*

Letters. 732: 136648.

Kashif, M., Fiaz, M., and Athar, M. (2021). One-step hydrothermal synthesis of ZnO nanorods as efficient oxygen evolution reaction catalyst. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. 52(1): 101-107.

Kaur, M., Kailasaganapathi, S., Ramgir, N., Datta, N., Kumar, S., Debnath, A. K., ..., and Gupta, S. K. (2017). Gas dependent sensing mechanism in ZnO nanobelt sensor. *Applied Surface Science*. 394: 258-266.

Kaur, N., Singh, M., and Comini, E. (2020). 1-D Nanostructured Oxide Chemoresistive Sensors. *Langmuir*. 36(23): 6326-6344.

Kaya, S., Ozturk, O., and Arda, L. (2020). Roughness and bearing analysis of ZnO nanorods. *Ceramics International*. 46(10): 15183-15196.

Kolhe, P. S., Shinde, A. B., Kulkarni, S. G., Maiti, N., Koinkar, P. M., and Sonawane, K. M. (2018). Gas sensing performance of Al doped ZnO thin film for H₂S detection. *Journal of Alloys and Compounds*. 748: 6-11.

Korotcenkov, G. (2020). Current trends in nanomaterials for metal oxide-based conductometric gas sensors: Advantages and limitations. part 1: 1D and 2D nanostructures. *Nanomaterials*. 10(7): 1392.

Król, A., Pomastowski, P., Rafińska, K., Railean-Plugaru, V., and Buszewski, B. (2017). Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Advances in Colloid and Interface Science*. 249: 37-52.

Kumar, S., Bhushan, P., and Bhattacharya, S. (2018). Fabrication of Nanostructures with Bottom-up Approach and Their Utility in Diagnostics, Therapeutics, and Others. In S. Bhattacharya, A. K. Agarwal, N. Chanda, A. Pandey, and A. K. Sen (Eds.), *Environmental, Chemical and Medical Sensors* (pp. 167-198). Singapore: Springer.

Li, D., Qin, L., Zhao, P., Zhang, Y., Liu, D., Liu, F., ..., and Lu, G. (2018). Preparation and gas-sensing performances of ZnO/CuO rough nanotubular arrays for low-working temperature H₂S detection. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 254: 834-841.

Li, Z., Li, H., Wu, Z., Wang, M., Luo, J., Torun, H., ..., and Fu, Y. (2019). Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature. *Materials Horizons*. 6(3): 470-506.

Llobet, E., Brunet, J., Pauly, A., Ndiaye, A., and Varrenne, C. (2017). Nanomaterials for the Selective Detection of Hydrogen Sulfide in Air. *Sensors*. 17(2): 391.

- Mahajan, S. and Jagtap, S. (2021). Nanomaterials-Based Resistive Sensors for Detection of Environmentally Hazardous H₂S Gas. *Journal of Electronic Materials*. 50(5): 2531-2555.
- Mazitova, G. T., Kienskaya, K. I., Ivanova, D. A., Belova, I. A., Butorova, I. A., and Sardushkin, M. V. (2019). Synthesis and Properties of Zinc Oxide Nanoparticles: Advances and Prospects. *Review Journal of Chemistry*. 9(2):127-152.
- Mirzaei, A., Kim, S. S., and Kim, H. W. (2018). Resistance-based H₂S gas sensors using metal oxide nanostructures: A review of recent advances. *Journal of Hazardous Materials*. 357: 314-331.
- Mirzaei, A., Lee, J. H., Majhi, S. M., Weber, M., Bechelany, M., Kim, H. W., and Kim, S. S. (2019). Resistive gas sensors based on metal-oxide nanowires. *Journal of Applied Physics*. 126(24):241102.
- Motazed, R., Rahaiee, S., and Zare, M. (2020). Efficient biogenesis of ZnO nanoparticles using extracellular extract of *Saccharomyces cerevisiae*: Evaluation of photocatalytic, cytotoxic and other biological activities. *Bioorganic Chemistry*. 101: 103998.
- Nikolic, M. V., Milovanovic, V., Vasiljevic, Z. Z., and Stamenkovic, Z. (2020). Semiconductor gas sensors: Materials, technology, design, and application. *Sensors*. 20(22): 1-31.
- Nunes, D., Pimentel, A., Santos, L., Barquinha, P., Pereira, L., Fortunato, E., and Martins, R. (2019a). Structural, optical, and electronic properties of metal oxide nanostructures. In G. Korotcenkov (Ed.), *Metal Oxide Nanostructures* (pp. 59-102). United Kingdom: Elsevier.
- Nunes, D., Pimentel, A., Santos, L., Barquinha, P., Pereira, L., Fortunato, E., and Martins, R. (2019b). Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures. In G. Korotcenkov (Ed.), *Metal Oxide Nanostructures* (pp. 21-57). United Kingdom: Elsevier.
- Nurfani, E., Kadja, G. T. M., Purbayanto, M. A. K., and Darma, Y. (2020). The role of substrate temperature on defects, electronic transitions, and dark current behavior of ZnO films fabricated by spray technique. *Materials Chemistry and Physics*. 239: 122065.
- Patel, M., Mishra, S., Verma, R., and Shikha, D. (2022). Synthesis of ZnO and CuO nanoparticles via Sol gel method and its characterization by using various techniques. *Discover Materials*. 2(1):1.
- Patil, Y., Pedhekar, R. B., Patil, S., and Raghuvanshi, F. C. (2020). Thick film gas sensors made from Mn doped zinc oxide nanorods for H₂S gas. *Materials Today: Proceedings*. 28: 1865-1871.
- Ponja, S. D., Sathasivam, S., Parkin, I. P., and Carmalt, C. J. (2020). Highly conductive and transparent gallium doped zinc oxide thin films via chemical vapor deposition. *Scientific Reports*. 10(1): 1-7.
- Rezaie, M. N., Mohammadnejad, S., and Ahadzadeh, S. (2022). The impact of ZnO nanotube on the performance of hybrid inorganic/organic light-emitting diode as a single-mode ring-core UV waveguide. *Surfaces and Interfaces*. 28: 101666.
- Shao, S., Chen, X., Chen, Y., Zhang, L., Kim, H. W., and Kim, S. S. (2020). ZnO Nanosheets Modified with Graphene Quantum Dots and SnO₂ Quantum Nanoparticles for Room-Temperature H₂S Sensing. *ACS Applied Nano Materials*. 3(6): 5220-5230.
- Shewale, P. S. and Yun, K. S. (2020). Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO/RGO nanocomposites for room-temperature H₂S gas sensor. *Journal of Alloys and Compounds*. 837: 155527.
- Skowronski, L., Ciesielski, A., Olszewska, A., Szczesny, R., Naparty, M., Trzcinski, M., and Bukaluk, A. (2020). Microstructure and optical properties of E-beam evaporated zinc oxide films-effects of decomposition and surface desorption. *Materials*. 13(16): 3510.
- Soni, A., Mulchandani, K., and Mavani, K. R. (2020). Effects of substrates on the crystalline growth and UV photosensitivity of glancing angle deposited porous ZnO nanostructures. *Sensors and Actuators, A: Physical*. 313: 112140.
- Sun, M., Yu, H., Dong, X., Xia, L., and Yang, Y. (2020). Sedum linear flower-like ordered mesoporous In₂O₃/ZnO gas sensing materials with high sensitive response to H₂S at room temperature prepared by self-assembled of 2D nanosheets. *Journal of Alloys and Compounds*. 844: 156170.
- Taghizadeh, S. M., Lal, N., Ebrahiminezhad, A., Moeini, F., Seifan, M., Ghasemi, Y., and Berenjian, A. (2020). Green and Economic Fabrication of Zinc Oxide (ZnO) Nanorods as a Broadband UV Blocker and Antimicrobial Agent. *Nanomaterials*. 10(3): 530.
- Tripathy, N. and Kim, D. H. (2018). Metal oxide modified ZnO nanomaterials for biosensor applications. *Nano Convergence*. 5(1): 1-10.
- Viter, R. and Iatsunskyi, I. (2019). Metal Oxide Nanostructures in Sensing. In O. V. Zenkina (Ed.), *Nanomaterials Design for Sensing Applications*

tions (pp. 41-91). Netherlands: Elsevier.

Wang, C., Wang, L. J., Zhang, L., Xi, R., Huang, H., Zhang, S. H., and Pan, G. B. (2019a). Electrodeposition of ZnO nanorods onto GaN towards enhanced H₂S sensing. *Journal of Alloys and Compounds*. 790: 363-369.

Wang, M., Luo, Q., Hussain, S., Liu, G., Qiao, G., and Kim, E. J. (2019b). Sharply-precipitated spherical assembly of ZnO nanosheets for low temperature H₂S gas sensing performances. *Materials science in Semiconductor Processing*. 100: 283-289.

Yamazoe, N. and Shimanoe, K. (2019). Fundamentals of semiconductor gas sensors. In R. Jaaniso and O. K. Tan (Eds.), *Semiconductor Gas Sensors* (pp. 3-38). United States: Woodhead Publishing.

Yang, J. H., Yuan, K. P., Zhu, L. Y., Hang, C. Z., Li, X. X., Tao, J. J., ..., and Lu, H. L. (2020). Facile synthesis of α -Fe₂O₃/ZnO core-shell nanowires for enhanced H₂S sensing. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 307: 127617.

Yu, Z., Gao, J., Xu, L., Liu, T., Liu, Y., Wang, X., ..., and Zhao, C. (2020). Fabrication of Lettuce-Like ZnO Gas Sensor with Enhanced H₂S Gas Sensitivity. *Crystals*. 10(3): 145.

Zhang, D., Fan, X., Hao, X., and Dong, G. (2019). Facile Fabrication of Polyaniline Nanocapsule Modified Zinc Oxide Hexagonal Microdiscs for H₂S Gas Sensing Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 58(5): 1906-1913.

Zhu, L. and Zeng, W. (2017). Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. *In Sensors and Actuators, A: Physical*. 267: 242-261.