

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DEL RANGO DE MEDIDA DE SENSORES DE HUMEDAD BASADOS EN PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO Y ÓXIDO DE GRAFENO

TRABAJO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

JOSÉ ANTONIO TOABANDA CONGACHA

jose.toabanda@epn.edu.ec

jcemt@hotmail.es

Director: CRISTIAN PATRICIO SANTACRUZ TERÁN, PH.D.

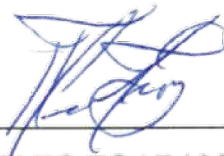
cristian.santacruz@epn.edu.ec

QUITO, FEBRERO 2018

DECLARACIÓN

Yo JOSÉ ANTONIO TOABANDA CONGACHA, declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

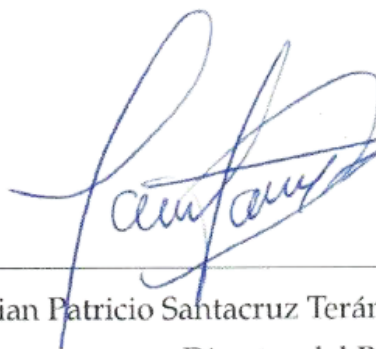
A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual, correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normatividad institucional vigente.



JOSÉ ANTONIO TOABANDA CONGACHA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por JOSÉ ANTONIO TOA-BANDA CONGACHA, bajo mi supervisión.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Cristian Patricio Santacruz Terán', written over a horizontal line.

Cristian Patricio Santacruz Terán, Ph.D.
Director del Proyecto

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres, Pedro Toabanda y Rosa Congacha, por su ayuda para culminar esta carrera. En especial a mi madre por sus sabios consejos y apoyo en los distintos aspectos de mi vida y a mi hermano Christian por sus ocurrencias, que alegran a la familia.

Agradezco también al Dr. Cristian Santacruz por la ayuda brindada en la realización de este proyecto; a los integrantes del Laboratorio de Materia Condensada por su colaboración; al Centro De Investigación Y Control Ambiental (CICAM) por su ayuda con la espectroscopia UV/VIS; al Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros (CIAP) por su ayuda con la espectroscopia IR; y al Ing. Marcelo Salvador por su ayuda para la adquisición de sales binarias.

Por último, agradezco a aquellos amigos y compañeros que he conocido en el transcurso de esta carrera.

DEDICATORIA

A dos seres importantes que han estado presentes a lo largo de mi vida haciendo posible alcanzar esta meta, mi madre y DIOS.

Índice general

Índice de figuras	VI
Índice de tablas	VI
Contribución	XIII
Resumen	XIV
Abstract	XV
Presentación	XVI
1. Introducción	1
1.1. Humedad Absoluta y Relativa	1
1.2. Medición de la Humedad Relativa	2
2. Sensores Resistivos	6
2.1. Principio de Operación	6
2.2. Características de los Sensores	8
2.3. Materiales Higroscópicos	10
2.3.1. Dióxido de Titanio	11
2.3.2. Óxido de Grafeno (OG)	12
2.4. Caracterización Eléctrica por Espectroscopía de Impedancia	14
2.4.1. Impedancia	14
2.4.2. Espectros de Impedancia	17
2.4.3. Análisis de Espectros	21

3. Materiales y Métodos	25
3.1. Materiales y Equipos	25
3.2. Síntesis del OG	26
3.3. Fabricación de los Dispositivos	28
3.4. Arreglo Experimental y Caracterización Eléctrica	30
4. Resultados y Discusiones	34
4.1. Caracterización Física	34
4.1.1. Espectroscopía UV/VIS e IR	34
4.1.2. Morfología por AFM	36
4.2. Caracterización Eléctrica	38
4.3. Modelización Física-Eléctrica	46
4.3.1. Modelo Físico-Eléctrico	47
4.3.2. Análisis de los Espectros	48
4.4. Discusión de Resultados	55
4.4.1. Evaluación del Desempeño de los Sensores	55
4.4.2. Interpretación de los Resultados Versus un Modelo de Transporte de Carga	61
5. Conclusiones y Recomendaciones	63
A. Espectros de impedancia experimentales y teóricos de los sensores de humedad	65
A.1. Sensor de humedad basado en TiO_2	65
A.2. Sensor de humedad basado en OG	68
A.3. Sensor de humedad basado en TiO_2 -OG	70
B. Código implementado en Mathematica para el estudio de la impedancia de una red cuadrada de resistencias y condensadores	73
Bibliografía	78

Índice de figuras

1.1. Higrómetros de Espejo Enfriado (a) y Higrómetro Piezoeléctrico (b).	2
1.2. Higrómetro de Conductividad Térmica (a) y Sensor de Humedad Óptico (b).	3
1.3. Sensor de Humedad Capacitivo (a) y Sensor de Humedad Resistivo (b).	4
2.1. Proceso de adsorción de las moléculas de agua.	6
2.2. Estructura de multicapas de la adsorción de las moléculas de vapor de agua.	7
2.3. Transporte del protón a través de una red de puentes hidrógeno de moléculas de agua.	8
2.4. Curva de histéresis.	9
2.5. Adsorción del H ₂ O sobre el TiO ₂ a través de una reacción exotérmica.	12
2.6. (a) Átomos de carbono en una estructura de panal de abeja, (b) orbitales híbridos sp ² de átomos de carbono formando tres enlaces sigmas, (c) estructura molecular del óxido de grafeno.	13
2.7. Gráfica de la Impedancia Z como un vector en el plano xy.	15
2.8. Diagrama de Nyquist de una resistencia (punto rojo con R=150 Ω), condensador (línea verde con C=1 mF) e inductor (línea azul con L=25 mH)	18
2.9. Diagramas de Bode de una resistencia (línea roja con R=150 Ω), condensador (línea verde con C=1 mF) e inductor (línea azul con L=25 mH)	19
2.10. Ejemplo de una gráfica de la impedancia en tres dimensiones generada por el programa ZView.	19
2.11. Diagrama de Nyquist de un CPE con $\alpha = 0.9$ (línea naranja) y un elemento de "Warburg" semi-infinito (línea violeta)	21

2.12. Diagramas de Bode de un CPE con $\alpha = 0.9$ (línea naranja) y un elemento de "Warburg" semi-infinito (línea violeta)	21
2.13. Diagrama de flujo para la medición y caracterización de un sistema material-electrodo.	22
2.14. Circuito Equivalente (a), Diagramas de Nyquist (b) y Bode (c), (d).	24
3.1. Soluciones de 1 g de grafito en polvo y 6 g de KMnO_4 en una mezcla 14 ml de H_3PO_3 y 120 ml de H_2SO_4	27
3.2. Óxido de grafito en polvo lavado.	28
3.3. Óxido de grafeno en 2-propanol.	28
3.4. Mapa conceptual para el proceso de fabricación de sensores de humedad resistivo	30
3.5. Arreglo experimental para la medición de la impedancia	30
3.6. Sales químicas: Hidróxido de Potasio, Cloruro de Magnesio, Yoduro de Sodio, Bromuro de Sodio, Cloruro de Sodio, Cloruro de Potasio, Nitrate de Potasio y Sulfato de Potasio (De izquierda a derecha).	31
3.7. Arduinio y sensor DHT22	32
3.8. Espectrómetro de Impedancia conectada a la "laptop" a través del cable LAN "crossover".	32
3.9. Muestras para la espectroscopía ultravioleta-visible (a) y espectroscopía infrarroja (b)	33
3.10. Muestras para el análisis de la morfología de las películas	33
4.1. Espectro UV-VIS del OG en 2-propanol	35
4.2. Espectro IR del OG en polvo	35
4.3. Imagen de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de la película de TiO_2 a través del AFM	36
4.4. Imagen de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de la película de OG a través del AFM	37
4.5. Imagen de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de la película de TiO_2 -OG a través del AFM	37
4.6. Imágenes 3D de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de las películas de TiO_2 , OG y TiO_2 -OG a través del AFM	38
4.7. Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en TiO_2 desde el 97.3 % al 94.8 % de humedad relativa.	39

4.8. Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en TiO_2 desde el 88.2 % al 68.3 % de humedad relativa.	40
4.9. Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en TiO_2 desde el 51.2 % al 20.5 % de humedad relativa.	41
4.10. Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en OG desde el 96.9 % al 87.7 % de humedad relativa.	42
4.11. Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en OG desde el 80.5 % al 67.9 % de humedad relativa.	42
4.12. Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en OG desde el 51.0 % al 45.7 % de humedad relativa.	43
4.13. Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en OG a 20.6 % de humedad relativa.	44
4.14. Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en TiO_2 -OG desde el 97.1 % al 81.4 % de humedad relativa.	45
4.15. Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en TiO_2 -OG desde el 60.8 % al 45.3 % de humedad relativa.	45
4.16. Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en TiO_2 -OG a 20.5 % de humedad relativa.	46
4.17. Circuito eléctrico equivalente al sensor de humedad resistivo	48
4.18. Circuito eléctrico asociado al sistema MH- H_2O	48
4.19. Anomalías a altas frecuencias y barras de error grandes a bajas frecuencias.	49
4.20. Diagrama de Nyquist de la interfase electrodo/MH- H_2O y del sistema MH- H_2O	49
4.21. Espectros de impedancia experimentales y teóricos del sensor de humedad basado en TiO_2	50
4.22. Espectros de impedancia experimentales y teóricos del sensor de humedad basado en OG.	52
4.23. Espectros de impedancia experimentales y teóricos del sensor de humedad basado en TiO_2 -OG	54
4.24. Comportamiento de la conductancia en función de la frecuencia a diferentes ambientes húmedos	57

4.25. Respuesta de la conductancia Y' del sensor de humedad de TiO_2 ante la variación de HR.	58
4.26. Respuesta de la resistencia Z' de los tres sensores de humedad ante la variación de HR.	58
4.27. Respuesta de la resistencia Z' de los tres sensores de humedad ante la variación de HR, a una frecuencia óptima de operación.	60
4.28. Red cuadrada de 6 por 6 formada por resistencias y condensadores en paralelo que representan la capa de agua	61
4.29. Espectros de impedancia de una red de 20 por 20	62

Índice de tablas

2.1. Valores de la impedancia para la resistencia, condensador e inductor.	18
3.1. Sales químicas humedecidas.	31
4.1. Valores de los componentes eléctricos relacionados al sistema $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$	51
4.2. Valores de los componentes eléctricos relacionados al sistema $\text{OG-H}_2\text{O}$.	53
4.3. Valores de los componentes eléctricos relacionados al sistema $\text{TiO}_2\text{-OG-H}_2\text{O}$	54

Contribución

En este trabajo se implementó un método de síntesis para óxido de grafeno a partir de grafito en polvo. Se implementó un método para elaborar electrodos interdigitados de plata utilizando la técnica de “spray coating”, y fabricar las películas de TiO_2 , OG y la mezcla de ambos por la técnica de “drop casting”. Además, se construyeron cámaras de humedad controlada utilizando sales binarias. Para la caracterización eléctrica se implementó un sistema computarizado de adquisición de datos del espectrómetro de impedancia. Se desarrolló un programa en “Mathematica” para el estudio de una red formada por resistencias y condensadores.

Resumen

La humedad relativa es el porcentaje de vapor de agua existente en un medio respecto de su valor saturado. Su medición se efectúa relacionando un parámetro físico que cambie con la humedad, como por ejemplo la resistencia eléctrica, capacitancia, índice de refracción entre otros. Los sensores resistivos utilizan materiales higroscópicos con limitados rangos de detección y largos tiempos de respuesta. El presente trabajo investiga la respuesta eléctrica de películas de dióxido de titanio recubierto con óxido de grafeno, y las compara con los materiales individuales. Los dispositivos fueron construidos depositando los materiales higroscópicos sobre electrodos interdigitados en un substrato de vidrio. Mediante microscopía de fuerza atómica, espectroscopía de infrarrojos y ultravioleta visible se caracterizaron las películas y materiales utilizados. La respuesta eléctrica de los dispositivos fue evaluada en un ambiente de humedad controlado utilizando espectroscopía de impedancia. Del análisis de resultados se determinó que la conductancia del dispositivo con el material híbrido tiene una relación exponencial con la humedad relativa, un rango de medida mayor que los otros sensores de humedad, el cual abarca valores entre el 20 % al 98 % de humedad relativa.

Palabras clave: sensor de humedad, dióxido de titanio, óxido de grafeno, espectroscopía de impedancia.

Abstract

Relative humidity is the percentage of water vapor in an environment with respect to its saturated value. Its measurement is made by relating a physical parameter that changes with humidity, such as electrical resistance, capacitance, refractive index, among others. The resistive sensors use hygroscopic materials with limited detection ranges and long response times. The present work investigates the electrical response of titanium dioxide films coated with graphene oxide, and compares them with individual materials. The devices were constructed by depositing the hygroscopic materials on interdigitated electrodes in a glass substrate. Atomic force microscopy, infrared and visible ultraviolet spectroscopy were used to characterize the films and materials. The electrical response of the devices was evaluated in a controlled humidity environment using impedance spectroscopy. The analysis of results determined that the conductance of the device with the hybrid material has an exponential relation with the relative humidity, a range of measure greater than the other humidity sensors, which covers values between 20 % to 98 % of relative humidity.

Key words: humidity sensor, titanium dioxide, graphene oxide, impedance spectroscopy.

Presentación

El presente trabajo de titulación “ESTUDIO DEL RANGO DE MEDIDA DE SENSORES DE HUMEDAD BASADOS EN PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO Y ÓXIDO DE GRAFENO” es parte del proyecto de investigación “PREDU-2015-02: Síntesis y caracterización de materiales optoelectrónicos para celdas solares eficientes” realizado en el Laboratorio de Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la Escuela Politécnica Nacional.

El trabajo consiste en el estudio de la respuesta eléctrica de las películas de dióxido de titanio (TiO_2), óxido de grafeno (OG) y el recubrimiento del TiO_2 con OG (TiO_2 -OG) ante el cambio de la humedad relativa. El trabajo consta de los siguientes capítulos.

En el capítulo 1 se definen los conceptos de humedad absoluta y humedad relativa, también se describen algunas formas de medir la humedad relativa y absoluta a través de las propiedades físicas de un material sensible a la humedad.

En el siguiente capítulo se encuentra el funcionamiento de los sensores de humedad resistivos y sus características técnicas, como por ejemplo: la frecuencia de operación, estabilidad a largo plazo, tiempo de respuesta, etc. En este capítulo también se describen al TiO_2 y OG como materiales higroscópicos y su caracterización eléctrica mediante la espectroscopía de impedancia.

En el capítulo 3 se detallan los materiales y equipos utilizados para realizar este proyecto, la descripción del proceso de preparación del OG, la fabricación de los distintos sensores de humedad, el esquema experimental empleado para la adquisición de los espectros de impedancia con los valores de humedad relativa, el procedimiento para realizar el ajuste de mínimos cuadrados no lineales complejos (CNLS) de los espectros experimentales, y la preparación de las diferentes películas para la caracterización de la rugosidad por AFM.

El capítulo 4 contiene los resultados de la morfología de las películas, los espectros de impedancia a diferentes ambientes humedecidos de cada sensor de hume-

dad, el modelo físico-eléctrico empleado para el CNLS de los espectros de impedancia, la dependencia de la conductancia con la humedad relativa, los rango de medida de los tres sensores de humedad, y el modelo de una red de resistencias y condensadores para representar el transporte de carga.

Finalmente, en el capítulo 5, están las conclusiones de este estudio y posteriormente los anexos.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Humedad Absoluta y Relativa

La humedad es la cantidad de vapor de agua presente en una atmósfera de aire u otro gas [1,2]. De acuerdo con las técnicas de medición, la humedad está dividida en humedad relativa y absoluta [2].

Humedad Absoluta.-

La humedad absoluta es definida como la razón entre la masa del vapor de agua, m_{H_2O} , y el volumen, V , ocupado por el gas [2] como se muestra en la siguiente ecuación:

$$HA = \frac{m_{H_2O}}{V} \quad (1.1)$$

Donde m_{H_2O} está en gramos, V en m^3 y HA en g/m^3 .

Humedad Relativa.-

Antes de definir la humedad relativa es necesario primero definir la masa de vapor de agua de saturación y la humedad de saturación.

La masa de vapor de agua de saturación, $m_{Sat.H_2O}$, es la máxima cantidad de vapor de agua que soporta el volumen ocupado por el gas antes que este comience a condensarse [3]. Y la humedad de saturación es la razón entre la masa de vapor de agua de saturación y el volumen, V , ocupado por el gas [2]:

$$HS = \frac{m_{Sat.H_2O}}{V} \quad (1.2)$$

Entonces, la humedad relativa es definida como la razón entre la humedad absoluta

y la humedad de saturación HS [2]:

$$HR = \frac{HA}{HS} * 100 \quad (1.3)$$

Donde la humedad relativa es un porcentaje ya que la humedad absoluta y de saturación son medidos en g/m^3 .

1.2. Medición de la Humedad Relativa

La medición de la humedad se realiza a través del cambio en las propiedades físicas de un material sensible a la humedad, o mediante la condensación del vapor de agua cuando llega al punto de rocío. El punto de rocío es la temperatura asociada con la humedad de saturación [1,4]. Los dos métodos mencionados permiten medir directamente la humedad absoluta o relativa mediante una calibración con respecto a una fuente de humedad conocida o un sensor de humedad comercial [4]. Pero al estar la humedad absoluta relacionada con la humedad relativa mediante la ecuación 1.3, ambos métodos de medición resultan ser útiles para cuantificar la humedad relativa de un gas.

Entre las principales formas de medir la humedad a través de la condensación del vapor de agua se tienen los siguientes sensores de humedad, o también llamados higrómetros:

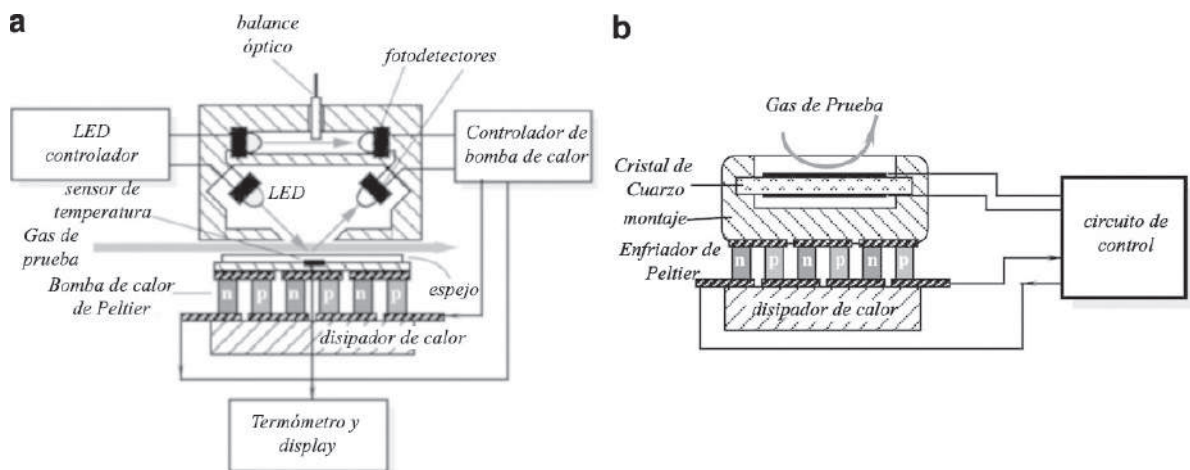


Figura 1.1: Higrómetros de Espejo Enfriado (a) y Higrómetro Piezoeléctrico (b) [4]

Higrómetros de Espejo Enfriado.-

El esquema de este sensor consiste en hacer incidir un rayo de luz sobre un espejo de temperatura controlada y medir con un fotodetector la luz reflejada, figura 1.1 (a).

La temperatura del espejo es controlada con una bomba de calor de Peltier [4], para encontrar el punto de rocío y generar la condensación del vapor de agua sobre el espejo. Entonces, la condensación del vapor de agua cambiará las propiedades reflectivas del espejo provocando la disminución de la fotocorriente en el fotodetector, para luego relacionar la variación de la fotocorriente con la humedad [1,4].

Higrómetro Piezoeléctrico.-

El esquema de este higrómetro es similar al anterior con la diferencia en la detección del cambio de la humedad. Para este higrómetro en lugar de tener un espejo de temperatura controlada, se tiene un plato de temperatura controlada conectada en un circuito oscilante, figura 1.1 (b). En este plato elaborado de un cristal delgado de cuarzo con propiedades piezoeléctricas [5] se condensa el vapor de agua cambiando la masa del plato lo cual genera un cambio en la frecuencia de oscilación. El cambio en la frecuencia de oscilación del plato permite encontrar la relación entre la humedad y el cambio de la frecuencia [4].

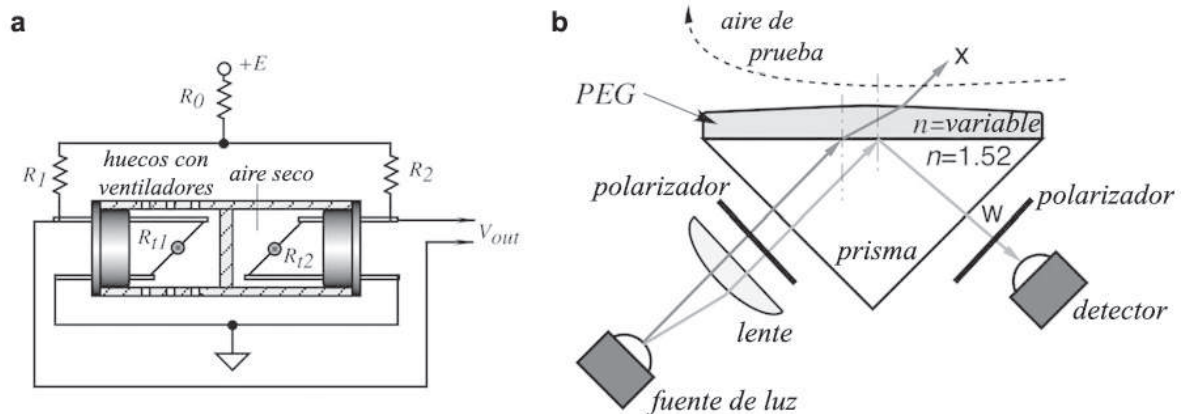


Figura 1.2: Higrómetro de Conductividad Térmica (a) y Sensor de Humedad Óptico (b) [4]

Si ahora se considera un material sensible a la humedad (material higroscópico) entonces se tienen los siguientes higrómetros:

Higrómetro de Conductividad Térmica.-

El nombre de este higrómetro se debe a que el esquema es similar al de un detector de conductividad térmica de un gas. El higrómetro consta de dos cavidades, una de ellas contiene el gas seco sellado herméticamente y la otra con orificios alrededor contiene el gas humedecido del ambiente, figura 1.2 (a). En cada uno de estas cavidades hay un termistor (sensor de temperatura) conectado en un circuito de puente de Wheatstone, mediante el cual se encuentra la relación entre la diferencia de los

termistores y la humedad del gas [4].

Sensor de Humedad Óptico.-

Este sensor utiliza un material que al adsorber el agua provoca un cambio en el índice de refracción, polarización o absorción de la luz como por ejemplo el polietilenglicol (PEG). El montaje experimental está formado de una fuente de luz LED, un prisma con una película de PEG sobre una de sus caras y un detector, figura 1.2 (b). El rayo de luz ingresa al prisma por una de las caras sin el PEG y es reflejada en la cara del prisma con el PEG para finalmente salir por la otra cara hacia el detector. Dependiendo de la humedad se registra un cambio en la intensidad de la luz detectada permitiendo relacionar la humedad con la intensidad de la luz reflejada [4].

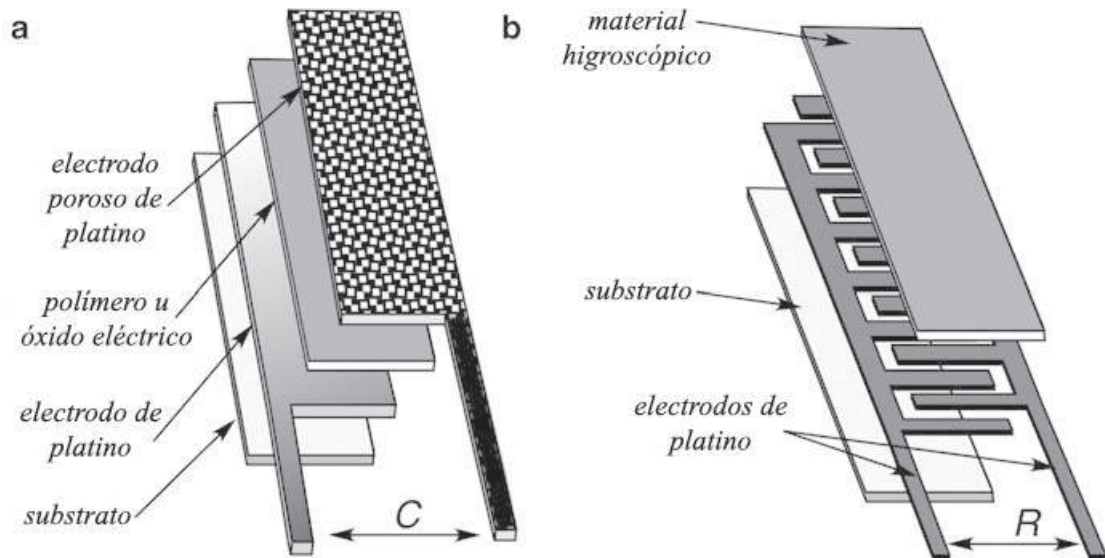


Figura 1.3: Sensor de Humedad Capacitivo (a) y Sensor de Humedad Resistivo (b) [4]

Sensor de Humedad Capacitivo.-

Este sensor de humedad está formado por dos electrodos planos (placas), uno sobre otro, y en la mitad una película de un material dieléctrico (cerámico, semiconductor o basado en polímeros) sensible a la humedad [1] ubicados sobre un sustrato, figura 1.3 (a). La sensibilidad de la película ante la humedad se debe a la capacidad de adsorción de las moléculas del vapor de agua con lo que genera un cambio en la constante dieléctrica del material. Por lo tanto, el cambio en las propiedades dieléctricas de la películas es relacionada con la humedad relativa del gas [2,4].

Sensor de Humedad Resistivo.-

Este sensor de humedad llamado sensor resistivo está diseñado por electrodos

interdigitados [6] sobre un sustrato, y sobre los electrodos un material sensible al cambio de la humedad [1], como se observa en la figura 1.3 (b). El material sensible a la humedad, de igual forma que en el sensor de humedad capacitivo, adsorbe las moléculas del vapor de agua y produce un cambio en la resistencia eléctrica del material. Esta propiedad del material permite fabricar el sensor de humedad mediante la relación entre la resistencia eléctrica y la humedad relativa del gas [2,4].

Para este proyecto se consideran sensores de humedad resistivos elaborados con películas de TiO_2 , OG y TiO_2 con OG. Estos sensores presentan una respuesta eléctrica ante el cambio de la humedad, el cual será estudiado mediante los espectros de impedancia y admitancia; y además se determinarán sus rangos de frecuencia de operación y rangos de medida.

Capítulo 2

Sensores Resistivos

2.1. Principio de Operación

El funcionamiento de un sensor de humedad resistivo tiene como base la forma interdigital de los electrodos [6], ya que están encargados de recolectar la carga, y sostener el material higroscópico depositado entre los electrodos, el cual es un componente principal para el funcionamiento del sensor [1]. La detección de la humedad comienza con la adsorción de las moléculas del vapor de agua sobre el material higroscópico. Luego, en la capa de agua formada se produce el transporte de carga mediante una diferencia de potencial aplicado en los electrodos [1,2]. Los electrodos interdigitalizados recolectan eficientemente la carga gracias a su gran área de contacto con el material higroscópico [4].

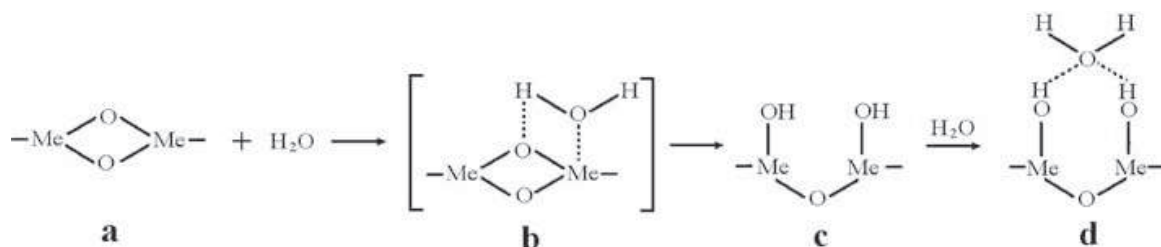


Figura 2.1: Proceso de adsorción de las moléculas de agua [1], donde Me es el átomo metálico y O el átomo de oxígeno.

Formación de la Capa de Agua.-

El proceso de formación de la capa de agua parte principalmente de la adsorción química (quimiosorción) de las moléculas de vapor de agua. Las moléculas de agua son adsorbidas por las zonas activas del material higroscópico, figura 2.1 (a) y (b) [1,2]. Las zonas activas son los cationes que poseen una alta densidad de carga y un

fuerte campo electrostático [2]. En estas zonas activas las moléculas son disociadas, de acuerdo a la ecuación 2.1 para formar dos grupos hidroxilo, figura 2.1(c) [1]. El primer grupo está formado por el OH⁻ del agua y los cationes metálicos, y el segundo grupo por el H⁺ y el O²⁻ del material higroscópico, figura 2.1 (b) [2].



Después, una capa de agua es adsorbida físicamente (fisisorción) sobre la capa de grupos hidroxilos. La adsorción de estas moléculas de agua es a través del enlace puente hidrógeno entre el hidrógeno de los OH y los pares no compartidos de electrones en el agua, figura 2.1 (d) [1]. Esta capa de agua está enlazada por dos enlaces puente hidrógeno lo que impide moverse, y también formar enlaces puente hidrógeno entre las moléculas de agua adyacentes para el transporte de carga [1,2]. Finalmente, sobre la última capa de agua adsorbida se enlazan físicamente más moléculas de vapor de agua [2]. Estas capas de agua formadas son menos ordenadas que la primera capa de agua adsorbida físicamente, permitiendo una mayor movilidad de las moléculas de agua para el transporte de carga, figura 2.2 [1].

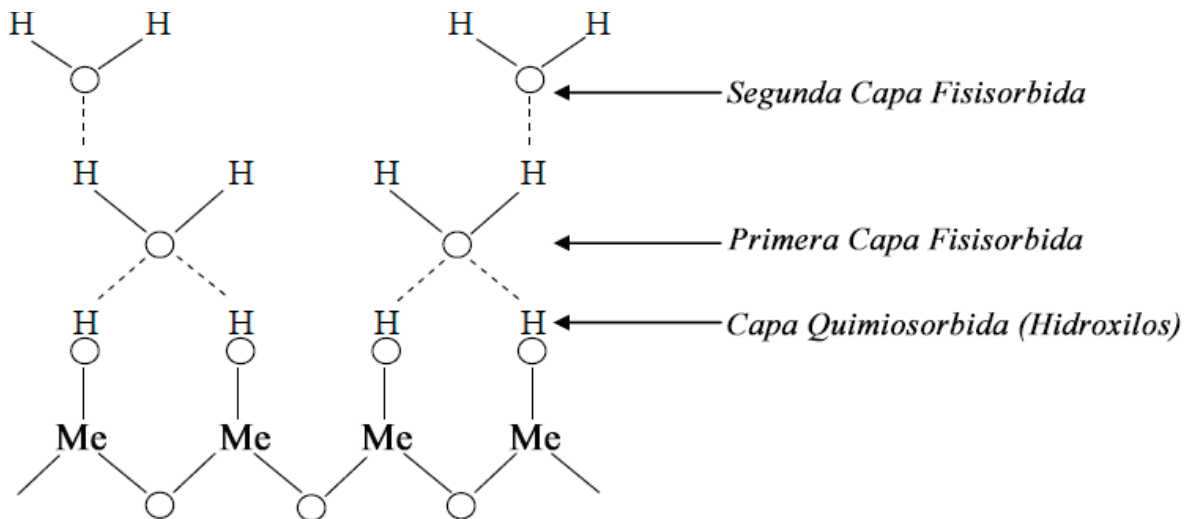


Figura 2.2: Estructura de multicapas de la adsorción de las moléculas de vapor de agua [2]

Transporte de Carga.-

El transporte de carga sobre la capa de agua es a través de los núcleos de hidrógeno H⁺, difusión de iones H₃O⁺ y Mecanismo de Grotthuss [7]. Dependiendo de la cantidad de moléculas de vapor de agua adsorbidas físicamente, se manifiestan las diferentes formas de transporte de carga. Entonces, en un ambiente con baja humedad, donde las moléculas de agua solo forman grupos hidroxilos, el transporte de

carga es por salto de protones entre los iones hidroxilos adyacentes [2]. En cambio, si las moléculas de agua son abundantes (altas humedades), el transporte de carga es por medio del Mecanismo de Grotthuss [1]. El Mecanismo de Grotthuss consiste en el tunelamiento de los protones de una molécula de agua hacia la siguiente en una red de H_2O enlazados mediante puentes hidrógeno [8]. A la izquierda de la figura 2.3 se observa como el ion H^+ es capturado por la primera molécula de agua. Luego, la segunda molécula de agua captura el hidrógeno más cercano de la primera molécula, de igual forma, la siguiente molécula de agua captura el hidrógeno más cercano de la segunda molécula, y así sucesivamente hasta que el H^+ salga de la cadena.

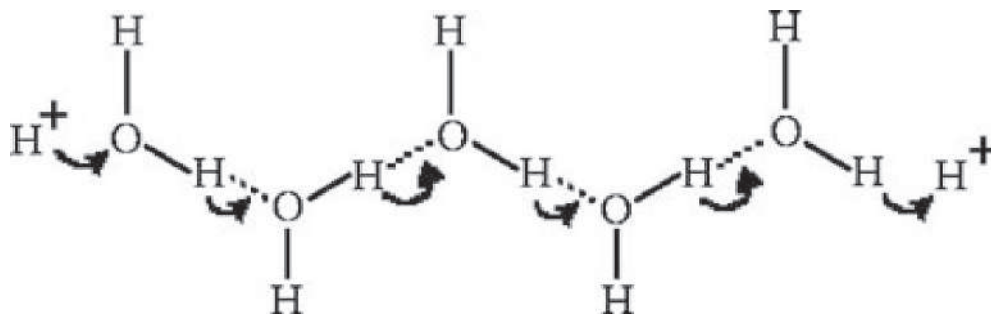


Figura 2.3: Transporte del protón a través de una red de puentes hidrógeno de moléculas de agua [1]

En el caso de un recubrimiento parcial de moléculas de agua sobre la capa de grupos hidroxilos el transporte de carga dominante es la difusión de H_3O^+ sobre los iones hidroxilos, pero también está presente el transporte de protones por saltos entre los iones hidroxilos [2,7].

2.2. Características de los Sensores

La medición de las características de los sensores ayudan a evaluar el desempeño y la calidad del material higroscópico. Entre las características principales en los sensores de humedad resistivos son la exactitud, histéresis, coeficiente de temperatura, estabilidad a largo plazo, tiempo de respuesta, temperatura de operación, frecuencia de excitación, voltaje de excitación y el rango de medida [9].

Exactitud.-

La exactitud es una medida de la desviación que tiene la medida experimental del cálculo teórico [4]. En la mayoría de los sensores comerciales se tiene una exactitud de $\pm 1\%$ de humedad relativa [9].

Histéresis.-

La histéresis es un error en la señal de salida del sensor para un valor de humedad cuando se aproxima en una u otra dirección, figura 2.4 [4]. En los sensores de humedad resistivos la histéresis es $\pm 1\%$ de humedad relativa a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [9].

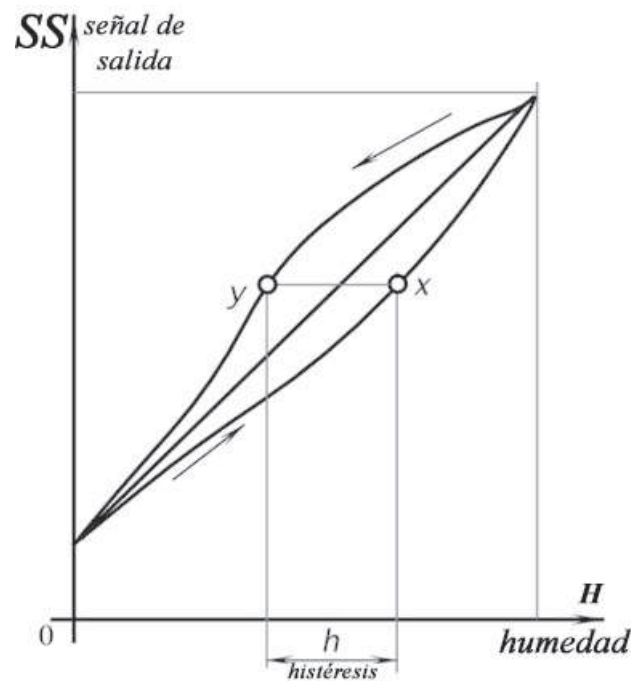


Figura 2.4: Curva de histéresis [4]

Coefficiente de Temperatura.-

El coeficiente de temperatura es la variación de la humedad relativa causada por el cambio en la temperatura. En los sensores resistivos se registra un coeficiente de temperatura de -0.3% HR/ $^{\circ}\text{C}$ [9].

Estabilidad a Largo Plazo.-

La estabilidad a largo plazo es el cambio que surge en la calibración luego de un determinado intervalo de tiempo. Los sensores humedad resistivos tienen un cambio menor a 2% en la humedad relativa cada 5 años [1,9].

Tiempo de Respuesta.-

El tiempo de respuesta es el tiempo empleado por el sensor para registrar un cambio en la humedad. En los sensores de humedad resistivos el tiempo de respuesta es menor a los 5 s y, en los últimos años con el descubrimiento del grafeno y óxido de grafeno, se han elaborado sensores resistivos con tiempos de respuesta menores a 0.1 s [1,9,10].

Temperatura de Operación.-

La temperatura de operación es el intervalo de temperatura donde el sensor funciona correctamente. La temperatura de operación en los sensores resistivos depende del material higroscópico, pero la mayoría funciona bien en el intervalo de -30°C a 70°C [9].

Frecuencia de Excitación.-

La frecuencia de excitación es el rango de frecuencia del voltaje AC de entrada en el cual el sensor tiene una mayor sensibilidad ante el cambio de la humedad. Este rango de frecuencia en los sensores resistivos está entre los hertz y los kilohertz [4,9].

Voltaje de Excitación.-

El voltaje de excitación es el voltaje umbral para el funcionamiento del sensor. En los sensores resistivos este voltaje umbral está entre 1 V y 6 V [9].

Rango de Medida.-

El rango de medida es el intervalo en el cual el sensor registra la humedad del ambiente o de un gas. Además, es uno de los parámetros más utilizado para evaluar la calidad del sensor. El rango de medida en los sensores resistivos comerciales es aproximadamente desde el 20 % hasta el 95 % a una temperatura de 25°C [1,9].

2.3. Materiales Higroscópicos

El material higroscópico (MH) es la base para la fabricación de los sensores de humedad, porque el funcionamiento de los sensores depende de la capacidad de adsorción física y química de las moléculas de vapor de agua sobre el MH. Los MH utilizados para la elaboración de sensores de humedad resistivos pueden dividirse en materiales orgánicos (basados en polímeros), cerámicos (óxido semiconductor) y del tipo híbridos (cerámico/orgánico). Las principales propiedades a considerar en los MH son su estabilidad química, física, porosidad, área superficial y las zonas activas en el MH [1, 2]. Estas características determinarán el tiempo de respuesta, exactitud y rango de medida del sensor de humedad.

Materiales Orgánicos.-

Los materiales basados en polímeros están compuestos de la repetición de una estructura llamada monómero formado por hidruros de carbono o sus derivados. Estos monómeros están unidos por enlaces sigmas o pi formando una larga cadena, la cual es la columna vertebral del polímero. A esta cadena están adheridos gru-

pos funcionales que determinan las propiedades física y químicas del polímero [11]. Aprovechando estas propiedades se han realizado sensores de humedad con polímeros porosos como MH, ya que la porosidad ayuda a tener una mejor adsorción de las moléculas de vapor de agua [12]. Un ejemplo de este tipo de MH es el polielectrolito, el cual es un polímero compuesto por un grupo electrolito en el monómero [1,2].

Materiales Cerámicos.-

Los materiales cerámicos son compuestos químicos metálicos y no metálicos unidos por enlaces covalentes con átomos de oxígeno, con una estructura cristalina. Este MH muestran una mejor resistencia mecánica, capacidad térmica, sensibilidad, estabilidad física y química comparada con los materiales basados en polímeros [1,2]. Entonces, considerando las ventajas de este material, principalmente la facilidad para la formación de poros, se han fabricado sensores de humedad resistivos con diferentes propiedades dependiendo de la necesidad de la industria o la ciencia [13].

Materiales Híbridos.-

Por último, los materiales híbridos son la combinación de un material cerámico con un orgánico. Esta mezcla de dos materiales busca combinar las propiedades de cada uno de ellos para mejorar el rango de sensibilidad, precisión, tiempo de respuesta, estabilidad, etc. Por ejemplo, al mezclar el óxido de tungsteno (WO_3) con un polímero conductor de polianilina (50 % en peso del WO_3 en la polianilina) la línea de tendencia entre la resistividad y la humedad relativa es lineal, inclusive a bajas humedades, lo cual indica un rango de detección más amplio [2, 14].

En las siguientes subsecciones se describe en detalle las características del dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de grafeno (OG) como materiales higroscópicos.

2.3.1. Dióxido de Titanio

El dióxido de titanio es un material cerámico que puede presentarse en tres fases: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrómbica). La fase rutilo es común en el TiO_2 pero la fase anatasa es muy rara de encontrarla en la naturaleza [15]. Aunque ambas fases son utilizadas para la detección de la humedad, ya que el cambio en la resistencia o capacitancia es similar, la fase anatasa es la mejor para detectar la humedad porque el TiO_2 en esta fase tiene una alta capacidad de adsorción del agua [1]. Para la adsorción del agua en el TiO_2 las moléculas de H_2O son disociadas en las zonas activas, en este caso zonas

con vacantes de oxígeno, formando los grupos OH sobre la superficie del TiO_2 [16]; figura 2.5, y sobre esta capa de OH se forma la otra capa de agua fisisorbida para el transporte protónico.

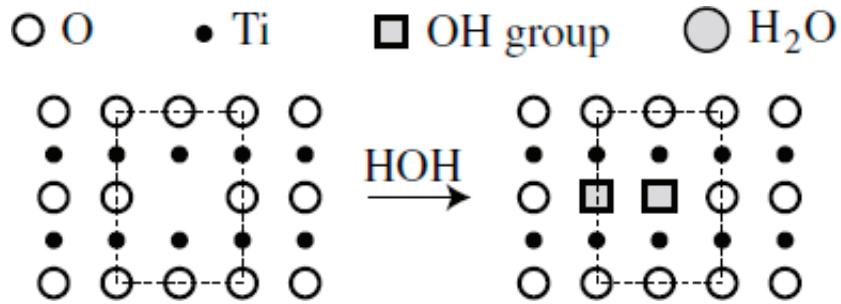


Figura 2.5: Adsorción del H_2O sobre el TiO_2 a través de una reacción exotérmica [16].

El TiO_2 , por ser un material cerámico, tiene una mejor resistencia mecánica, capacidad térmica, sensibilidad, estabilidad física y química comparadas con los materiales higroscópicos orgánicos [1]. La principal propiedad que resalta del TiO_2 es su porosidad, la cual es importante para la adsorción de las moléculas de agua y detectar los niveles de humedad [17]. Sin embargo, solo el TiO_2 como material higroscópico no es suficiente para detectar niveles de humedad relativa menores al 30% y mayores al 70%, debido a su baja área superficial. Por lo tanto, si bien el TiO_2 es un buen material para detectar la humedad, no es un material óptimo para tener un amplio rango de detección, menor histéresis, tiempo de respuesta pequeño, etc. Por esta razón el TiO_2 es dopado con diferentes materiales para cumplir con los requerimientos de un buen sensor de humedad [1].

2.3.2. Óxido de Grafeno (OG)

El óxido de grafeno es un material bidimensional que se obtiene al oxidar el grafeno [18]. El grafeno es una red de dos dimensiones formada por átomos de carbono enlazados con orbitales híbridos sp^2 (enlaces sigmas), figura 2.6 (b), en una estructura hexagonal similar a la estructura de un panal de abejas, figura 2.6 (a). Entonces, a causa de la oxidación, el óxido de grafeno estaría formado por grupos funcionales como por ejemplo, los grupos hidroxilos, carboxilos, epóxidos y $\text{C}=\text{C}$ adheridos al grafeno a través de orbitales híbridos sp^2 y sp^3 , figura 2.6 (c) [19]. Las excelentes propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas [20] del grafeno también son heredadas por el óxido de grafeno excepto la conductividad eléctrica, debido a la presencia de orbitales híbridos sp^3 que debilitan la conductividad pero mejoran las propiedades hidrofílicas del OG [21].

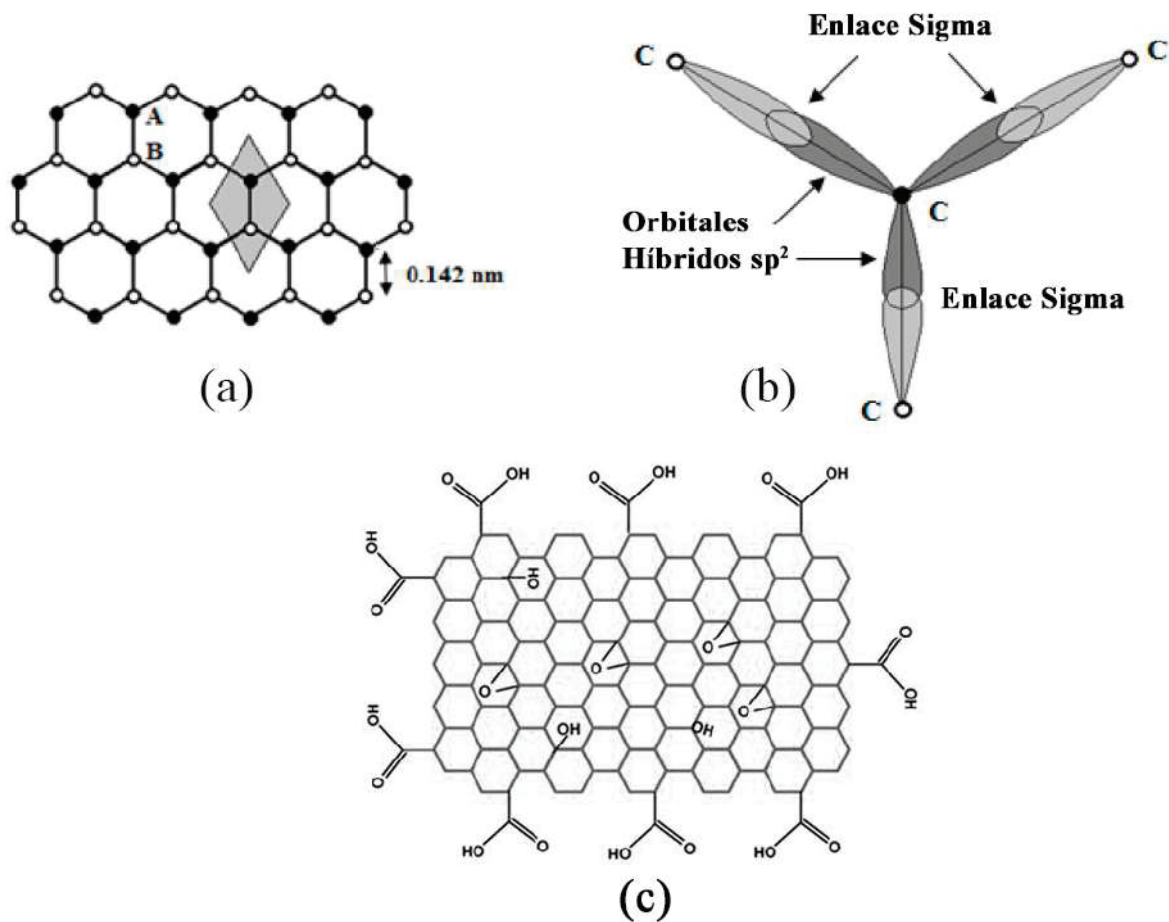


Figura 2.6: (a) Átomos de carbono en una estructura de panal de abeja, (b) orbitales híbridos sp^2 de átomos de carbono formando tres enlaces sigmas, (c) estructura molecular del óxido de grafeno [20, 22].

Estas propiedades hidrofílicas del OG se deben a los OH que adsorben físicamente las moléculas de agua, y sobre esta capa también se puede fisorber otra capa de agua [23]. Otras propiedades importantes del OG son el área superficial grande, comparada con los materiales cerámicos, y la permeabilidad a las moléculas de agua en el caso de no ser fisorbidas [24]. Entonces, aprovechando estas propiedades se han elaborado sensores de humedad a base de OG con una mayor sensibilidad y de rápida respuesta [10]. Pero, la excesiva cantidad de OH es una desventaja para la sensibilidad del sensor; por tal motivo, es necesario encontrar el grado de oxidación óptimo para mejorar la sensibilidad del sensor [25]. Aunque no se encuentre el grado óptimo de oxidación la combinación del OG con otros materiales higroscópicos sería de gran beneficio para mejorar las características de los sensores fabricados con un solo MH.

2.4. Caracterización Eléctrica por Espectroscopía de Impedancia

2.4.1. Impedancia

La espectroscopía de impedancia (EI) es una técnica empleada para el estudio del transporte de carga o masa en la interfase o en el “bulk” del material sólido o líquido, que permite la caracterización eléctrica del material y de sus interfaces con los electrodos [26]. El estudio consiste en representar los procesos de difusión, transporte de carga, reacciones químicas o la geometría de la muestra con elementos eléctricos como inductores, resistencias y condensadores además de otros elementos propios de esta técnica [26–28]. Esta técnica es aplicada para la investigación de fuentes de energía, corrosión, películas o pinturas, semiconductores, sensores y otros [27].

Para realizar la EI es necesario que el material y/o electrolito estén en una celda formada por dos electrodos y en la mitad la muestra con la forma de un cilindro o paralelepípedo rectangular [26]. Después, un estímulo eléctrico (voltaje o corriente) es aplicado a los electrodos de la celda para luego registrar la señal de salida (corriente o voltaje). Existen diferentes señales que se aplican, pero la más utilizada o común es la señal sinusoidal. Por ejemplo, si se aplica un voltaje sinusoidal $v(t) = V_0 \sin(\omega t)$ se registra la corriente sinusoidal $i(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi)$ desfasada y viceversa; donde ω es la frecuencia angular, ϕ es el ángulo de fase, V_0 y I_0 son la amplitud del voltaje y corriente respectivamente [26]. Entonces se realizan varias mediciones de voltaje y corriente alterna con diferentes frecuencias f desde los milihercios hasta los megahercios. Finalmente, a partir de estas señales de entrada y salida se procede a encontrar el valor de la impedancia definida en el siguiente párrafo.

Considerando como señal de entrada un voltaje ac, $v(t)$, y la señal de salida una corriente ac, $i(t)$, se define la impedancia como una cantidad compleja, $Z(j\omega)$ o $Z(\omega)$ medida en ohmios, igual a la razón entre la transformada de Fourier del voltaje y la transformada de Fourier de la corriente. Es decir, la impedancia es la resistencia en el espacio de frecuencias ya que al dividir el voltaje para la corriente, de acuerdo a la ley de Ohm, es igual a la resistencia, ecuación 2.2 [26,27].

$$Z(j\omega) = \frac{F\{v(t)\}}{F\{i(t)\}} = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (2.2)$$

donde: $j = \sqrt{-1}$ es la unidad imaginaria, $F\{\}$ la transformada de Fourier, $V(j\omega)$ y $I(j\omega)$ es el voltaje y la corriente en el espacio de frecuencias. Por ejemplo, suponiendo el voltaje de entrada $v(t) = V_0 \sin(\omega t)$ y la corriente de salida $i(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi)$ la impedancia en coordenadas polares es:

$$Z(j\omega) = \frac{F\{v(t)\}}{F\{i(t)\}} = \frac{F\{V_0 \sin(\omega t)\}}{F\{I_0 \sin(\omega t + \phi)\}} = \frac{V_0 \pi}{I_0 \pi e^{\phi j}} = \frac{V_0}{I_0} e^{-\phi j} = |Z| e^{-\phi j} \quad (2.3)$$

donde: $|Z| = \frac{V_0}{I_0}$ es el módulo de la impedancia medida en ohmios, y ϕ es el ángulo de fase medida en radianes dependiente de ω , figura 2.7. La impedancia obtenida

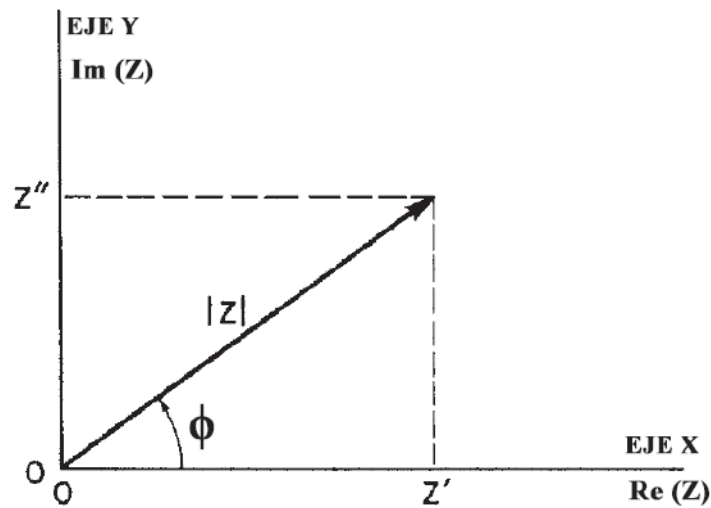


Figura 2.7: Gráfica de la Impedancia Z como un vector en el plano xy [26].

también puede ser expresada en coordenadas rectangulares

$$Z(\omega) = \frac{V_0}{I_0} e^{-\phi j} = \frac{V_0}{I_0} \cos(\phi) - j \frac{V_0}{I_0} \sin(\phi) = Z' + jZ'' \quad (2.4)$$

donde el módulo es:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.5)$$

con un ángulo de fase:

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (2.6)$$

como se observa en la figura 2.7.

A partir de la definición de $Z(j\omega)$ se puede encontrar la impedancia para los distintos dispositivos electrónicos pasivos, como por ejemplo el condensador, inductor y resistencia, como se muestra a continuación.

Condensador (C).-

El condensador consiste básicamente en dos placas paralelas separadas a una determinada distancia, que almacena energía a través del campo eléctrico generado por la acumulación de cargas en las placas, y su impedancia es [27]:

$$Z(j\omega) = -j\frac{1}{\omega C} \quad (2.7)$$

Inductor (L).-

El inductor es una bobina donde, debido al paso de la corriente, se genera una fuerza electromotriz opuesta al cambio de la corriente, y su impedancia es [27]:

$$Z(j\omega) = j\omega L \quad (2.8)$$

Resistencia (R).-

La resistencia es un dispositivo que impide el paso de la corriente, y su impedancia es:

$$Z(j\omega) = R \quad (2.9)$$

En la espectroscopía de impedancia, además de emplear condensadores, inductores y resistencias para encontrar el circuito equivalente del sistema, se tienen otros elementos que ayudan a describir de mejor manera la impedancia de un material y sus interfases. Estos otros elementos son:

Elemento de Fase Constante (CPE).-

El elemento de fase constante es un elemento que representa la impedancia de los condensadores no ideales [26–28], ecuación 2.10.

$$Z(j\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (2.10)$$

Donde Q toma valores mayores que 0 y α toma valores entre 0 y 1.

En el límite, cuando α tiende a 1 o 0, el CPE tiende a comportarse como un condensador o una resistencia respectivamente, como se observa en las ecuaciones 2.11 y 2.12.

$$Z(j\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} = \frac{1}{Q(j\omega)^1} = -j\frac{1}{Q\omega} \quad (2.11)$$

$$Z(j\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} = \frac{1}{Q(j\omega)^0} = \frac{1}{Q} \quad (2.12)$$

Donde: $Q = C$ y $\frac{1}{Q} = R$ para las ecuaciones 2.11 y 2.12 respectivamente.

Warburg Semi-Infinito (W).-

El elemento de “Warburg” semi-infinito es un pseudo-condensador, es decir, que además de un comportamiento capacitivo tiene un efecto resistivo [26,27]. La impedancia de este elemento se encuentra a partir de la impedancia del CPE cuando $\alpha = 0.5$ y su expresión es la ecuación 2.14.

$$Z(j\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^{0.5}} \quad (2.13)$$

$$Z(j\omega) = \frac{R_W}{\sqrt{j\omega}} \quad (2.14)$$

Donde $R_W = \frac{1}{Q}$.

2.4.2. Espectros de Impedancia

Los espectros de impedancia son gráficas 2D donde se representan los valores de la impedancia (componente real Z' , componente imaginaria Z'' , módulo $|Z|$ y ángulo de fase ϕ) en función de la frecuencia f , o con la frecuencia como un parámetro [27]. Dependiendo de cómo se considere la frecuencia existen dos tipos de gráficos:

1. Si la frecuencia es considerada como un parámetro entonces se obtienen los diagramas de Argand o también llamados diagramas de Nyquist. Estos diagramas están en un plano complejo donde se ubican los valores de $-Z''$ en función Z' como se observa en la figura 2.8 [27,28].
2. En cambio, si la frecuencia es considerada como una variable independiente se tiene los diagramas Bode. Estos diagramas de Bode se dividen en dos gráficas [27]:
 - a) Gráfica del módulo de la impedancia $|Z|$ versus la frecuencia f , figura 2.9a
 - b) Gráfica del ángulo de fase ϕ versus la frecuencia f , figura 2.9b.

Mediante estos gráficos se pueden realizar los análisis de impedancia, pero en algunos casos es mejor utilizar otros diagramas como por ejemplo los diagramas de la admitancia compleja Y (inverso de la impedancia $Y = Z^{-1}$), diagramas de la capacitancia compleja $C = \frac{Y}{j\omega}$ y los diagramas de la impedancia en tres dimensiones

donde se grafican Z'' , Z' y f , figura 2.10 [27].

En la tabla 2.1 se presentan las expresiones de la impedancia utilizados para graficar los diagramas de Nyquist, figura 2.8, y diagramas de Bode, figura 2.9, de los dispositivos electrónicos pasivos básicos en un circuito. Para encontrar las expresiones de la tabla 2.1 se usaron las ecuaciones de la impedancia obtenidos previamente.

Tabla 2.1: Valores de la impedancia para la resistencia, condensador e inductor.

Elemento	Impedancias			
	Z'	Z''	$ Z $	ϕ
Resistencia	R	0	R	0
Condensador	0	$-\frac{1}{2\pi Cf}$	$\frac{1}{2\pi Cf}$	$-\frac{\pi}{2}$
Inductor	0	$2\pi Lf$	$2\pi Lf$	$\frac{\pi}{2}$

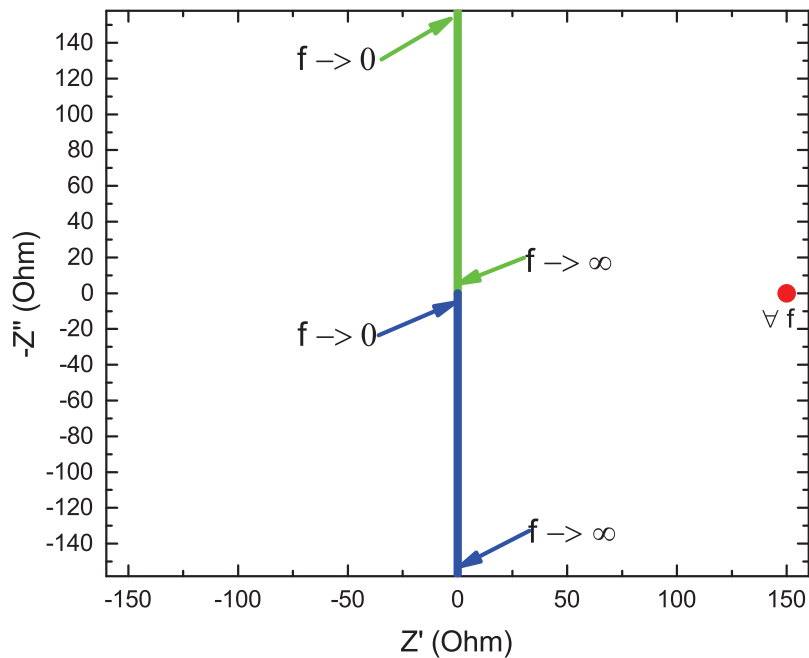


Figura 2.8: Diagrama de Nyquist de una resistencia (punto rojo con $R=150\ \Omega$), condensador (línea verde con $C=1\ \text{mF}$) e inductor (línea azul con $L=25\ \text{mH}$)

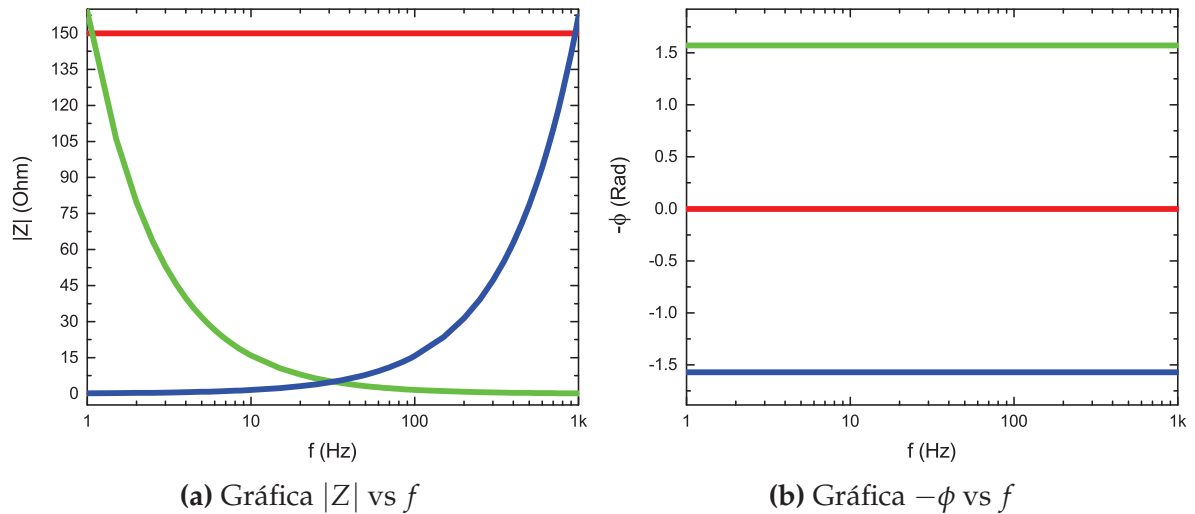


Figura 2.9: Diagramas de Bode de una resistencia (línea roja con $R=150\ \Omega$), condensador (línea verde con $C=1\ \text{mF}$) e inductor (línea azul con $L=25\ \text{mH}$)

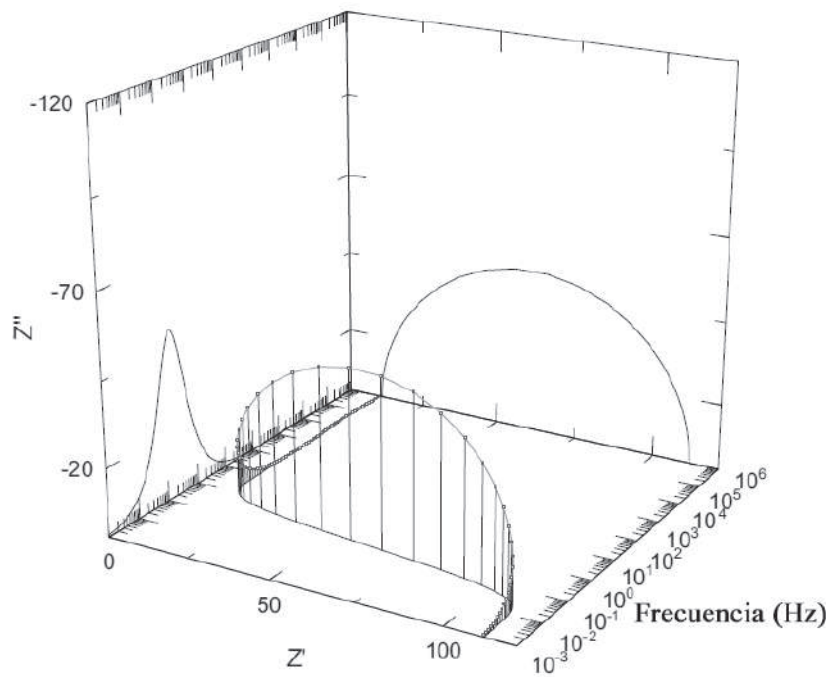


Figura 2.10: Ejemplo de una gráfica de la impedancia en tres dimensiones generada por el programa ZView [27]

Finalmente, los últimos espectros de impedancia básicos son los diagramas de Niquist y de Bode del elemento de fase constante y el elemento de “Warburg” semi-infinito.

Los espectros de impedancia de un CPE, partiendo de la ecuación 2.10, para el diagrama de Nyquist es una función lineal, y una función homográfica y otra

constante para el diagrama de Bode.

$$Z(j\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} = \frac{1}{Q(2\pi f)^\alpha} \left[\cos\left(\frac{\pi}{2}\alpha\right) - j \sin\left(\frac{\pi}{2}\alpha\right) \right] = Z' + jZ''$$

$$\Rightarrow Z' = \frac{1}{Q(2\pi f)^\alpha} \cos\left(\frac{\pi}{2}\alpha\right), \quad Z'' = -\frac{1}{Q(2\pi f)^\alpha} \sin\left(\frac{\pi}{2}\alpha\right)$$

$$\Rightarrow Z'' = Z' \tan\left(\frac{\pi}{2}\alpha\right) \quad (2.15)$$

A partir de la ecuación 2.15 se puede ver que el diagrama de Nyquist es una función lineal que pasa por el origen si $\omega \rightarrow \infty$, figura 2.11 (línea de color naranja). En cambio, utilizando la ecuación 2.16, el primer diagrama de Bode $|Z|$ vs f muestra una función homográfica, figura 2.12a (línea de color naranja); y en el segundo diagrama $-\phi$ vs f la gráfica es una función constante, figura 2.12b (línea de color naranja).

$$|Z| = \frac{1}{Q(2\pi f)^\alpha}, \quad \phi = -\frac{\pi}{2}\alpha \quad (2.16)$$

El último espectro de impedancia es el espectro del elemento de “Warburg” semi-infinito. Este elemento, aunque tiene un concepto diferente al CPE, tiene un espectro de impedancia que es un caso particular de los espectros del CPE, es decir, son las mismas gráficas evaluadas en $\alpha = 0.5$.

$$Z'' = Z' \tan\left(\frac{\pi}{4}\right) \quad (2.17)$$

Entonces, mediante la expresión 2.17 se tiene que el diagrama de Nyquist es una función lineal, figura 2.11 (línea de color violeta). En cambio, para graficar el diagrama de Bode se utiliza la expresión 2.18. De acuerdo a esta expresión, la gráfica de $|Z|$ vs f es un función homográfica, figura 2.12a (línea de color violeta); y la gráfica de $-\phi$ vs f es una función constante, figura 2.12b (línea de color violeta).

$$|Z| = \frac{1}{Q\sqrt{2\pi f}}, \quad \phi = -\frac{\pi}{4} \quad (2.18)$$

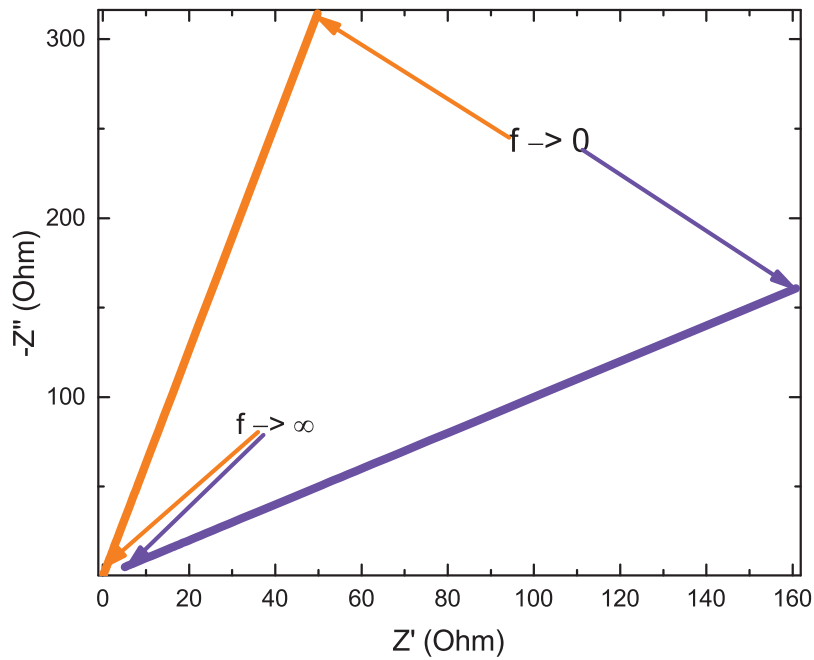


Figura 2.11: Diagrama de Nyquist de un CPE con $\alpha = 0.9$ (línea naranja) y un elemento de “Warburg” semi-infinito (línea violeta)

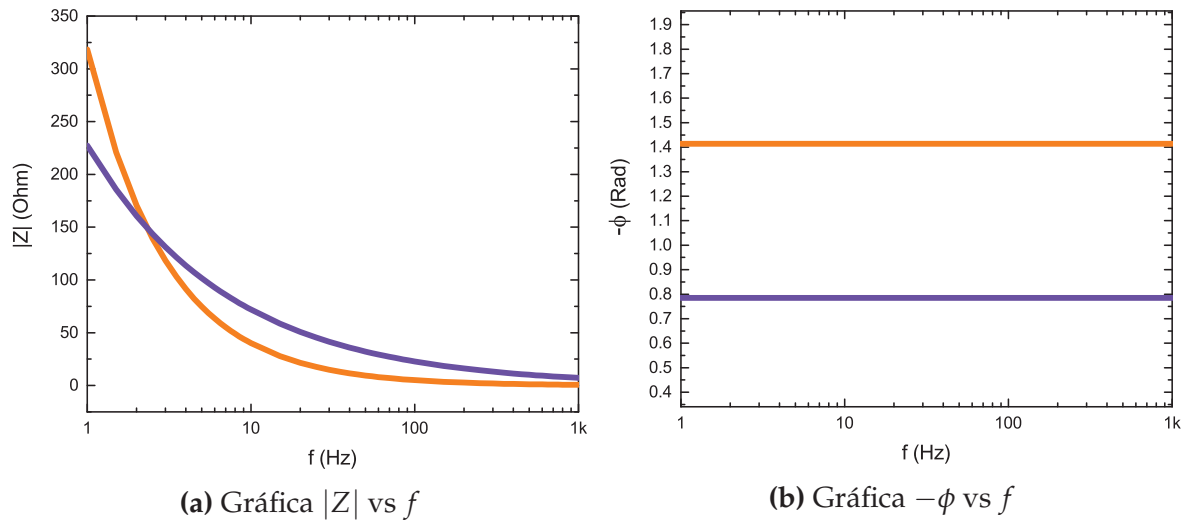


Figura 2.12: Diagramas de Bode de un CPE con $\alpha = 0.9$ (línea naranja) y un elemento de “Warburg” semi-infinito (línea violeta)

2.4.3. Análisis de Espectros

El análisis de los espectros de impedancia consiste en determinar un circuito equivalente, de forma teórica o empírica, donde su impedancia se ajuste a las curvas de los espectros experimentales, a través del ajuste de mínimos cuadrados no lineales complejos (CNLS), tanto en el diagrama de Bode como en el diagrama de

Nyquist [26]. El proceso de análisis se resume en el diagrama de flujo de la figura 2.13. Donde los dos primeros cuadros son los pasos previos a realizar el análisis y el último cuadro es el resultado del análisis. En el análisis hay dos opciones para realizar el ajuste de las curvas de impedancia experimentales $Z_e(j\omega)$.

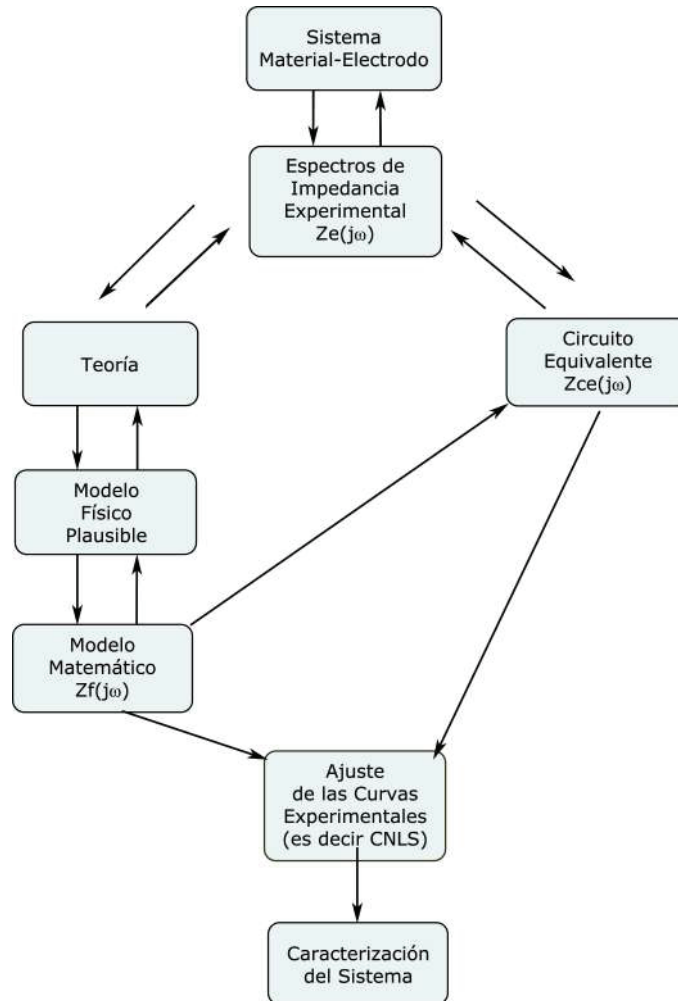


Figura 2.13: Diagrama de flujo para la medición y caracterización de un sistema material-electrodo [26].

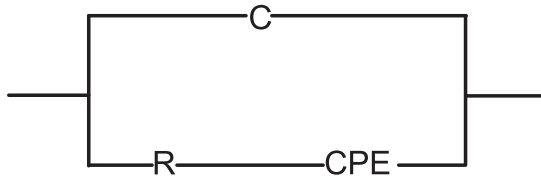
La primera opción está basada en la teoría de la EI, donde se busca un modelo físico plausible para plantear un modelo matemático $Z_f(j\omega)$ que permita ajustar directamente las curvas de impedancia, ó encontrar un circuito equivalente $Z_{ce}(j\omega)$ para realizar el ajuste de los espectros. En cambio, la segunda opción es determinar el circuito equivalente $Z_{ec}(j\omega)$ de forma empírica (prueba y error), tomando en cuenta las formas de las curvas y sus intersecciones con los ejes en los diagramas de Bode y Nyquist [26, 27].

En la mayoría de veces para ajustar los espectros de impedancia es necesario repetir o combinar los diferentes procedimientos de la opción teórica y empírica. Por

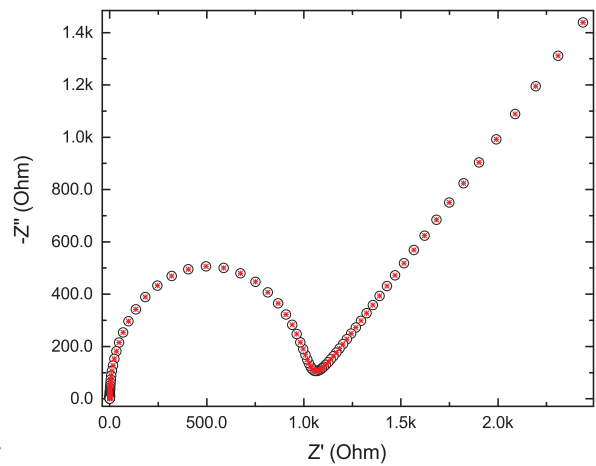
ejemplo, en la primera opción, si el modelo matemático no se ajusta a los espectros entonces es necesario plantear otro modelo matemático, cambiar de modelo físico o revisar de manera más detallada la teoría de la EI hasta encontrar el modelo que mejor se ajuste. De similar forma, en la segunda opción, si el circuito equivalente empírico no se ajusta a los espectros experimentales entonces la distribución o los distintos elementos eléctricos (R , C , L , CPE , W , etc) son cambiados hasta encontrar el circuito correcto. Finalmente, con el circuito obtenido se determinan la conductividad eléctrica, tasas de reacciones faradaicas, tiempos de relajación y capacitancia interfacial, es decir, la caracterización eléctrica del sistema [26,27].

De acuerdo con la teoría de la EI, las películas delgadas u otras muestras tienen una resistencia al paso de los portadores de carga, las que pueden agruparse en los extremos de la película provocando un efecto capacitivo. También los portadores de carga cruzan desde la película hacia los electrodos, de modo similar a un proceso de difusión, donde este proceso es la combinación de los efectos capacitivo y resistivo. Entonces, en el circuito equivalente deben constar una resistencia R , condensador C y un elemento de fase constante CPE que represente a los tres efectos mencionados anteriormente. Como por ejemplo, el circuito de la figura 2.14a y su modelo matemático sería la ecuación 2.19, que permite obtener los espectros de las figuras 2.14b, 2.14c y 2.14d [26,27].

$$Z(j\omega) = \frac{1}{\frac{1}{Z_R + Z_{CPE}} + \frac{1}{Z_C}} = \frac{1}{R + \frac{1}{Q(j\omega)^{0.5}} - j\frac{1}{\omega C}} \quad (2.19)$$



(a) Circuito Equivalente con $R=1 \text{ k}\Omega$, $C=0.12 \text{ nF}$, $Q=1.96078 \times 10^{-4}$ y $\alpha = 0.5$



(b) Gráfica $-Z''$ vs Z'

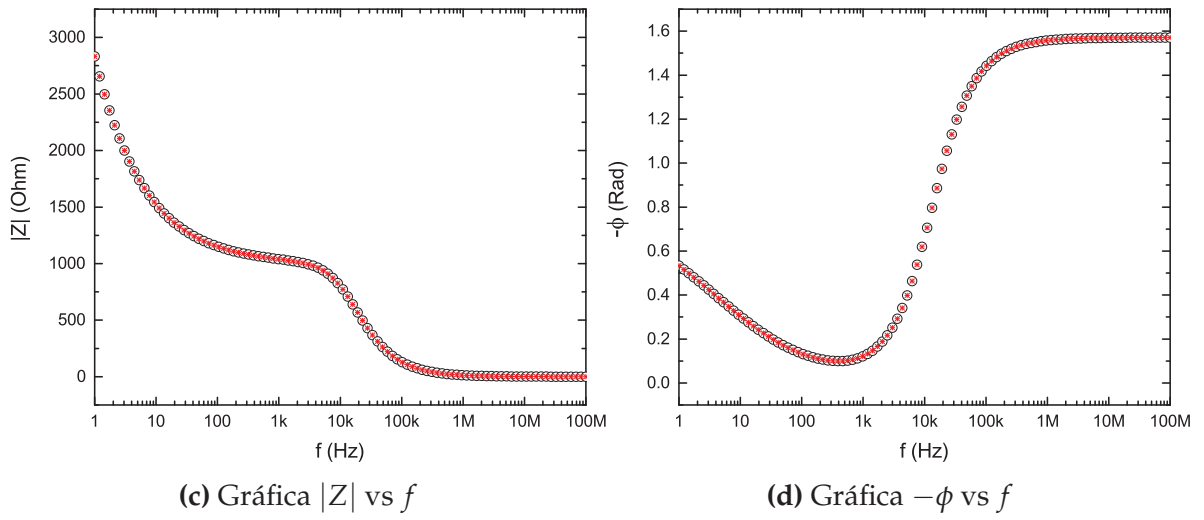


Figura 2.14: Circuito Equivalente (a), Diagramas de Nyquist (b) y Bode (c), (d). Espectros experimentales ($\circ \circ \circ$) y espectros teóricos ($* * * *$)

Capítulo 3

Materiales y Métodos

3.1. Materiales y Equipos

Los materiales y equipos que fueron utilizados para la elaboración y estudio de los sensores de humedad son los siguientes:

- Pintura conductora de Plata, DYAG50, Dyesol, Reino Unido.
- Pasta de dióxido de titanio nanoparticulado con estructura anatasa, Solaronix, Suiza.
- Grafito en polvo, Sigma-Aldrich Chemistry, Estados Unidos.
- Epoxy Steel, ABRO Industries, Estados Unidos.
- Solución de limpieza concentrada, Micro-90, Estados Unidos.
- Vidrio transparente de 3mm de espesor.
- Estaño comercial.
- 2-Propanol, Sigma-Aldrich Chemistry, Estados Unidos.
- Ácido Fosfórico, Sigma-Aldrich Chemistry, Estados Unidos.
- Ácido Sulfúrico, Sigma-Aldrich Chemistry, Estados Unidos.
- Ácido Clorhídrico, Sigma-Aldrich Chemistry, Estados Unidos.
- Permanganato de Potasio, Sigma-Aldrich Chemistry, Estados Unidos.
- Peróxido de Hidrógeno, Sigma-Aldrich Chemistry, Estados Unidos.

- Agua Ultra pura
- Sales Químicas: Hidróxido de Potasio, Cloruro de Magnesio, Yoduro de Sodio, Bromuro de Sodio, Cloruro de Sodio, Cloruro de Potasio, Nitrato de Potasio y Sulfato de Potasio.
- Analizador de Impedancia, 4294A, Agilent, Japon.
- Microscopio de Fuerza Atómica, NaioAFM, Nanosurf, Suiza.
- Espectrómetro Ultravioleta-Visible, UV-1601, Shimadzu, Alemania.
- Espectrómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier, Spectrum One, Perkin Elmer, Estados Unidos.
- Centrífuga, Z 32 HK, HERMLE Labortechnik GmbH, Alemania.
- Baño Ultrasónico, FS-28, Fisher Scientific, Estados Unidos.
- Plancha térmica, SP-131325, Thermo Scientific, Estados Unidos.
- Horno, FB 1315M, Thermolyne Thermo Scientific, Estados Unidos.
- Balanza Analítica, XA 82/220.4Y, RADWAG, Polonia.
- Agitador, vx-200, Labnet, Estados Unidos.
- Aerógrafo, BD-130, Gioto, Estados Unidos.
- Sensor de humedad y temperatura DHT11
- Arduino Uno
- Software: EIS Spectrum Analyser, Agilent I/O Libraries Suite 15, Origeno 2016, MATLAB R2015a, Wolfram Mathematica 11.0, Microsoft Visual Basic, Adobe Photoshop CC 2017, Tinkercad de Autodesk, WSxM 5.0 Develop 9.0, Arduino 1.8.0, SO Windows 7 Professional.

3.2. Síntesis del OG

La preparación del óxido de grafeno se realizó por el método de síntesis mejorada de óxido de grafeno [29].

Brevemente, para el proceso de oxidación del grafito se mezcló 14 ml de ácido fosfórico (H_3PO_3) en 120 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4), relación de 1 : 9, en esta solución se añadió 1 g de grafito en polvo y 6 g de permanganato de potasio (KMnO_4). Esta mezcla de color verde oscuro se mantuvo a 50°C en agitación durante 13 h, y adquirió un color morado claro, figura 3.1a.



(a) Solución reaccionada después de las 13 horas



(b) Luego de añadir 3 ml de H_2O_2 , 130 ml de agua ultra pura y 1 ml de H_2O_2

Figura 3.1: Soluciones de 1 g de grafito en polvo y 6 g de KMnO_4 en una mezcla 14 ml de H_3PO_3 y 120 ml de H_2SO_4

Posteriormente el proceso de oxidación se detuvo enfriando la solución a 4°C en un baño con hielo y agua, y se añadió 3 ml de Peróxido de hidrógeno (H_2O_2), 130 ml de agua ultra pura y 30 min después 1 ml de H_2O_2 , figura 3.1b. La solución fue centrifugada a 5000 rpm por 4 h y se recogió el precipitado; además, fue filtrado el sobrenadante para obtener el material sólido no precipitado.

El óxido el grafito fue lavado con:

1. 50 ml de agua ultra pura
2. 15 ml de HCl en 35 ml de H_2O_2
3. 50 ml de 2-propanol.

En cada proceso de lavado la solución fue centrifugada a 3500 rpm por 2 h y se retuvo el precipitado. Luego de realizar este proceso de lavado dos veces y una vez más con 50 ml de 2-propanol se obtuvo el óxido de grafito, figura 3.2.



Figura 3.2: Óxido de grafito en polvo lavado



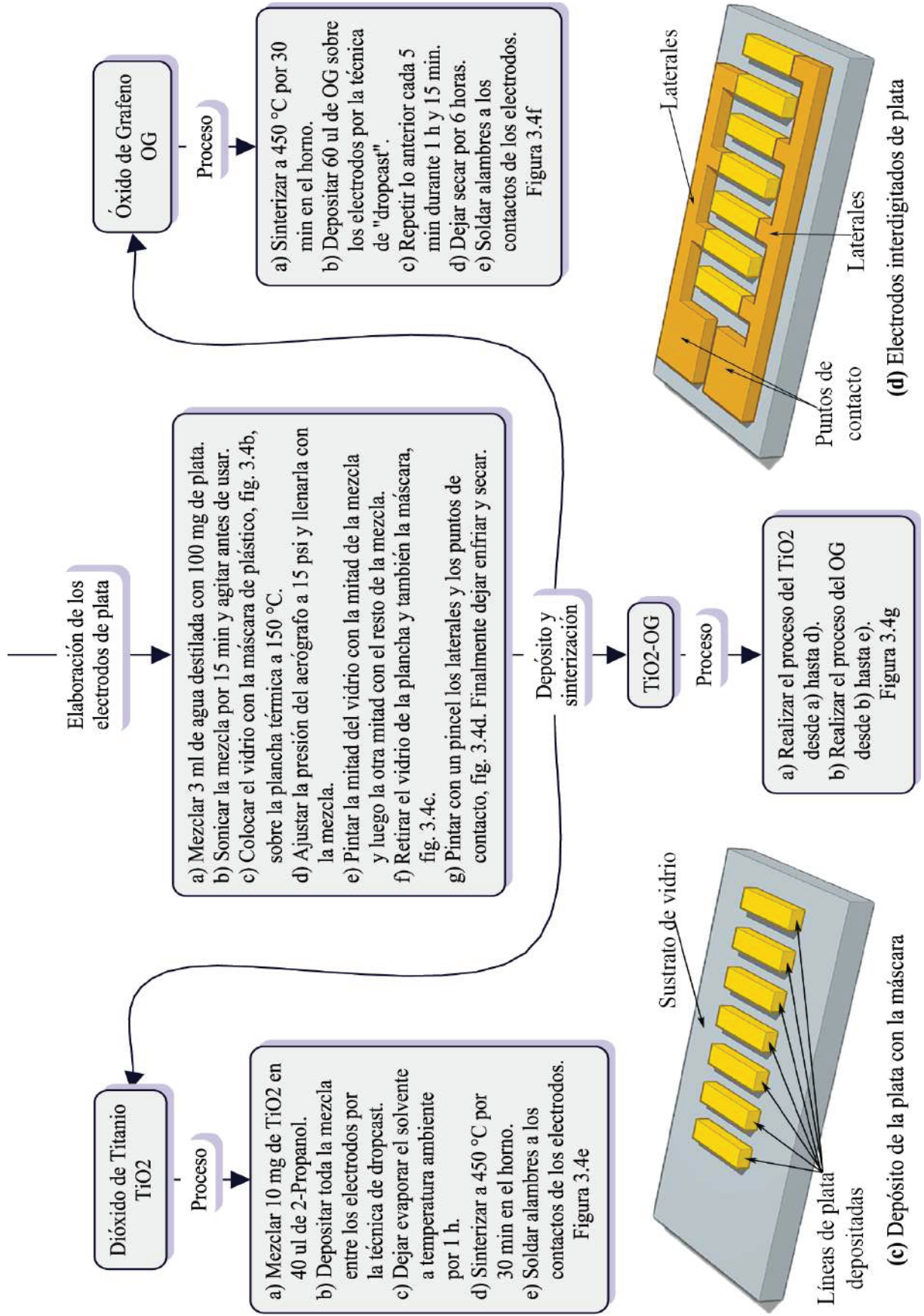
Figura 3.3: Óxido de grafeno en 2-propanol.

Por último, el óxido de grafito fue mezclado con 200 ml de 2-propanol y sonificado por 1 h para exfoliar el grafeno. La mezcla fue centrifugada a 5000 rpm por 2 h y se recogió el sobrenadante (~250 ml), el cual debe tener el óxido de grafeno suspendido, figura 3.3.

3.3. Fabricación de los Dispositivos

El proceso de fabricación de los dispositivos está descrito en el siguiente mapa conceptual, figura 3.4.







(e) Sensor basado en Dióxido de Titanio



(f) Sensor basado en Óxido de Grafeno

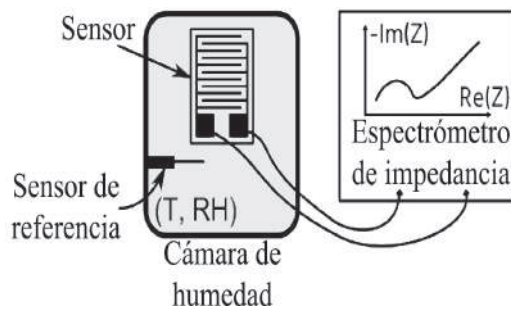


(g) Sensor basado en Dióxido de Titanio y Óxido de grafeno

Figura 3.4: Mapa conceptual para el proceso de fabricación de sensores de humedad resistivo

3.4. Arreglo Experimental y Caracterización Eléctrica

El diseño experimental para la medición de la impedancia consta de un sensor de referencia y el sensor de humedad conectado al analizador de impedancia, todo esto dentro de una cámara de humedad controlada, figura 3.5.



(a) Esquema experimental [10]



(b) Montaje experimental realizado.

Figura 3.5: Arreglo experimental para la medición de la impedancia

La cámara de humedad es un recipiente de vidrio de 260 cm^3 con una sal humedecida cerca del punto de saturación, figura 3.5b [30]. Fueron humedecidas 8 sales diferentes, figura 3.6, para simular los distintos niveles de humedades relativas detallados en la tabla 3.1.



Figura 3.6: Sales químicas: Hidróxido de Potasio, Cloruro de Magnesio, Yoduro de Sodio, Bromuro de Sodio, Cloruro de Sodio, Cloruro de Potasio, Nitrato de Potasio y Sulfato de Potasio (De izquierda a derecha).

Tabla 3.1: Sales químicas humedecidas.

Sales	Masa [g]	V_{H_2O} [ml]	HR [%]	T [°C]
Hidróxido de Potasio	20	—	21.3	22.7
Cloruro de Magnesio	20	—	45.5	22.8
Yoduro de Sodio	20	1	50.20	23.3
Bromuro de Sodio	20	2	62.2	23
Cloruro de Sodio	20	7	81.5	22.5
Cloruro de Potasio	20	6	88.5	22.5
Nitrato de Potasio	20	4	94.0	22.9
Sulfato de Potasio	20	4	96.4	21.9

El sensor de referencia para este proyecto es el sensor de humedad y temperatura DHT22. Este sensor fue utilizado para medir la humedad dentro de la cámara y relacionarlo con la impedancia del sensor. El esquema para la medición y adquisición de datos es a través del circuito de la figura 3.7 y de un código en Arduino 1.8.0.

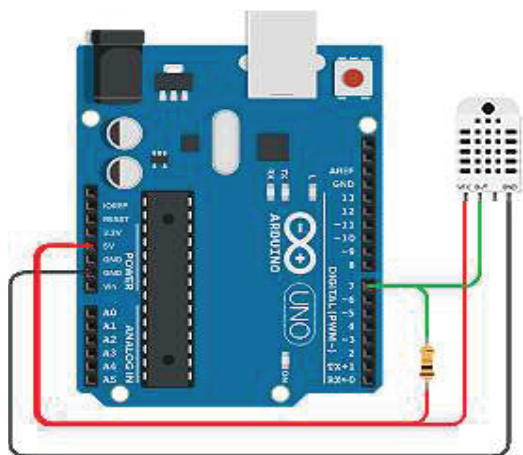


Figura 3.7: Arduino y sensor DHT22 (—Vcc, —Output, —Gnd, R=10 kΩ)



Figura 3.8: Espectrómetro de Impedancia conectada a la "laptop" a través del cable LAN "crossover".

Para la caracterización eléctrica de las películas de TiO_2 , OG y TiO_2 -OG, utilizados en los sensores de humedad, se conectó el espectrómetro de impedancia al sensor de humedad y se adquirieron 10 espectros para cada ambiente húmedo generado por las sales a temperatura ambiente. El rango de frecuencias para la adquisición de los espectros fue de 40 Hz a 110 MHz, con un incremento lineal dividido en varios intervalos para conseguir una mejor resolución del espectro. La adquisición de datos y el control del espectrómetro se realizó por computadora, figura 3.8, mediante el software Agilent I/O Libraries Suite 15 y un código en Visual Basic. Con los 10 espectros en cada punto de humedad relativa se encuentran el valor promedio y las barras de error de la impedancia en función de la frecuencia.

Entonces, el proceso de medición se resume en introducir el sensor en la cámara de humedad, esperar 30 min hasta que se estabilice el sistema y medir los espectros de impedancia conjuntamente con los valores de humedad y temperatura.

Para el ajuste complejo, CNLS, los espectros de impedancia fueron sometidos a un primer ajuste con el EIS "Spectrum Analyser" para obtener los valores iniciales de los componentes eléctricos, y con un programa de MATLAB se realizó el ajuste final de los espectros de impedancia.

Para la caracterización del óxido de grafeno mediante la espectroscopía ultravioleta-visible (UV/VIS) se diluyeron 0.5 ml del OG obtenido en 5 ml de 2-propanol, figura 3.9a. Para realizar la espectroscopía infrarroja se evaporaron 30 ml de OG suspendidos en 2-propanol en una cámara de vacío, el cual dio como resultado lo que se observa en la figura 3.9b.



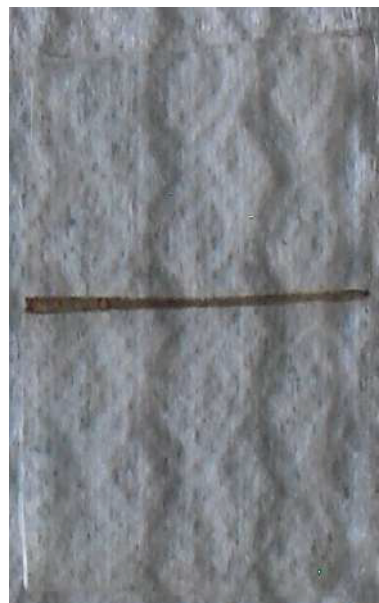
(a) Izq: 2-propanol, Der: OG diluido 10 veces (b) Óxido de grafeno seco (OG en polvo)

Figura 3.9: Muestras para la espectroscopía ultravioleta-visible (a) y espectroscopía infrarroja (b)

Finalmente, para el estudio cualitativo de la morfología de las películas por AFM se utilizaron 3 muestras: TiO_2 , OG y TiO_2 -OG. Estas muestras fueron preparadas de forma similar a los sensores de humedad excepto en la fabricación de los electrodos de plata. En su lugar, se formó un canal de 2 mm de espesor con cinta adhesiva, donde se depositó el material higroscópico, figura 3.10. En cambio, para determinar el espesor y tamaño de las láminas de OG, se diluyó 10 veces la solución y se depositó una gota sobre una mica.



(a) Película de TiO_2



(b) Película de OG



(c) Película de TiO_2 -OG

Figura 3.10: Muestras para el análisis de la morfología de las películas

Capítulo 4

Resultados y Discusiones

4.1. Caracterización Física

La solución de OG fue caracterizada primeramente por espectroscopía UV-VIS, y luego mediante espectroscopía IR para determinar los grupos funcionales del OG. En cambio, con el microscopio de fuerza atómica (AFM), se estudió la morfología de las películas de TiO₂, OG y TiO₂-OG utilizados para la elaboración de los sensores de humedad.

4.1.1. Espectroscopía UV/VIS e IR

Espectroscopía UV/VIS

En el espectro UV-VIS del OG en 2-propanol desde 200 nm hasta 700 nm, figura 4.1, se observa un pico en ~ 235 nm, un hombro alrededor de 260 nm y otro hombro de menor intensidad en 310 nm. Estos valores, a excepción del hombro alrededor de 260 nm, son reportados para el espectro del OG [31] y, considerando la intensidad del pico en 235 nm, el OG obtenido es de pocas-capas (de 1 a 3 capas) [32]. En cambio, el hombro alrededor de 260 nm muestra la existencia de grafeno no oxidado [31]. Entonces, la solución preparada está compuesta de OG y grafeno en menor cantidad. De las mediciones de absorbancia, la ley de Beer-Lambert, ecuación 4.1, y el coeficiente de absortividad del OG, obtenido de la extrapolación de datos de un previo estudio de la dispersión del OG [33], se obtiene una concentración de 1.25 mg/mL.

$$C = \frac{Abs_{235}}{\epsilon \cdot L} \quad (4.1)$$

Donde: Abs_{235} es la absorbancia a 235 nm ($Abs_{235} = 0.602$), L es la longitud de camino ($L = 0.01$ m) y ϵ es el coeficiente de absorptividad del OG a 235 nm ($\epsilon = 0.48$ mL/(mg cm)).

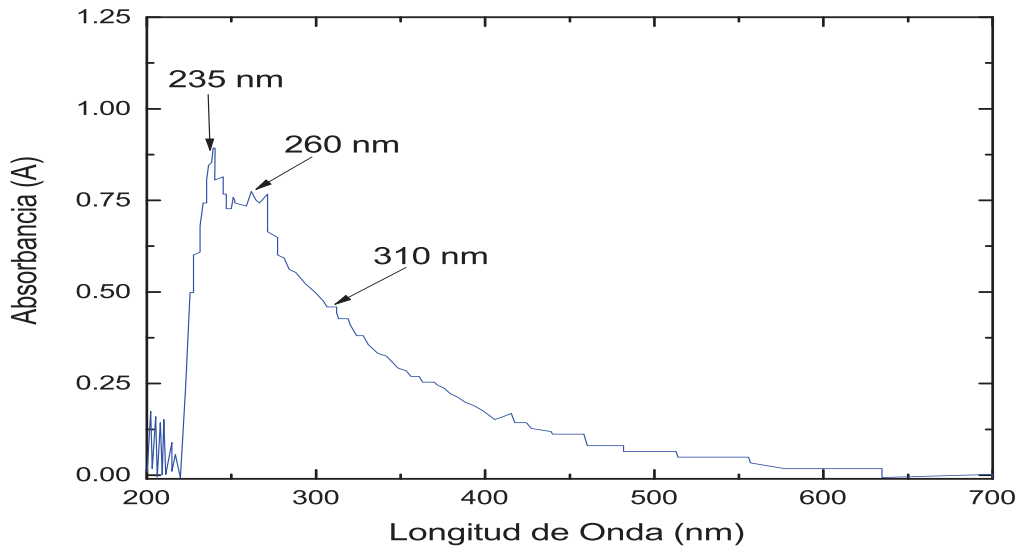


Figura 4.1: Espectro UV-VIS del OG en 2-propanol

Espectroscopía IR

A partir del espectro IR del OG en polvo, figura 4.2, en el rango de 450 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} se identifica que el OG elaborado tiene los grupos funcionales hidroxilo (O-H) a 3432 cm^{-1} , C-H a 2920 cm^{-1} y 2851 cm^{-1} , carbonilo (C=O) a 1715 cm^{-1} , aromático (C=C) a 1631 cm^{-1} , epoxi (C-O) a 1384 cm^{-1} y alcoxi (C-O) a 1045 cm^{-1} , mientras que los otros picos a 794 cm^{-1} y 603 cm^{-1} son propios del KBr usado para formar una pastilla con el OG para obtener el espectro IR.

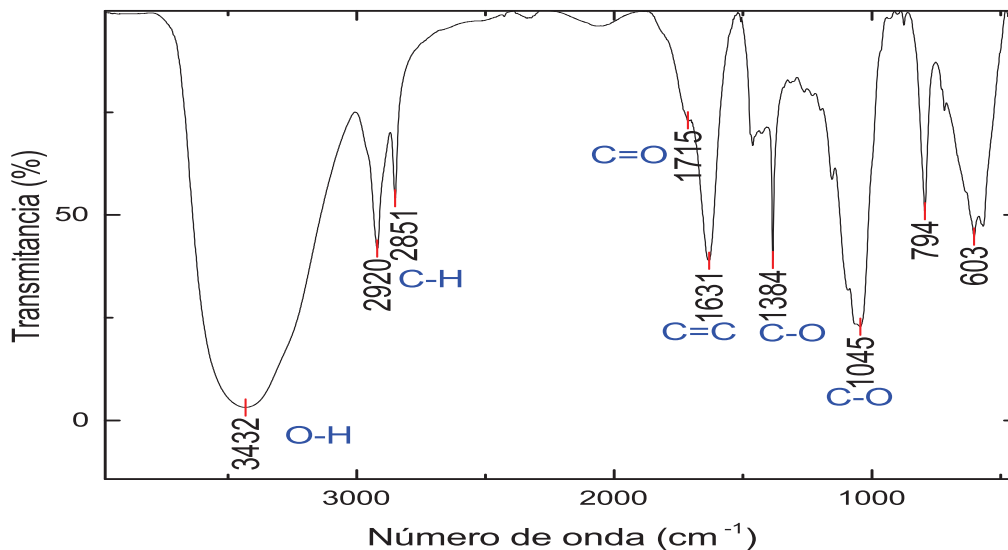


Figura 4.2: Espectro IR del OG en polvo

Estos grupos funcionales están de acuerdo con reportes anteriores de FTIR del OG [34]. Además, se observa que el OG tiene más grupos O-H comparado con el resto de grupos funcionales, ya que, el área del pico del O-H es más grande que las áreas del resto de picos.

4.1.2. Morfología por AFM

Películas de TiO₂, OG y TiO₂ – OG

A partir de las imágenes del AFM de las películas de TiO₂, OG y TiO₂-OG (figuras 4.3, 4.4 y 4.5) se obtiene que el valor de rugosidad cuadrática media es de 102.0 nm, 46.4 nm y 41.2 nm, respectivamente. Estos resultados muestran una mayor rugosidad para el TiO₂ en comparación con la rugosidad de las otras películas. En cambio, para las otras dos películas se observa que su rugosidad es similar debido a que las dos películas tienen el OG en la parte superior. Sin embargo, a causa de la técnica de deposición (“drop casting”), existen zonas donde la rugosidad de las películas tienen valores altos o bajos con respecto a los valores encontrados previamente, es decir, la rugosidad no es la misma sobre toda la superficie de la película debido a la técnica utilizada.

Las diferencias de la rugosidad entre cada película son apreciadas de mejor forma en imágenes de 1 μm × 1 μm. Estas imágenes son las figuras 4.3a, 4.4a y 4.5a.

La figura 4.3a muestra la morfología de la película del TiO₂, en el cual se observa aglomerados de nanopartículas con un diámetro del orden de decenas de nanómetros, figura 4.3b.

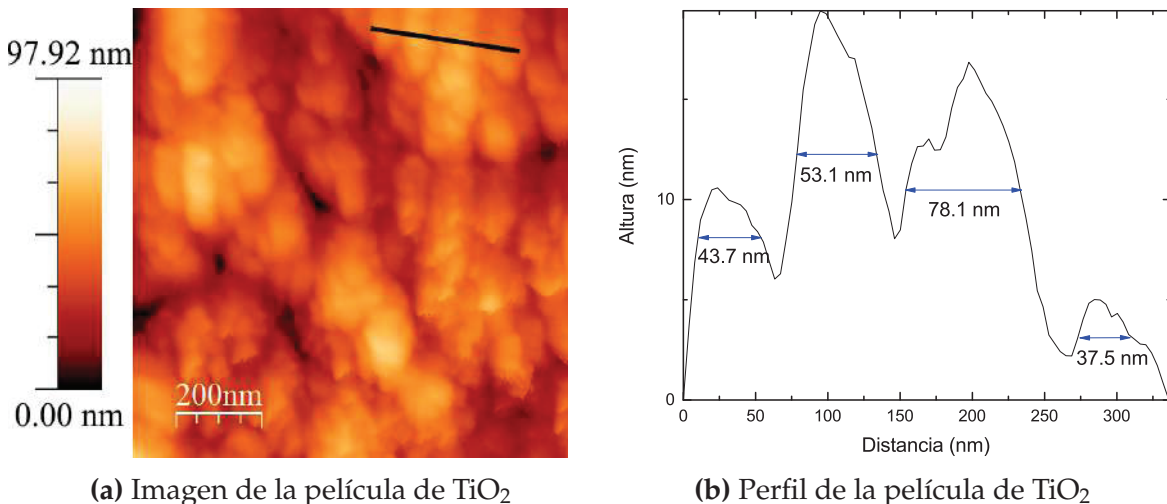


Figura 4.3: Imagen de 1 μm × 1 μm de la película de TiO₂ a través del AFM

En la figura 4.4a se observa la morfología del OG, donde se aprecian zonas planas correspondientes a láminas de OG con una altura del orden de los nanómetros, figura 4.4b.

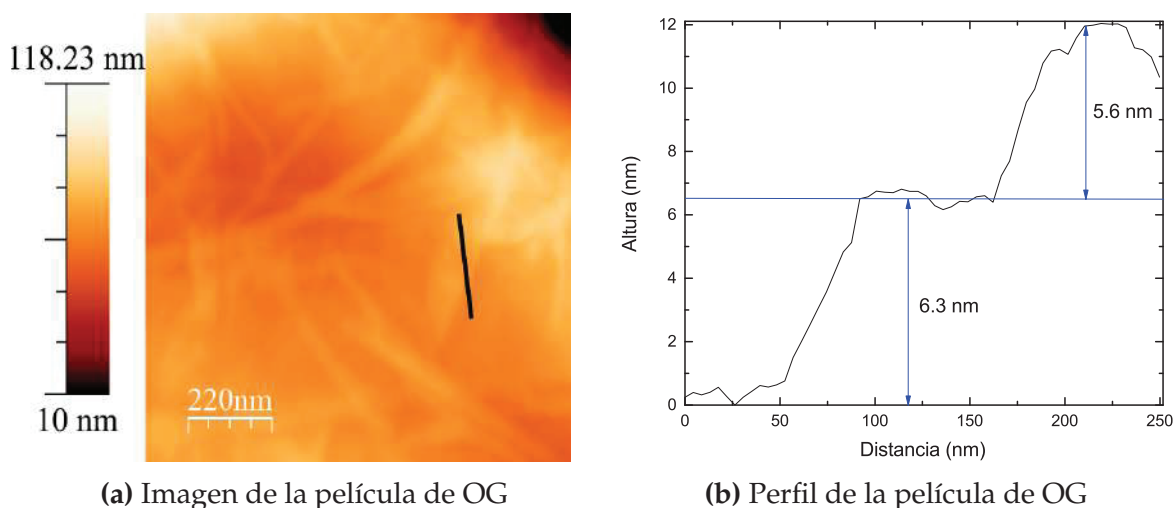


Figura 4.4: Imagen de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de la película de OG a través del AFM

Finamente, en la figura 4.5a se observa que al depositar el OG sobre el TiO_2 , las láminas de OG cubren los aglomerados de TiO_2 , provocando que la morfología de esta película este formada por varias elevaciones, figura 4.5b.

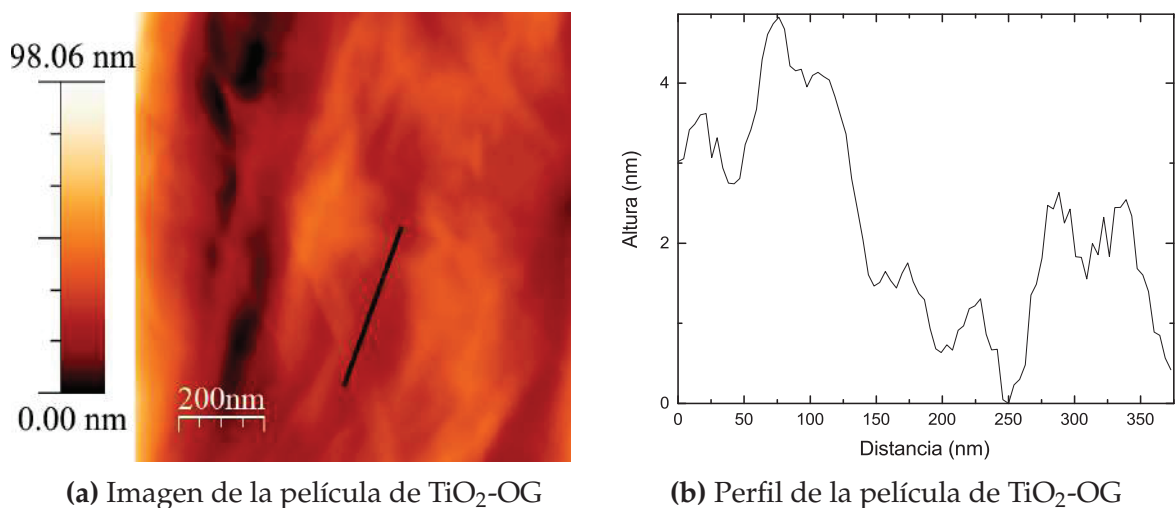
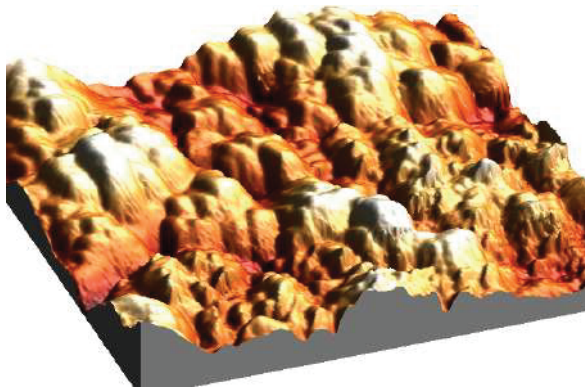
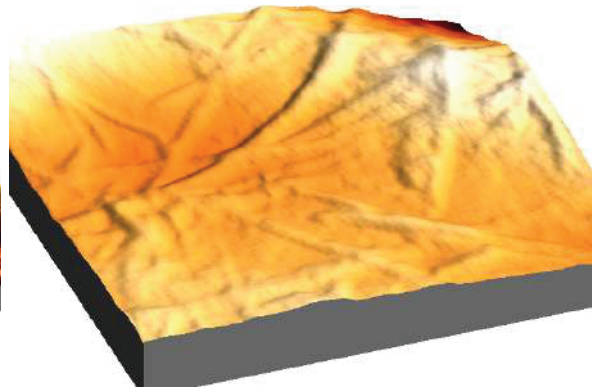


Figura 4.5: Imagen de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de la película de TiO_2 -OG a través del AFM

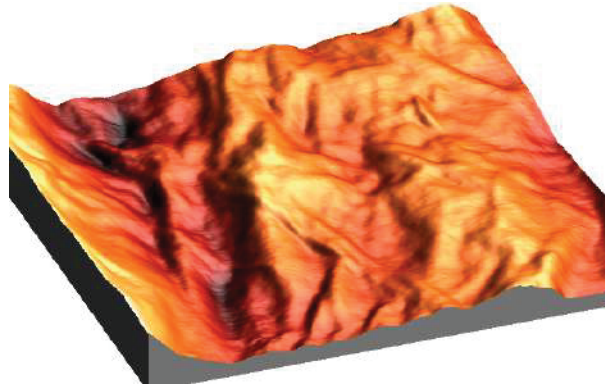
Todas estas características pueden observarse con más claridad en las siguientes imágenes 3D de las tres películas, figura 4.6.



(a) Imagen 3D de la película de TiO_2



(b) Imagen 3D de la película de OG



(c) Imagen 3D de la película de TiO_2 -OG

Figura 4.6: Imágenes 3D de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de las películas de TiO_2 , OG y TiO_2 -OG a través del AFM

4.2. Caracterización Eléctrica

Sensor basado en TiO_2

En los diagramas de Nyquist del sensor basado en TiO_2 se observa un semicírculo con una línea oblicua en uno de sus extremos cuando la humedad relativa es de 97.3 % y 94.8 %, figura 4.7. Conforme descende la humedad relativa, el semicírculo crece en diámetro y la línea oblicua decrece de longitud hasta desaparecer, figura 4.8. A 51.2 % y 45.5 % de humedad relativa el semicírculo tiene barras de error grandes a bajas frecuencias, causado por la escasez de moléculas de agua para transportar la carga. Y para el 20.5 % de humedad relativa el espectro de impedancia no adquiere una forma definida como lo muestran sus barras de error, figura 4.9.

En los diagramas de Bode a una humedad relativa de 97.3 % y 94.8 % se observa que $|Z|$ decrece lentamente hasta 1 MHz, y luego rápidamente hasta 110 MHz. Para $-\phi$, una meseta decrece lentamente hasta ~ 200 kHz, después crece rápidamente

hasta ~ 70 MHz. Mientras la humedad relativa disminuye el valor de $|Z|$ crece y la gráfica de $-\phi$ es desplazada hacia la izquierda con la aparición de una meseta a altas frecuencias. En el caso de HR=20.5 % las dos gráficas tienen barras de error muy grandes a bajas frecuencias, perdiendo la forma adquirida a humedades relativas altas. Por último, un pequeño segmento debido a la inducción magnética de los alambres está desplazado hacia $-\phi=1.57$ rad; sin embargo, estos defectos y otros más son corregidos al momento de realizar el ajuste de los espectros de impedancia.

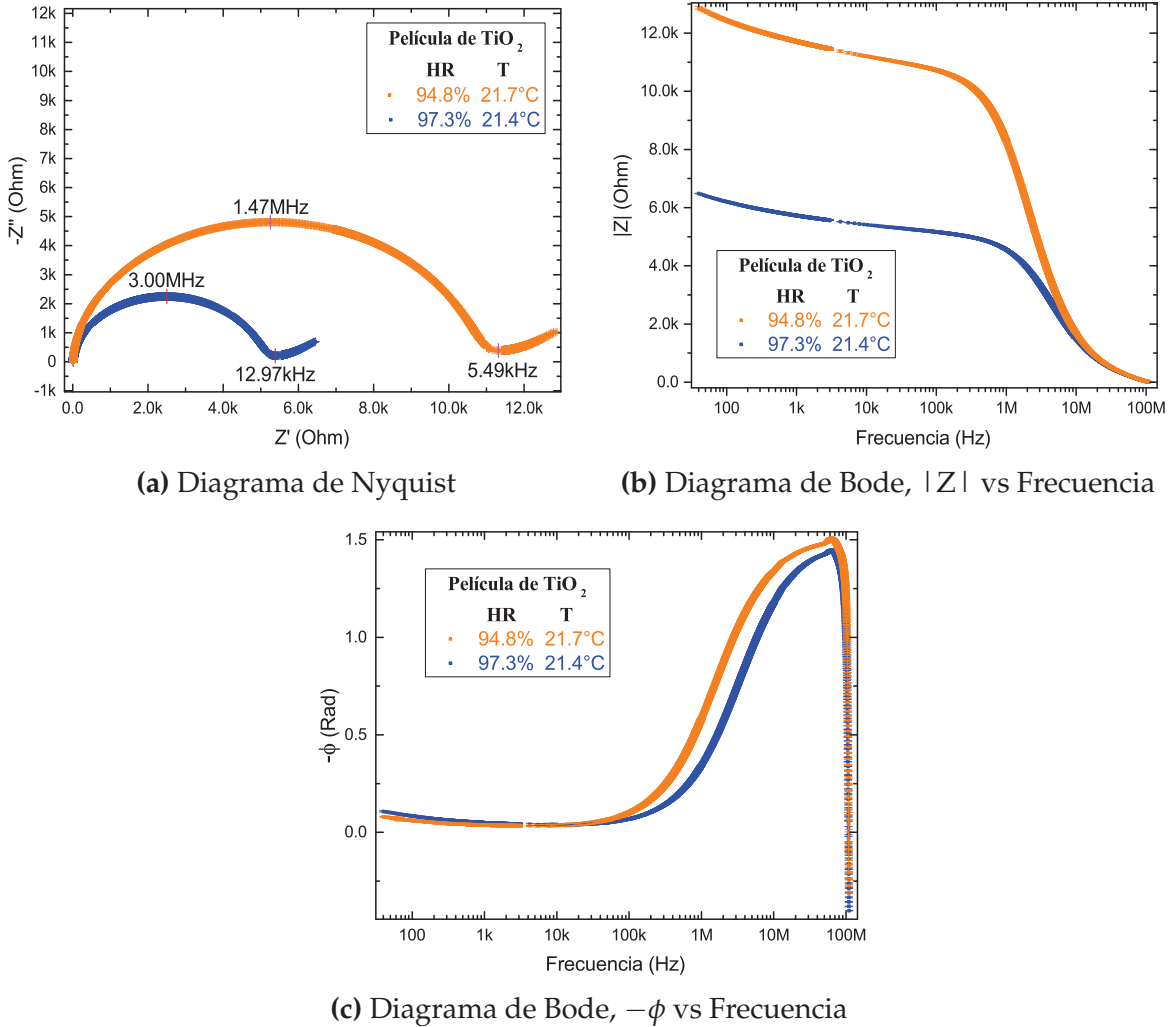
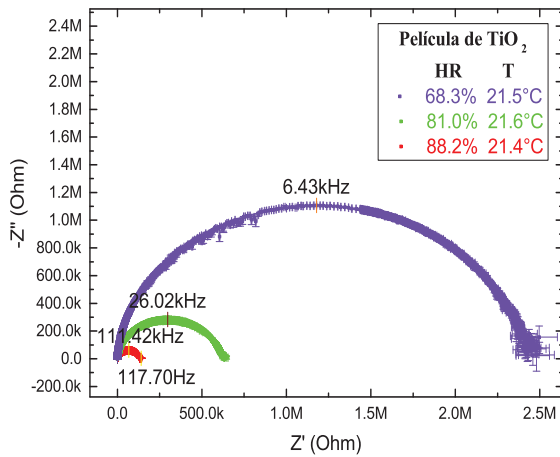
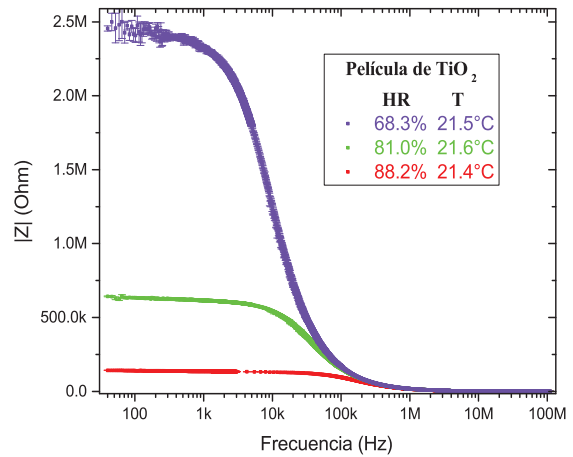


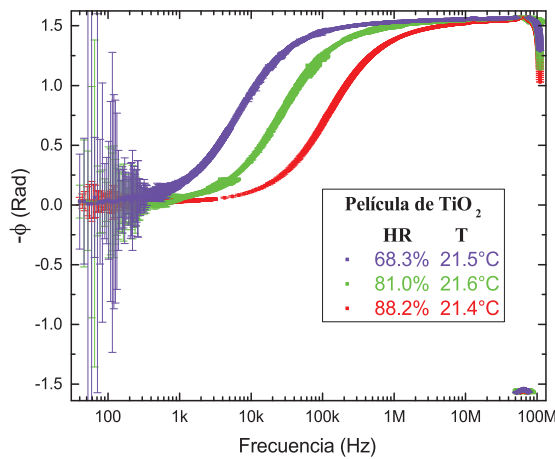
Figura 4.7: Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en TiO_2 desde el 97.3 % al 94.8 % de humedad relativa.



(a) Diagrama de Nyquist

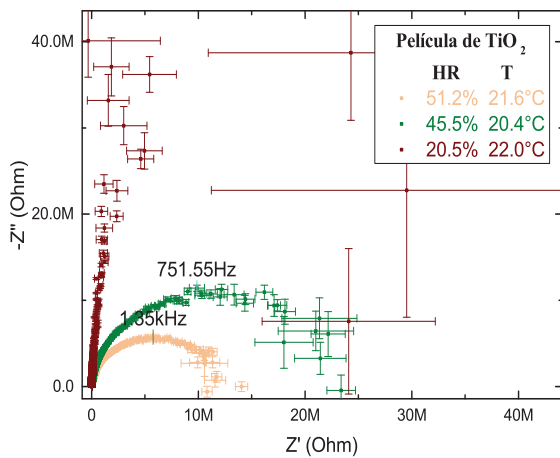


(b) Diagrama de Bode, $|Z|$ vs Frecuencia

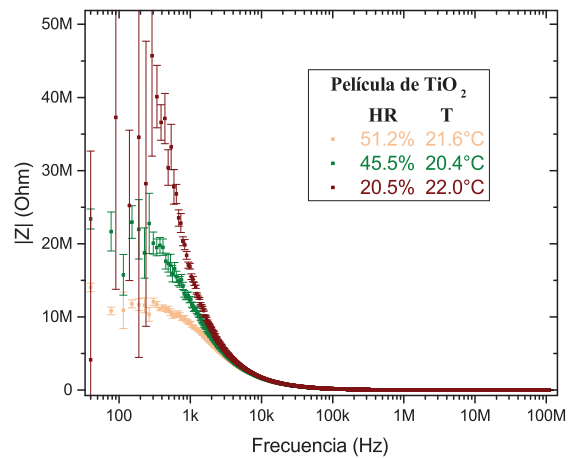


(c) Diagrama de Bode, $-\phi$ vs Frecuencia

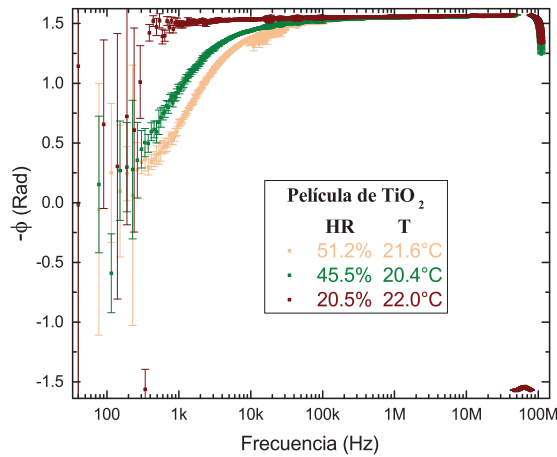
Figura 4.8: Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en TiO_2 desde el 88.2% al 68.3% de humedad relativa.



(a) Diagrama de Nyquist



(b) Diagrama de Bode, $|Z|$ vs Frecuencia

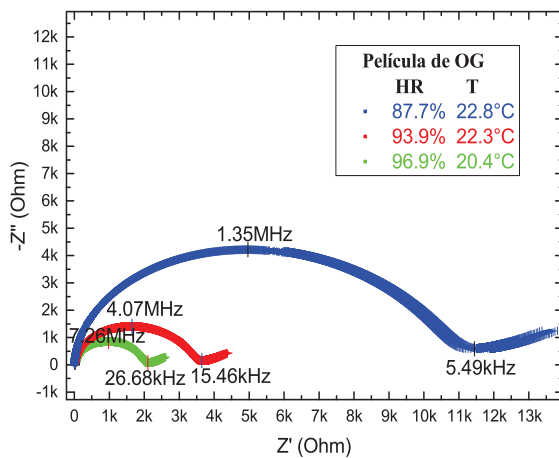


(c) Diagrama de Bode, $-\phi$ vs Frecuencia

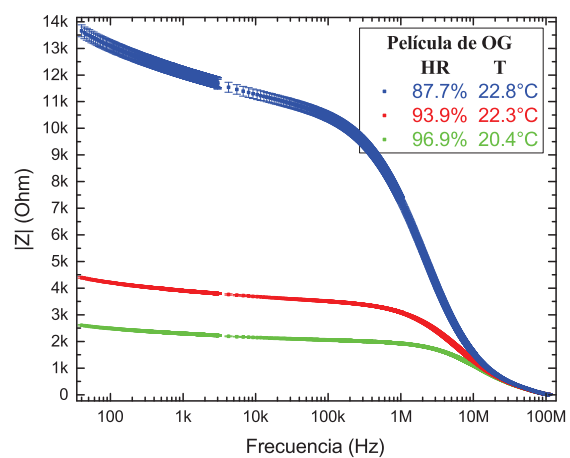
Figura 4.9: Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en TiO_2 desde el 51.2 % al 20.5 % de humedad relativa.

Sensor basado en OG

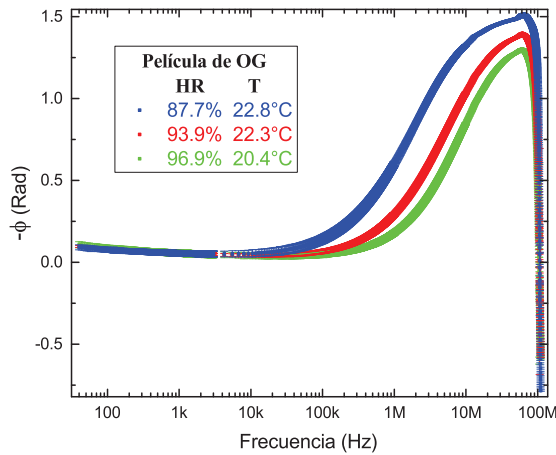
Para este sensor los diagramas de Nyquist y Bode tienen la misma forma y el mismo comportamiento que los sensores basados en TiO_2 , a altas y bajas humedades relativas, pero con mayor rango de trabajo ya que las barras de error a bajas frecuencias en los diagramas de Nyquist y Bode son pequeños, hasta $\sim 67\%$ de humedad relativa.



(a) Diagrama de Nyquist

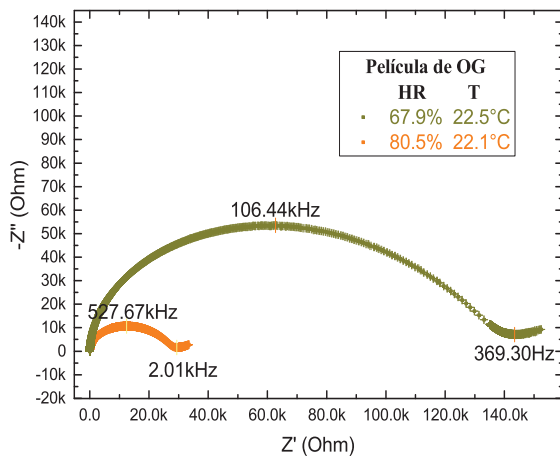


(b) Diagrama de Bode, $|Z|$ vs Frecuencia

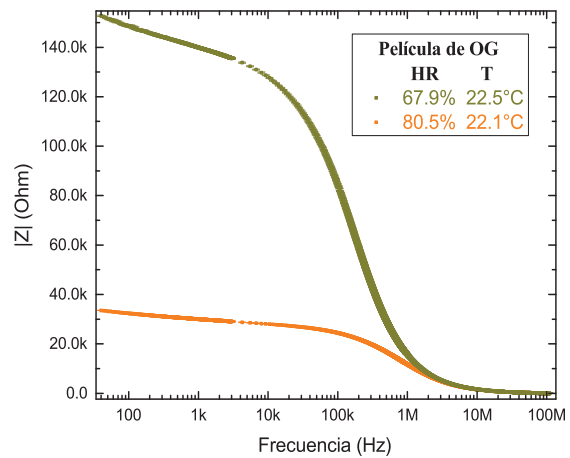


(c) Diagrama de Bode, $-\phi$ vs Frecuencia

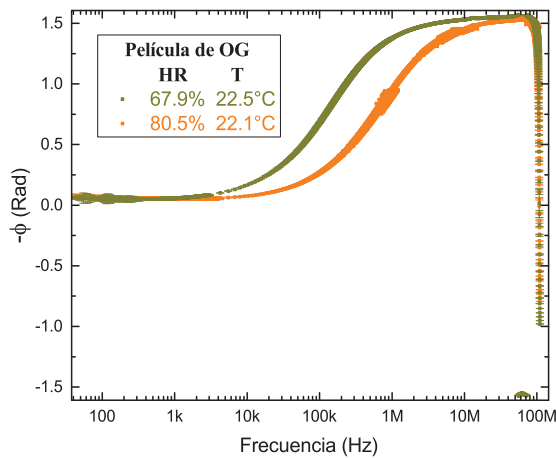
Figura 4.10: Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en OG desde el 96.9 % al 87.7 % de humedad relativa.



(a) Diagrama de Nyquist

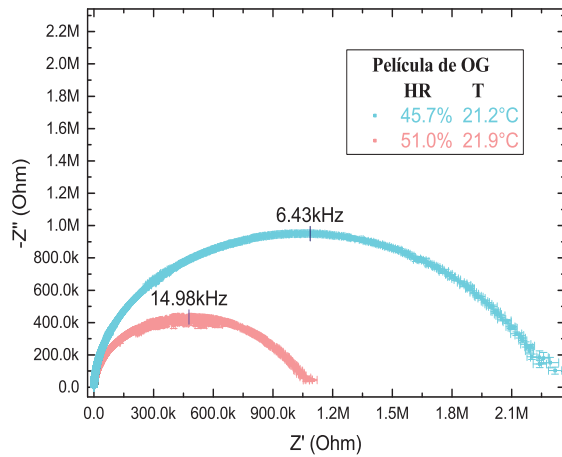


(b) Diagrama de Bode, $|Z|$ vs Frecuencia

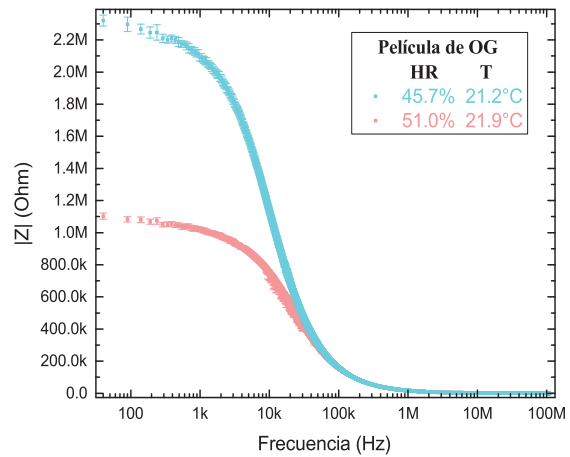


(c) Diagrama de Bode, $-\phi$ vs Frecuencia

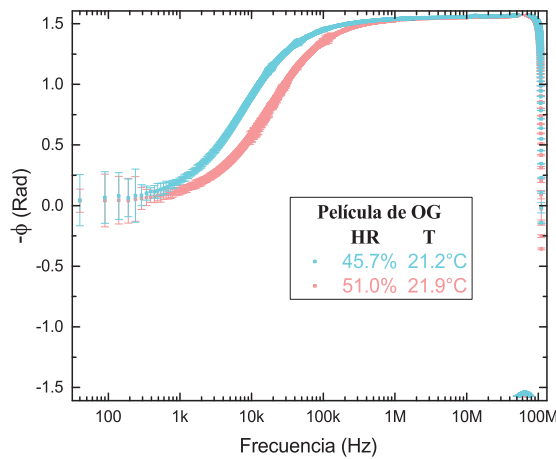
Figura 4.11: Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en OG desde el 80.5 % al 67.9 % de humedad relativa.



(a) Diagrama de Nyquist

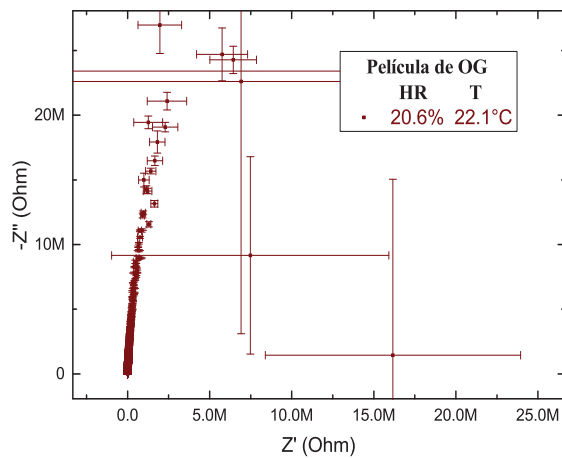


(b) Diagrama de Bode, $|Z|$ vs Frecuencia

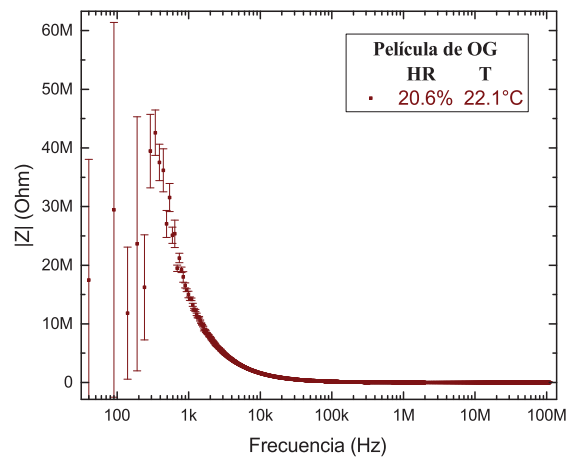


(c) Diagrama de Bode, $-\phi$ vs Frecuencia

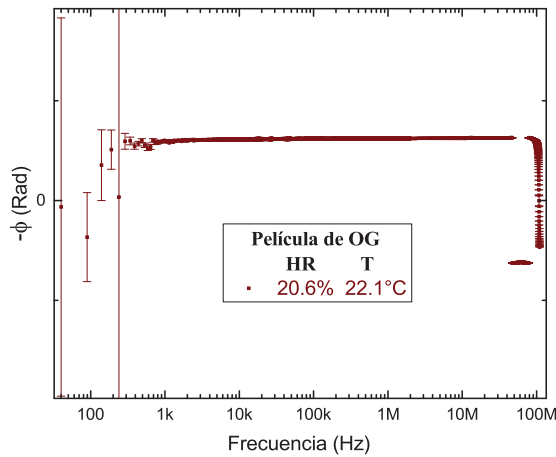
Figura 4.12: Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en OG desde el 51.0% al 45.7% de humedad relativa.



(a) Diagrama de Nyquist



(b) Diagrama de Bode, $|Z|$ vs Frecuencia

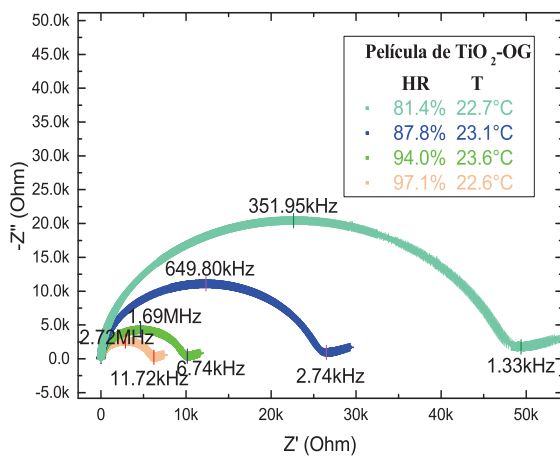


(c) Diagrama de Bode, $-\phi$ vs Frecuencia

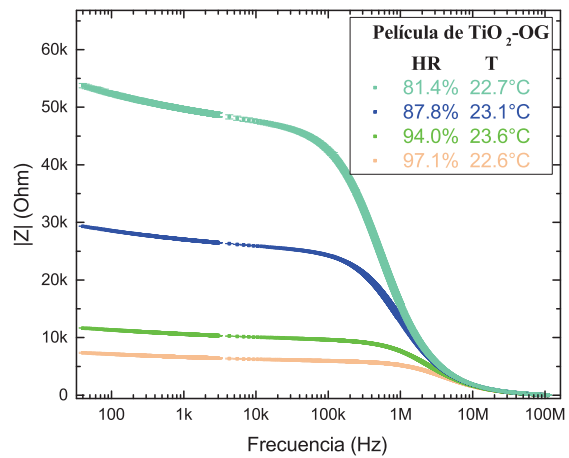
Figura 4.13: Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en OG a 20.6 % de humedad relativa.

Sensor basado en TiO_2 -OG

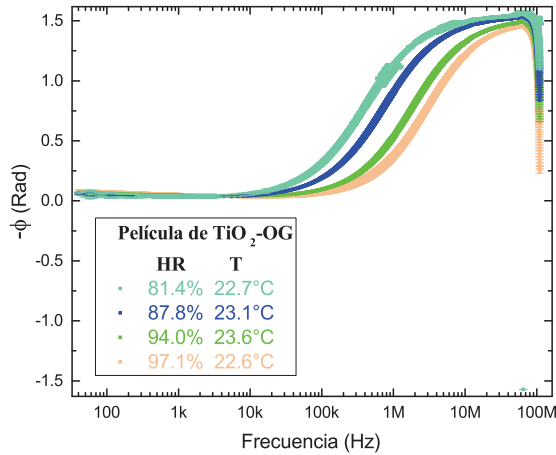
En este último sensor, el comportamiento y forma de los diagramas de Nyquist y Bode son similares a los anteriores sensores. Pero en el sensor de TiO_2 -OG las barras de error en los diagramas de Bode a bajas frecuencias son pequeñas hasta $\sim 60\%$ de humedad relativa. Además, en el último diagrama de Nyquist a HR=20.5 % se observa una tendencia a formarse un semicírculo con barras de error grandes.



(a) Diagrama de Nyquist

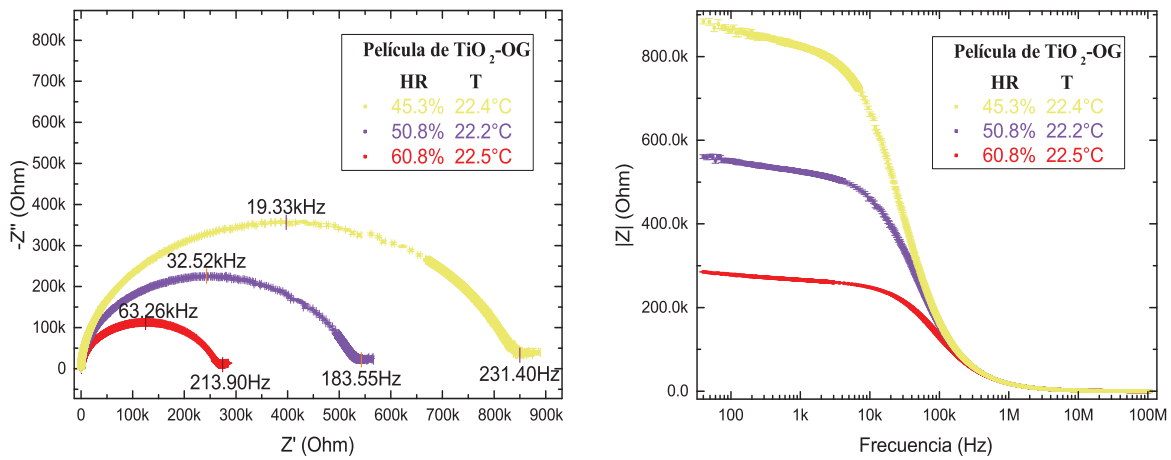


(b) Diagrama de Bode, $|Z|$ vs Frecuencia



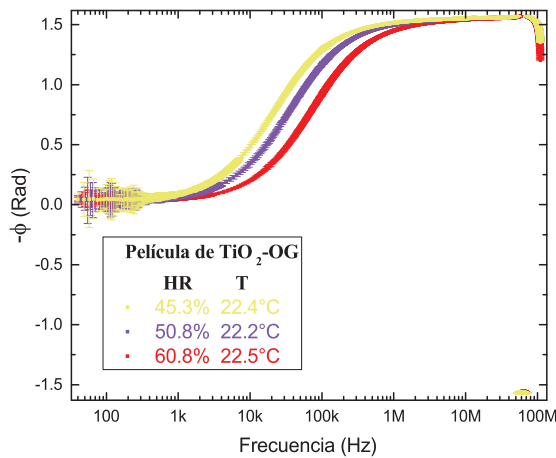
(c) Diagrama de Bode, $-\phi$ vs Frecuencia

Figura 4.14: Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en $\text{TiO}_2\text{-OG}$ desde el 97.1 % al 81.4 % de humedad relativa.



(a) Diagrama de Nyquist

(b) Diagrama de Bode, $|Z|$ vs Frecuencia



(c) Diagrama de Bode, $-\phi$ vs Frecuencia

Figura 4.15: Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en $\text{TiO}_2\text{-OG}$ desde el 60.8 % al 45.3 % de humedad relativa.

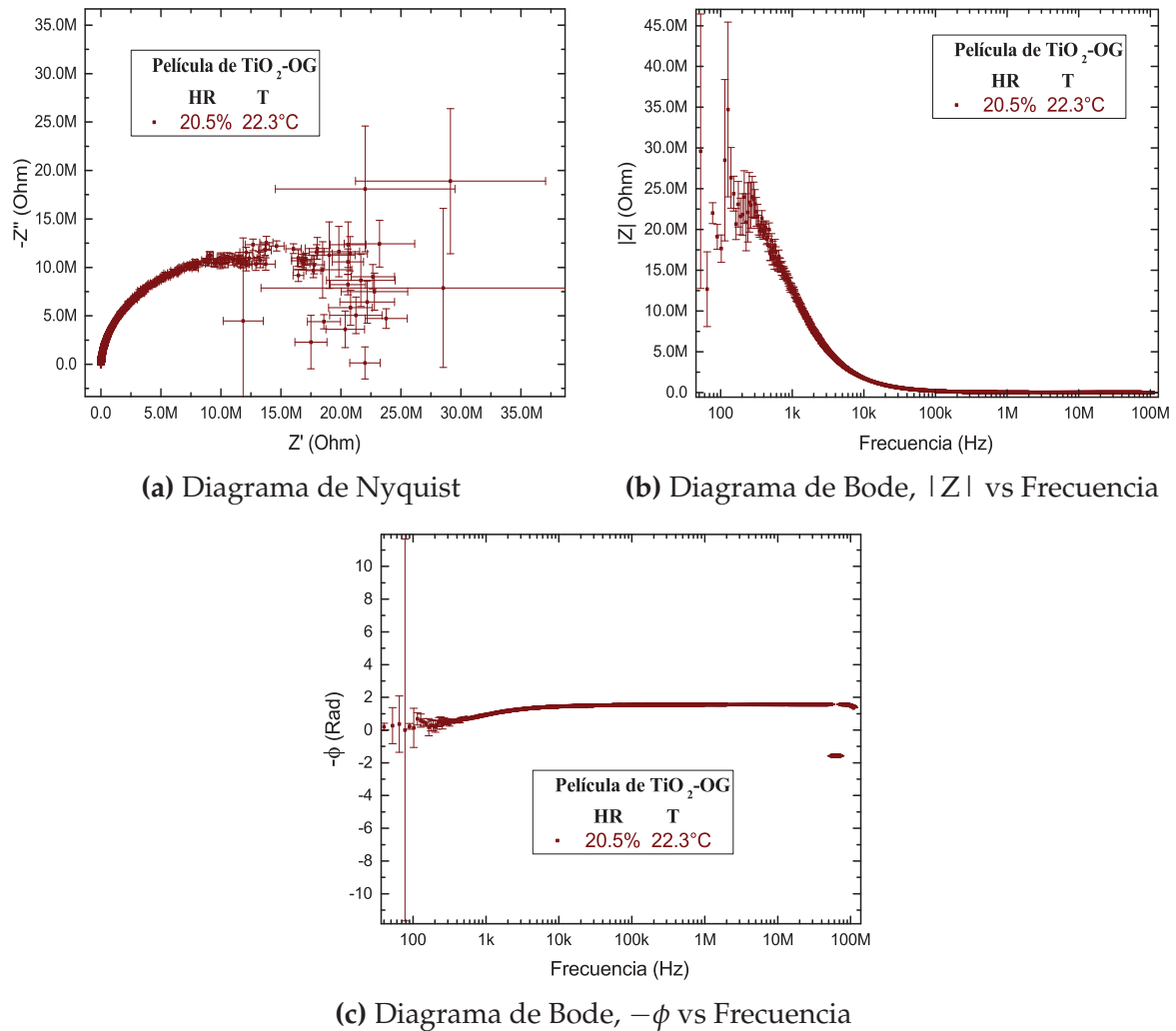


Figura 4.16: Espectros de impedancia del sensor de humedad basado en $\text{TiO}_2\text{-OG}$ a 20.5 % de humedad relativa.

4.3. Modelización Física-Eléctrica

Para la modelización física-eléctrica de los diferentes sensores de humedad se utilizan un conjunto de resistencias, condensadores, elementos de “Warburg” semi-infinito y elementos de fase constante, distribuidos en serie y paralelo, que representan el transporte de los protones a través de la película y su interfase con los electrodos. Mediante este modelo eléctrico asociado a los procesos físicos se realiza el CNLS de las curvas de impedancia en los diagramas de Nyquist y Bode, para encontrar los valores de resistencia, capacitancia y otros parámetros eléctricos en cada punto de humedad relativa.

4.3.1. Modelo Físico-Eléctrico

El modelo físico-eléctrico para los sensores de humedad resistivos está formado por un circuito que representa a los procesos de transporte de carga en la película formada por el material higroscópico y la capa de agua (sistema MH-H₂O), y otro circuito relacionado con la interfase electrodo/MH-H₂O, considerando que no hay transporte de carga en el Ti₂O, OG o Ti₂O-OG.

Para encontrar el circuito eléctrico asociado al sensor de humedad se asume lo siguiente:

1. La película del sistema MH-H₂O es homogénea.
2. El transporte de los protones se da en la capa de agua.
3. Existen efectos capacitivos en la capa de agua y el MH.
4. Existen efectos de transferencia de carga entre el electrodo y el sistema MH-H₂O.

Con estas consideraciones el circuito eléctrico asociado al sistema MH-H₂O consiste de una resistencia, R , y un elemento de fase constante, Z_{CPE} , en paralelo. El elemento de fase constante está relacionado con el efecto capacitivo-resistivo generado por el sistema MH-H₂O. En cambio, la resistencia cuantifica la dificultad que tienen los portadores de carga para transportarse a través de la capa de agua mediante el mecanismo de Grotthuss para los protones, y a través de la conducción electrolítica para los cationes H₃O⁺.

En la interfase electrodo/MH-H₂O se utiliza una impedancia $Z_{P/E}$ para representar dos procesos. El primero es la oposición que tienen los protones para ir desde el sistema MH-H₂O hacia los electrodos. El segundo es el efecto capacitivo producido por la acumulación de los portadores de carga sobre los electrodos antes de cruzar la interfase.

Entonces, el circuito del sensor de humedad resistivo es el circuito eléctrico asociado al sistema MH-H₂O en serie con el circuito asociado a la interfase electrodo/MH-H₂O tal como está en la figura 4.17.

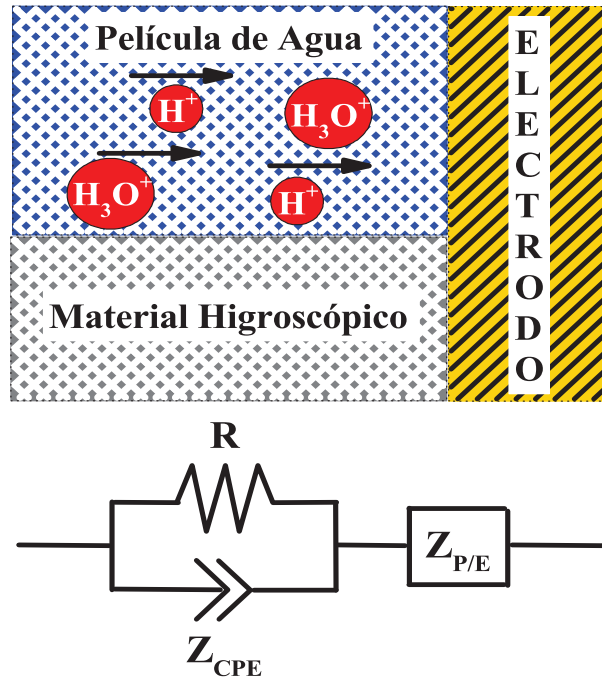


Figura 4.17: Circuito eléctrico equivalente al sensor de humedad resistivo

Para estudiar los espectros de impedancia de los sensores de humedad basados en TiO_2 , OG y TiO_2 -OG se consideran únicamente el circuito asociado al sistema MH- H_2O , figura 4.18, ya que de este sistema depende las características del sensor.

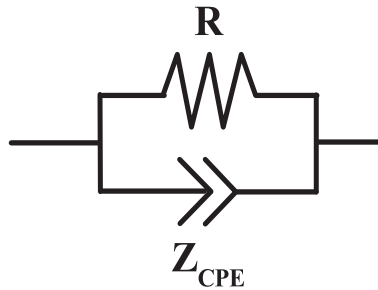


Figura 4.18: Circuito eléctrico asociado al sistema MH- H_2O

4.3.2. Análisis de los Espectros

El análisis de los espectros comienza con la eliminación de anomalías en las curvas de impedancia. Estas anomalías son aquellos datos que tienen un cambio repentino en la fase $-\phi$ producido por la inducción magnética de los alambres a frecuencias muy altas, falta de calibración o algún defecto en el equipo, figura 4.19. Para evitar estas anomalías se eliminaron los datos con frecuencias superiores a los 10 MHz.

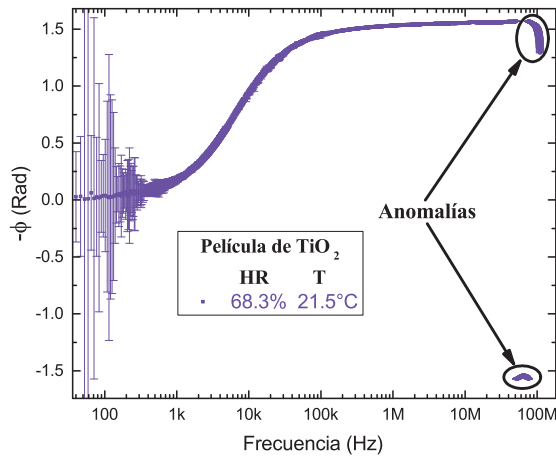


Figura 4.19: Anomalías a altas frecuencias y barras de error grandes a bajas frecuencias

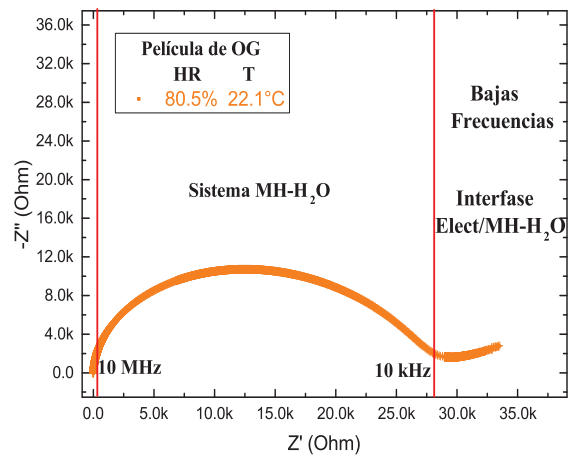


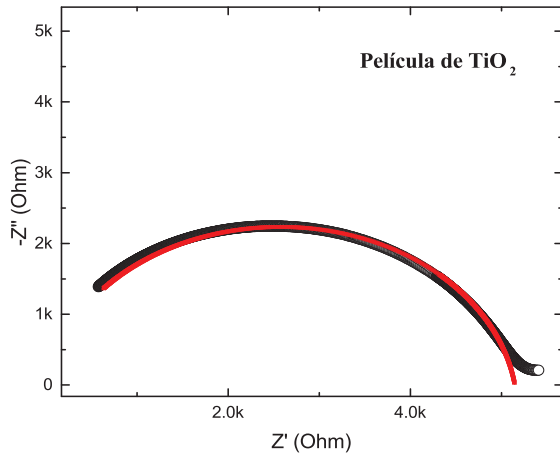
Figura 4.20: Diagrama de Nyquist de la interfase electrodo/MH-H₂O y del sistema MH-H₂O

A bajas frecuencias, cuando la humedad relativa es baja, las barras de error son grandes como se mencionó en la sección 4.2. Por lo tanto, se eliminaron los datos con frecuencias menores que 10 kHz incluido aquellos espectros con humedades relativas altas, figura 4.20.

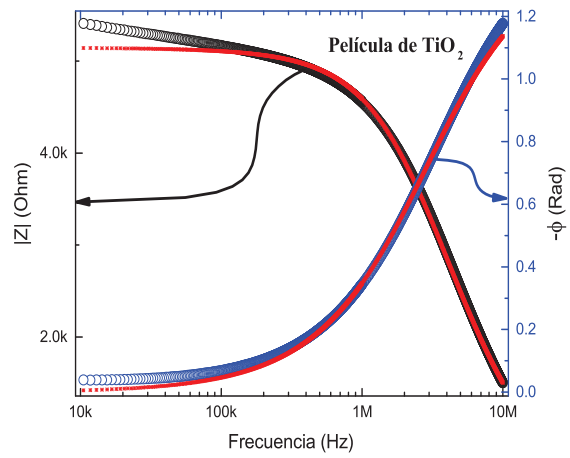
Con los espectros corregidos y el circuito de la figura 4.18 se realizó el CNLS de las curvas de impedancia experimentales de los sensores basados en TiO₂, OG y TiO₂-OG, desde el 97 % de HR hasta el 45 % de HR, ya que al 20 % de HR los datos tienen barras error muy grandes para realizar el ajuste.

Sensor basado en TiO₂

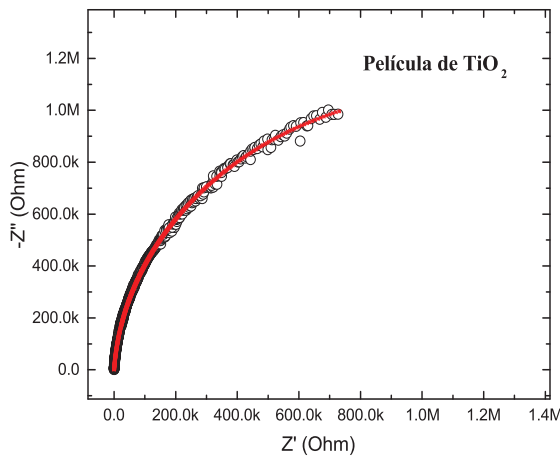
En los siguientes diagramas de Nyquist y Bode del sensor de humedad basado en TiO₂ se observa la superposición entre las curvas de impedancia experimentales y teóricas para el 97.3 %, 68.3 % y 45.5 % de HR. Para el resto de humedades relativas las gráficas se encuentran en el apéndice A.1. Esta superposición de las gráficas demuestran un buen ajuste de los espectros experimentales con el circuito de la figura 4.18 para la mayoría de frecuencias. Excepto a humedades relativas menores al 68.3 %, donde las curvas experimentales y teóricas, para $-\phi$ en el diagrama de Bode, a altas frecuencias no se superponen.



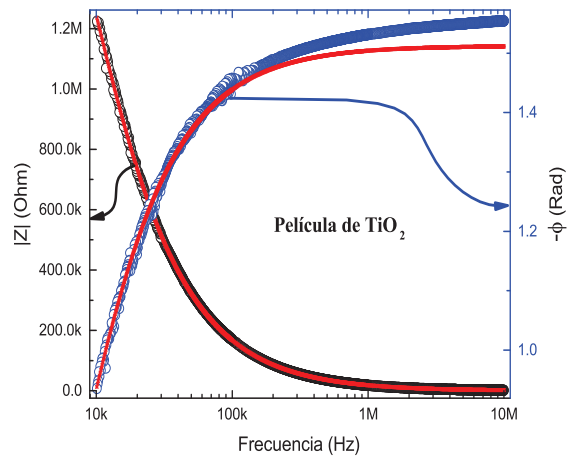
(a) Diagrama de Nyquist a HR=97.3 % y T=21.4 °C



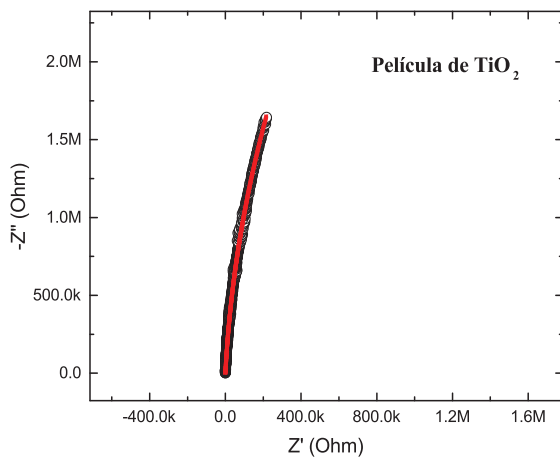
(b) Diagrama de Bode a HR=97.3 % y T=21.4 °C



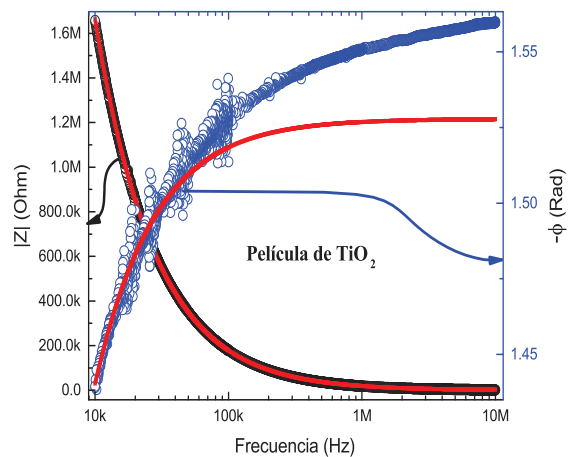
(c) Diagrama de Nyquist a HR=68.3 % y T=21.5 °C



(d) Diagrama de Bode a HR=68.3 % y T=21.5 °C



(e) Diagrama de Nyquist a HR=45.5 % y T=20.4 °C



(f) Diagrama de Bode a HR=45.5 % y T=20.4 °C

Figura 4.21: Espectros de impedancia experimentales (o o o) y teóricos (* * * *) del sensor de humedad basado en TiO₂

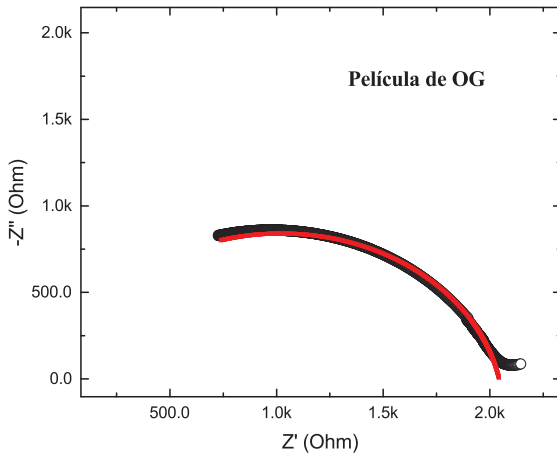
A partir de los valores de α del Z_{CPE} , tabla 4.1, se verifica que su valor es aproximadamente uno, es decir, el Z_{CPE} tiende a comportarse como un condensador en los diferentes ambientes húmedos donde la capacitancia C es igual a Q y su valor, medida en faradios, disminuye con la humedad relativa. En el caso de la resistencia R se observa el aumento de esta magnitud conforme disminuye la humedad relativa, desde el orden de los $k\Omega$ para altas humedades hasta los $M\Omega$ para bajas humedades.

Tabla 4.1: Valores de los componentes eléctricos relacionados al sistema TiO_2-H_2O .

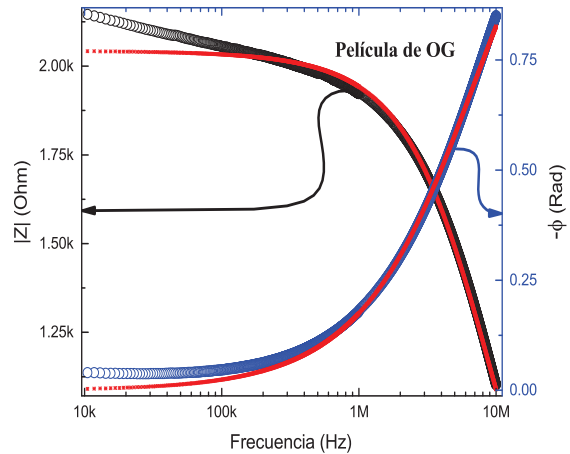
HR [%]	Z_{CPE}		R [Ω]
	Q [10^{-12}]	α	
97.3	48.528	0.9103	5.1465k
94.8	34.207	0.9259	10.817k
88.2	19.848	0.9522	130.94k
81.0	17.204	0.9573	600.11k
68.3	15.538	0.9627	2.2708M
51.2	13.415	0.9699	10.099M
45.5	12.836	0.9726	19.017M

Sensor basado en OG

En los diagramas de Nyquist y Bode, figura 4.22, del sensor de humedad basado en OG se observa la superposición de las curvas de impedancia experimentales y teóricas para el 96.9%, 67.9% y 45.7% de HR. Para el resto de humedades relativas las gráficas se encuentran en el apéndice A.2. A partir de esta superposición se encuentra que las curvas experimentales coinciden en buen porcentaje con las curvas teóricas del circuito de la figura 4.18.

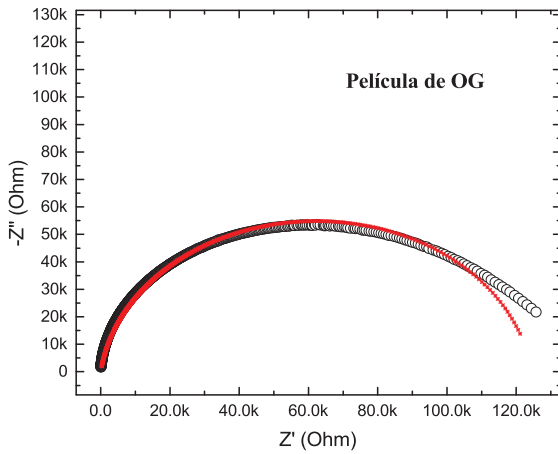


(a) Diagrama de Nyquist a HR=96.9% y T=20.4 °C

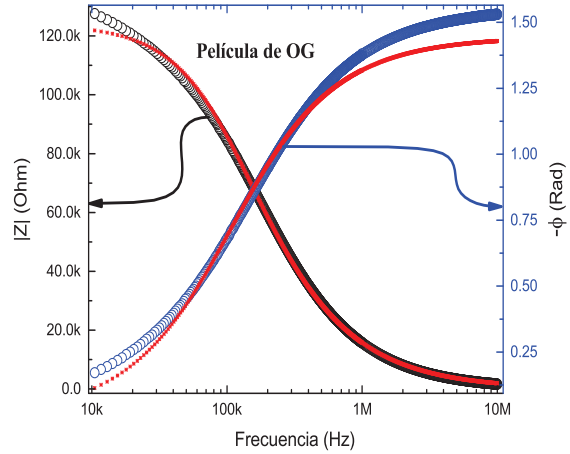


(b) Diagrama de Bode a HR=96.9% y T=20.4 °C

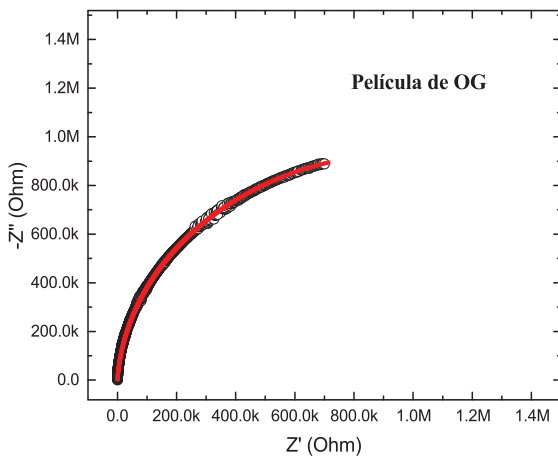
Pero a humedades relativas menores que el 87.7% las curvas experimentales y teóricas, para $-\phi$ en el diagrama de Bode, a altas frecuencias no se superponen.



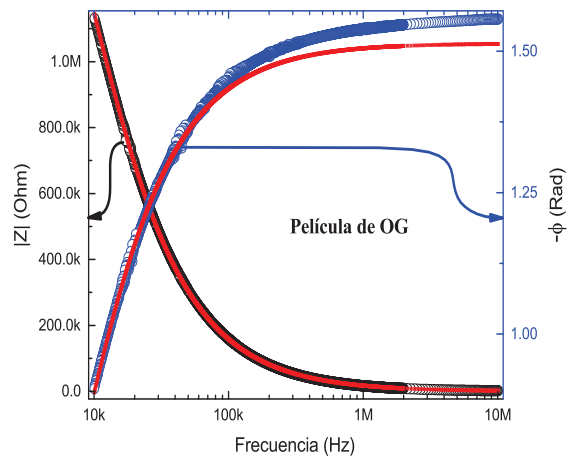
(c) Diagrama de Nyquist a HR=67.9% y T=22.5 °C



(d) Diagrama de Bode a HR=67.9% y T=22.5 °C



(e) Diagrama de Nyquist a HR=45.7% y T=21.2 °C



(f) Diagrama de Bode a HR=45.7% y T=21.2 °C

Figura 4.22: Espectros de impedancia experimentales (o o o o) y teóricos (* * * *) del sensor de humedad basado en OG

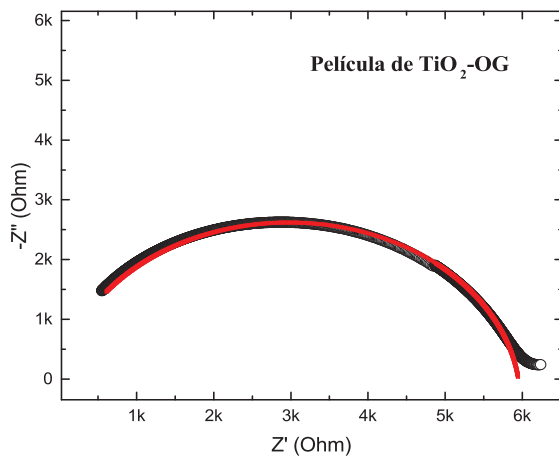
Considerando los valores de α , tabla 4.2, se determina que el Z_{CPE} tiende a comportarse como un condensador de capacitancia $C=Q$ medido en faradios que disminuye con la humedad relativa desde el 67.9% hasta el 45.7% de HR, ya que en este rango de humedad α tiende a 1. Para valores superiores al 69.7% de HR, el Z_{CPE} tiene una componente resistiva que desvía al Z_{CPE} del comportamiento capacitivo. En la columna de R se observa el aumento de la resistencia desde el orden de los k Ω hasta los M Ω cuando disminuye la humedad relativa.

Tabla 4.2: Valores de los componentes eléctricos relacionados al sistema OG-H₂O.

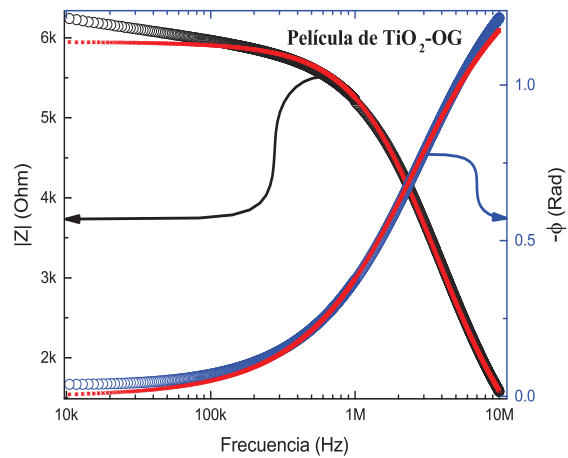
HR [%]	Z _{CPE}		R [Ω]
	Q [10 ⁻¹²]	α	
96.9	100.47	0.8765	2.0434k
93.9	143.50	0.8556	3.5082k
87.7	114.25	0.8609	10.647k
80.5	79.665	0.8765	26.553k
67.9	34.769	0.9196	124.47k
51.0	18.080	0.9551	932.85k
45.7	16.207	0.9636	1.9765M

Sensor basado en TiO₂-OG

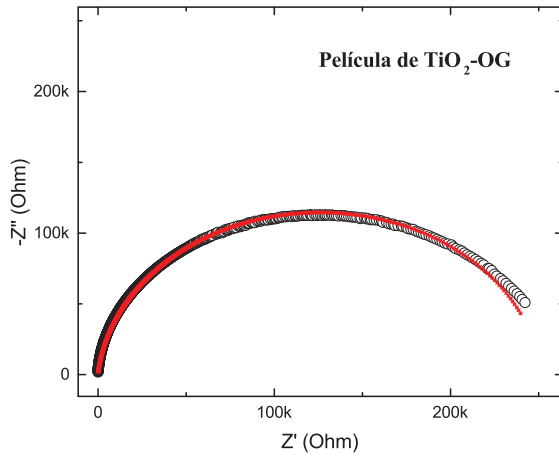
En los diagramas de Nyquist y Bode para el sensor de humedad basado en TiO₂-OG, figura 4.23, se observa la superposición de las curvas de impedancia experimentales y teóricas para el 97.1 %, 60.8 % y 45.3 % de HR. Para el resto de humedades relativas las gráficas se encuentran en el apéndice A.3. Esta superposición muestra un buen ajuste de los espectros con el circuito de la figura 4.18. Pero a humedades relativas menores al 87.8 % las curvas experimentales y teóricas, para $-\phi$ en el diagrama de Bode, a altas frecuencias no se superponen. Sin embargo en el diagrama de Nyquist al 45.3 % de HR el sensor de TiO₂-OG tiene un arco de circunferencia mejor definido que los anteriores sensores de humedad.



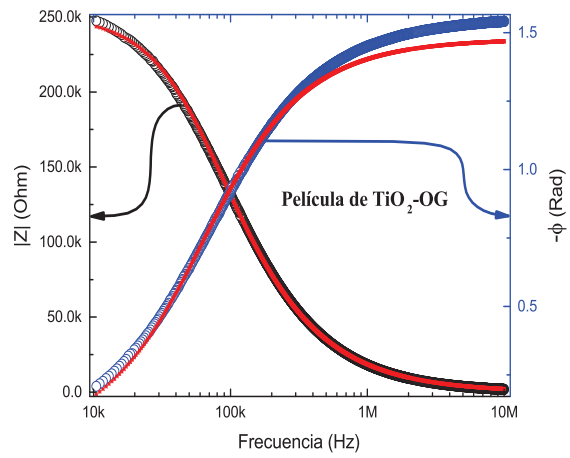
(a) Diagrama de Nyquist a HR=97.1 % y T=22.6 °C



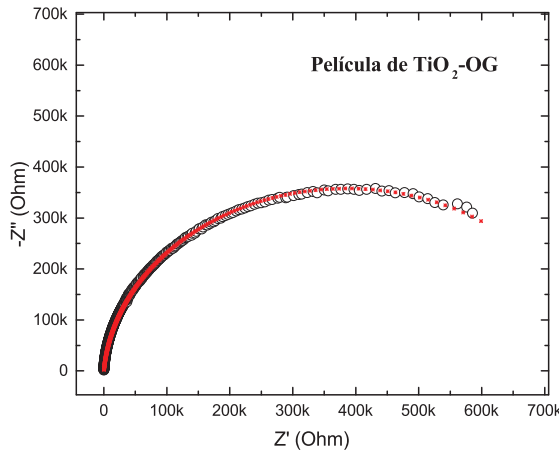
(b) Diagrama de Bode a HR=97.1 % y T=22.6 °C



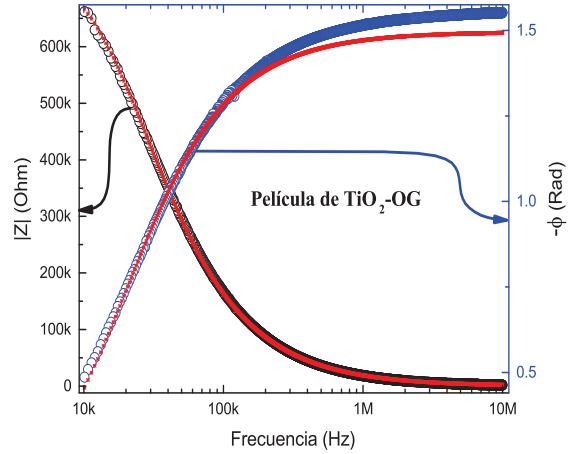
(c) Diagrama de Nyquist a HR=60.8 % y T=22.5 °C



(d) Diagrama de Bode a HR=60.8 % y T=22.5 °C



(e) Diagrama de Nyquist a HR=45.3 % y T=22.4 °C



(f) Diagrama de Bode a HR=45.3 % y T=22.4 °C

Figura 4.23: Espectros de impedancia experimentales (o o o o) y teóricos (* * * *) del sensor de humedad basado en TiO₂-OG

Tabla 4.3: Valores de los componentes eléctricos relacionados al sistema TiO₂-OG-H₂O.

HR [%]	Z _{CPE}		R [Ω]
	Q [10 ⁻¹²]	α	
97.1	39.783	0.9193	5.9507k
94.0	36.563	0.9219	9.6790k
87.8	32.252	0.9232	25.172k
81.4	29.465	0.9263	46.465k
60.8	21.694	0.9400	251.83k
50.8	18.846	0.9478	492.76k
45.3	17.758	0.9520	771.86k

Los valores de α del Z_{CPE} en la tabla 4.3 tienden a uno, por lo tanto, este elemento eléctrico puede aproximarse a un condensador de capacitancia $C=Q$ medido en faradios que disminuye con la humedad relativa. Por último, los valores de R están en el orden de los $k\Omega$ desde $5.95 k\Omega$ a 97.1% de HR hasta $771.86 k\Omega$ a 45.3% de HR.

Considerando el comportamiento y los valores del Z_{CPE} y R de las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 se observa que:

1. Las películas de TiO_2 y TiO_2 -OG exhibe un efecto capacitivo dominante en todo el rango de humedades, a diferencia de la película de OG que muestra un efecto capacitivo y resistivo a altas humedades.
2. La película de OG tiene la mayor capacitancia promedio seguida de las películas de TiO_2 -OG y TiO_2 , a bajas y altas humedades.
3. La resistencia promedio más pequeña corresponde a la película de OG seguido de las películas de TiO_2 -OG y TiO_2 , a altas humedades. Pero, a bajas humedades, la resistencia promedio más pequeña pertenece a la película de TiO_2 -OG seguido de las películas de OG y TiO_2 .

4.4. Discusión de Resultados

En esta sección se utilizaron los espectros de impedancia de los diferentes sensores de humedad para relacionar la humedad relativa HR con la admitancia real Y' (conductancia) a una determinada frecuencia, y evaluar su desempeño a través del rango de medida. Luego, se planteara un modelo de transporte de carga para encontrar la conductividad en función de la frecuencia y compararlo cualitativamente con la conductividad de los distintos sensores de humedad.

4.4.1. Evaluación del Desempeño de los Sensores

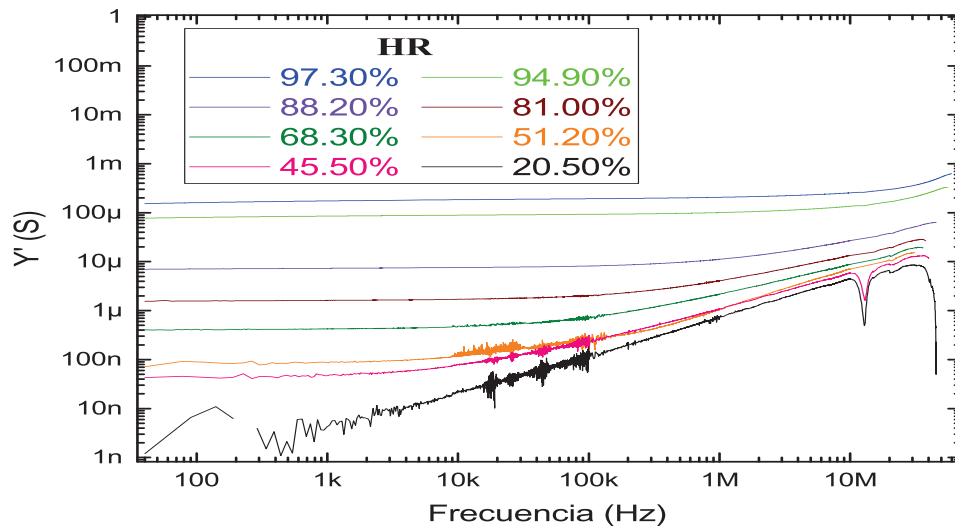
Además de los resultados anteriores también se puede encontrar la conductividad en función de la frecuencia a diferentes humedades relativas, a partir de los espectros de impedancia y las dimensiones de cada película. A causa de la técnica de deposición, "drop casting", no fue posible encontrar las dimensiones de las diferentes películas y los valores de conductividad eléctrica. Pero, de acuerdo con la ecuación 4.2, la conductividad es la conductancia multiplicado por una constante,

$\frac{l}{A}$, entonces es posible obtener las gráficas del comportamiento de σ a través de la conductancia, $Y'=\text{Re}[Z^{-1}]$.

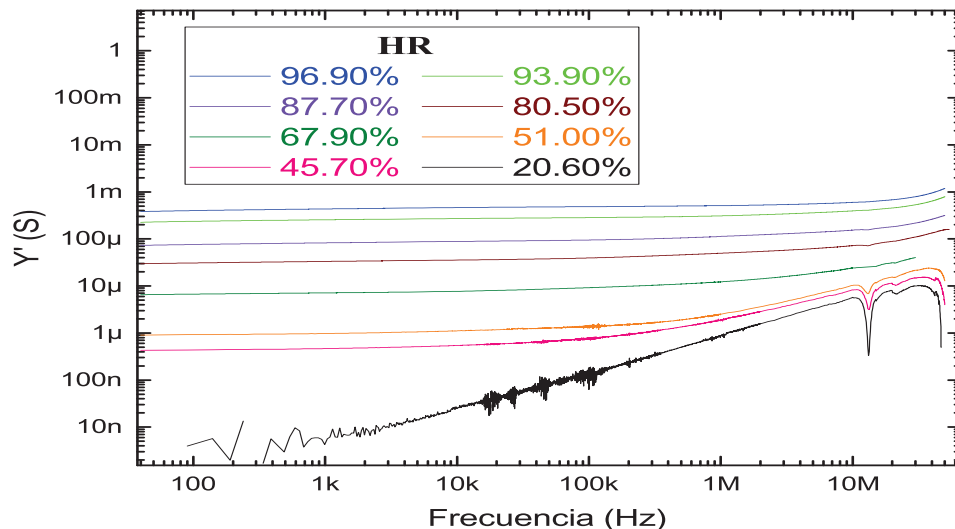
$$\sigma = \frac{l}{A} \cdot Y' \quad (4.2)$$

Donde l es la longitud de la película y A su área transversal.

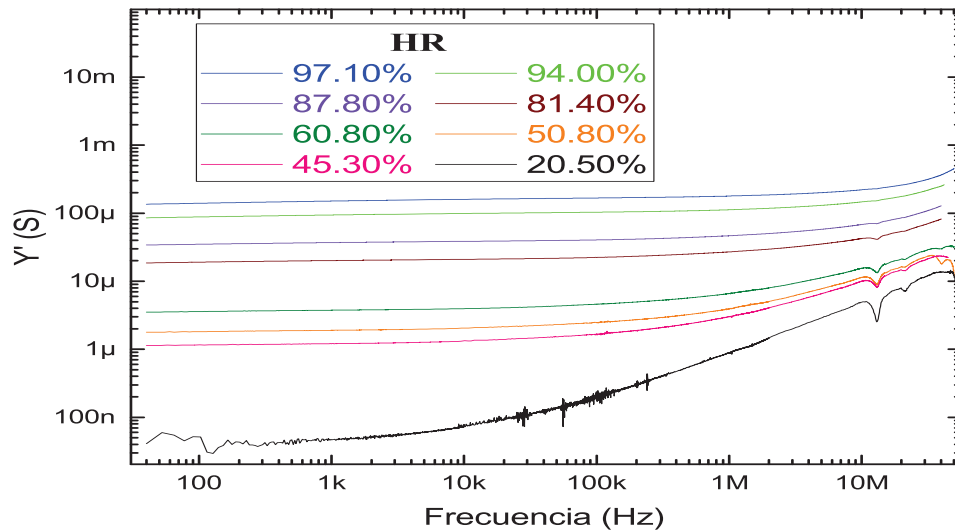
El comportamiento de la conductancia en las películas de TiO_2 , OG y $\text{TiO}_2\text{-OG}$ consiste de una región plana y otra con una pendiente muy pronunciada, es decir, la conductancia de las películas tiende a ser una constante en un intervalo de frecuencias y luego crecer con la frecuencia. En las tres películas cuando la humedad relativa decrece el intervalo de frecuencia, donde Y' es constante, disminuye hasta desaparecer como se observa en las figuras 4.24a, 4.24b y 4.24c al 20 % de HR. Los picos son defectos provocados por el equipo a altas frecuencias y bajas humedades.



(a) Película de TiO_2



(b) Película de OG



(c) Película de $\text{TiO}_2\text{-OG}$

Figura 4.24: Comportamiento de la conductancia en función de la frecuencia a diferentes ambientes húmedos

Para las regiones planas de la conductancia, es decir, cuando Y' es semejante a una constante, se calculó el valor de la pendiente. Estos valores son de 0.02, 0.03 y 0.02 para los sensores de TiO_2 , OG y $\text{TiO}_2\text{-OG}$. Al ser las pendientes cercanas a cero se encontró evidencia de una conductancia quasi-dc en la región de los kHz.

Las regiones planas de Y' indican el rango de frecuencias de operación del sensor de humedad. Entonces, para analizar la dependencia de la conductancia en función de la humedad relativa se fija una frecuencia común dentro de las regiones planas de Y' y se realiza la gráfica de Y' vs HR a esa frecuencia común en escala semi-logarítmica.

En este caso se considera la frecuencia en común igual a 10 kHz para los tres tipos de sensores. Al graficar Y' vs HR en escala semi-logarítmica, figura 4.25, se observa que la conductancia aumenta con la humedad relativa para los tres tipos de sensores. De acuerdo con las gráficas de Y' vs HR la conductancia cambia en 4 órdenes de magnitud, desde el 20 % hasta el 97 % de HR.

Para el sensor de humedad basado en TiO_2 se observa que Y' tiene una tendencia creciente con la humedad relativa, figura 4.25 (línea de color negro). En el sensor de humedad basado en OG existe una tendencia lineal con la humedad relativa, característica muy útil en un sensor, figura 4.25 (línea de color verde). Por último, para el sensor de humedad basado en $\text{TiO}_2\text{-OG}$ hay una dependencia lineal de Y' con HR desde el 20.50 % hasta el 60.80 % de HR, figura 4.25 (línea de color azul), y sobre el 60.80 % de HR se observa una ligera desviación de la pendiente.

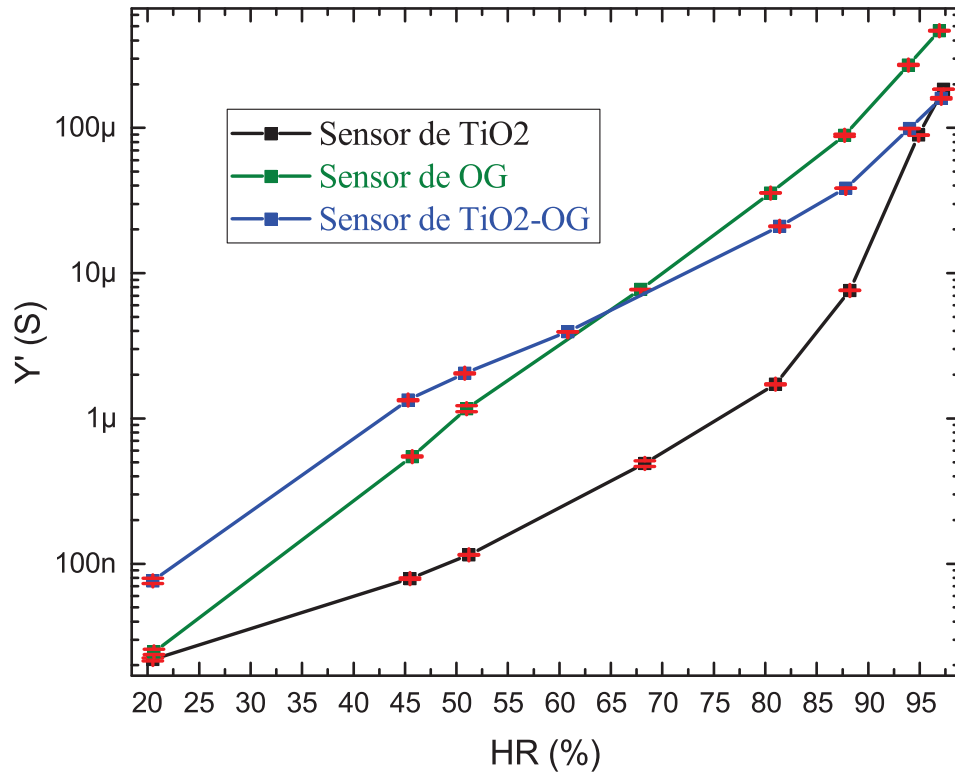


Figura 4.25: Respuesta de la conductancia Y' del sensor de humedad de TiO_2 ante la variación de HR. Datos experimentales (■) y barras de error (I)

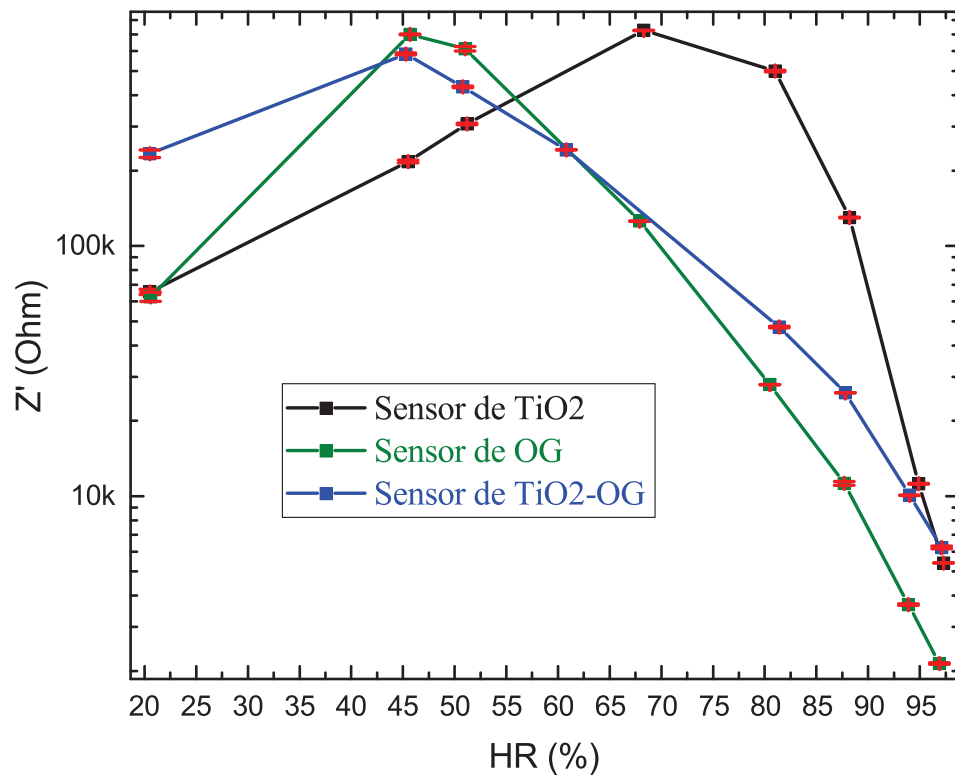


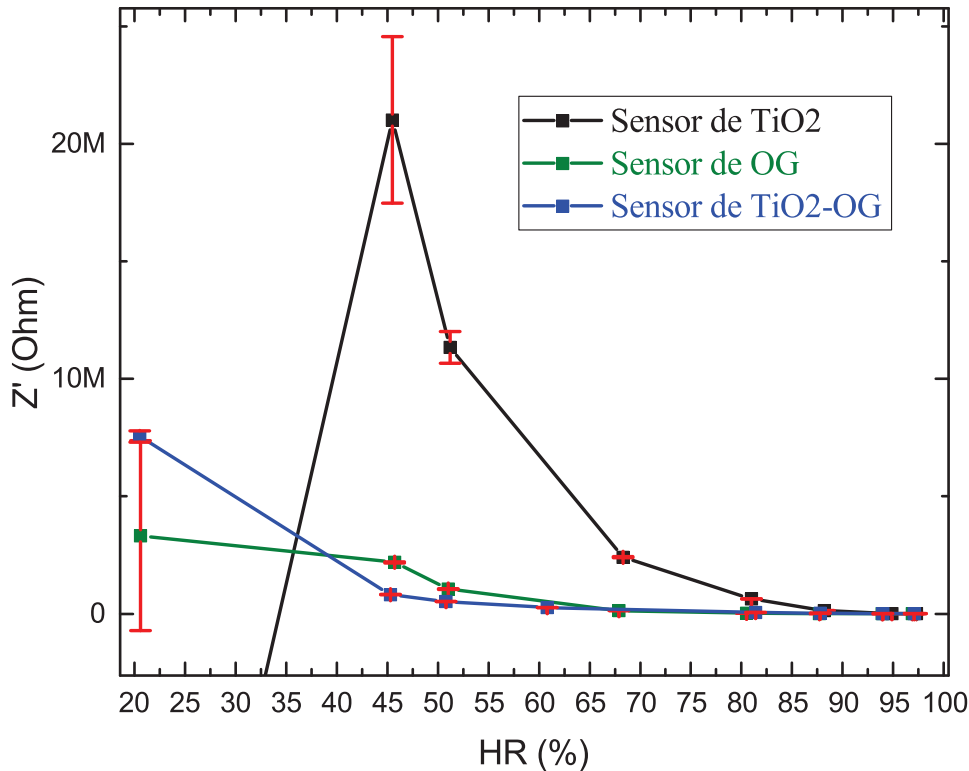
Figura 4.26: Respuesta de la resistencia Z' de los tres sensores de humedad ante la variación de HR. Datos experimentales (■) y barras de error (I)

Al comparar las gráficas de Y' vs HR de los tres sensores de humedad, se observa que el sensor basado en OG tiene una mejor respuesta ante el cambio de la humedad comparado con el sensor basado en TiO_2 -OG, ya que la pendiente de Y' vs HR del sensor de OG, es $8.91 \mu S / \%$, mayor que la pendiente del sensor de TiO_2 -OG, $3.06 \mu S / \%$

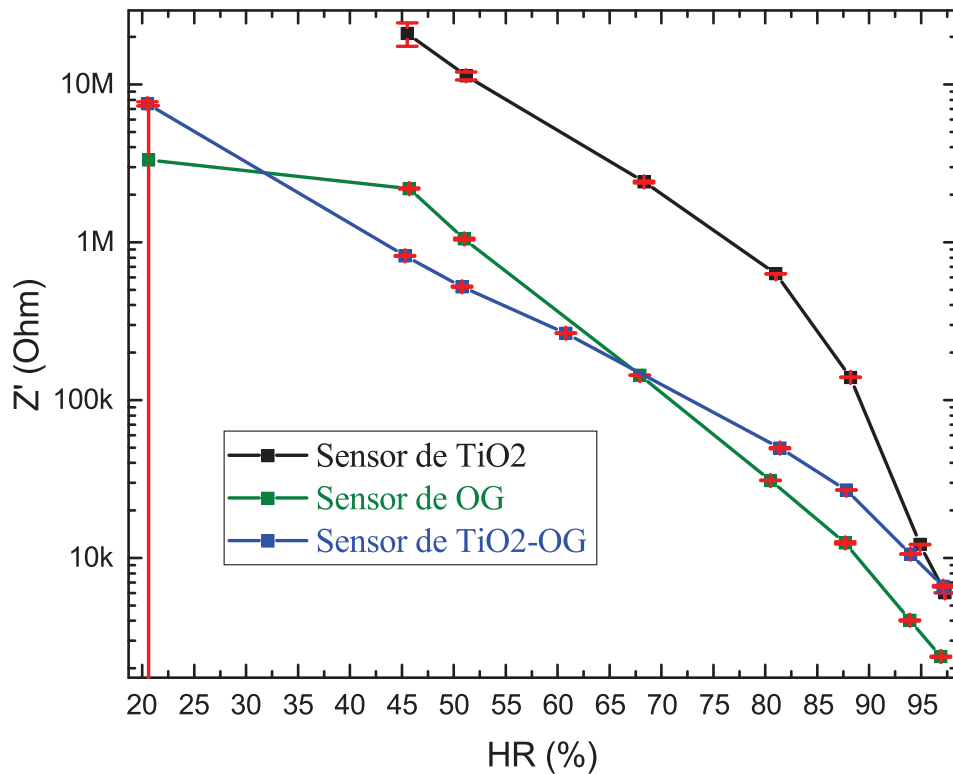
Para determinar el rango de medida de los sensores de humedad, se busca el rango de humedades dónde Z' crezca cuando la humedad relativa decrece, considerando barras de error pequeñas.

Entonces, en la figura 4.26 se observan barras de error pequeñas en todo el rango de humedades pero la tendencia que se espera de Z' se cumple únicamente en determinados intervalos. Estos intervalos representan el rango de medida de los sensores de humedad a 10 kHz y sus valores van del 68.3 % al 97.3 %, del 45.7 % al 96.9 % y del 45.3 % al 97.1 % de HR para los sensores basados en TiO_2 , OG y TiO_2 -OG respectivamente.

Estos rangos de medida se pueden aumentar cuando se disminuye la frecuencia de operación, pero las barras de error tienden a crecer. Buscando la frecuencia óptima de operación, donde se tenga un amplio rango de medida con barras de error pequeñas, se obtiene la figura 4.27a. Para apreciar de mejor manera la tendencia de Z' vs HR se grafica la figura anterior en escala semi-logarítmica, figura 4.27b.



(a) Z' vs HR



(b) Z' vs HR en escala semi-logarítmica

Figura 4.27: Respuesta de la resistencia Z' de los tres sensores de humedad ante la variación de HR, a una frecuencia óptima de operación. Datos experimentales (■) y barras de error (I)

Para el sensor de humedad basado en TiO_2 , a una frecuencia de 189 Hz, se observa que Z' tiene una tendencia creciente cuando la humedad relativa disminuye, figura 4.27b (línea de color negro). Considerando la figura 4.27a (línea de color negro) al 20.5 % de HR, el punto de $Z'(20.5\%)$ está fuera de la gráfica y no cumple con la tendencia de Z' . Entonces, eliminando el punto $Z'(20.5\%)$ y aquellos con barras de error grandes, se obtiene que el rango de medida del sensor de TiO_2 está entre el 97.1 % y 51.2 % de HR.

En el sensor de humedad basado en OG, a una frecuencia de 339.7 Hz, existe una tendencia lineal decreciente desde el 45.7 % hasta el 87.7 % de HR, figura 4.27b (línea de color verde). A partir de la figura 4.27a (línea de color verde) se observa que el punto $Z'(20\%)$ tiene una barra de error grande y se aleja de tendencia creciente exponencial; por lo tanto, el rango de medida del sensor de OG está entre 96.9 % y 45.7 % de HR.

Para el sensor de humedad basado en $\text{TiO}_2\text{-OG}$, a una frecuencia de 1.024 kHz, hay una dependencia lineal decreciente desde el 45.3 % hasta el 87.8 % de HR, figura 4.27b (línea de color azul). Todos los puntos de Z' cumplen con la tendencia espe-

rada y sus barras de error son pequeñas, 4.27a (línea de color azul). Es decir, este sensor de humedad tiene un rango de medida desde el 20.50 % hasta el 97.1 % de HR.

Al comparar el rango de medida de los tres tipos de sensores de humedad, se encuentra que el sensor basado en $\text{TiO}_2\text{-OG}$ tiene un rango de medida más amplio con pequeñas barras de error, es decir, este sensor tiene un mejor desempeño respecto a los sensores basados en TiO_2 u OG.

4.4.2. Interpretación de los Resultados Versus un Modelo de Transporte de Carga

Sobre el material higroscópico de los sensores de humedad se tiene una capa de OH y sobre esta una capa de agua. En esta última capa se produce la acumulación de carga en ciertas regiones, y el transporte de los protones a través del Mecanismo de Grotthuss o difusión de iones H_3O^+ en la capa de agua. La acumulación y transporte de carga en una pequeña región de esta última capa son representados por un condensador y una resistencia en paralelo.

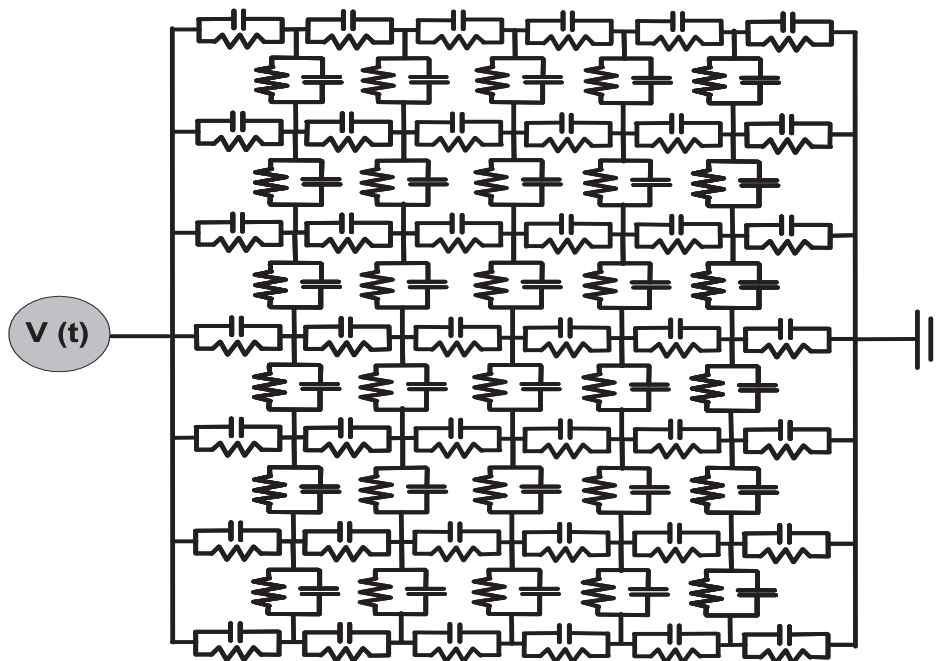
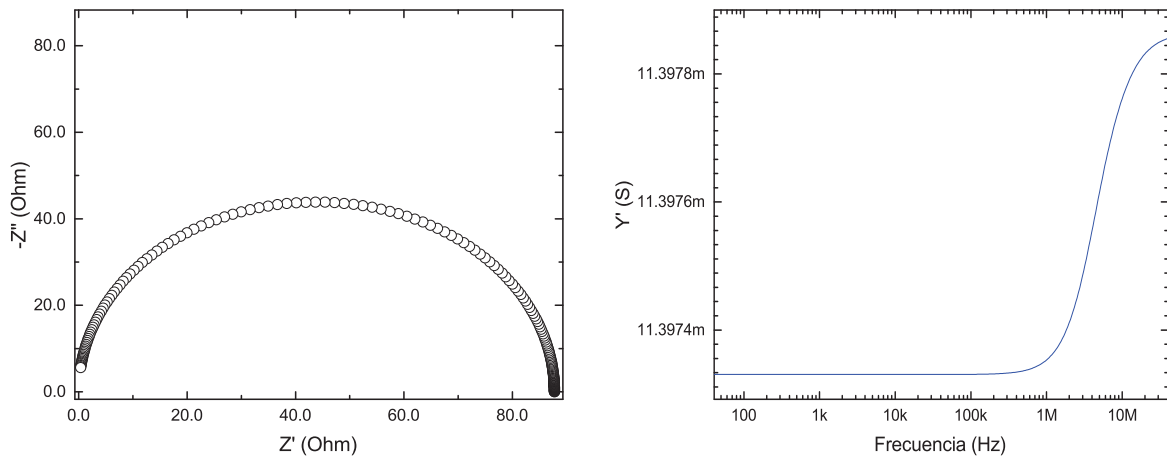


Figura 4.28: Red cuadrada de 6 por 6 formada por resistencias y condensadores en paralelo que representan la capa de agua

Entonces, la capa de agua es modelada como una red cuadrada con resistencias y condensadores en paralelo en cada lado del cuadrado, figura 4.28. En este modelo

los valores de las resistencias y capacitancias de los elementos de la red no deben ser iguales para evitar que las corrientes verticales sean cero.

Los espectros de impedancia de esta red fueron adquiridos mediante la elaboración de un programa en “Mathematica”, apéndice B, donde se aplicó la reducción de esquemas de Frank y Lobb [35] para encontrar la impedancia equivalente de la red. Considerando una red de 20 por 20, es decir, 1600 elementos eléctricos, donde los valores de las resistencias y capacitancias son de $10\ \Omega$ y $2.5\ \text{nF}$ respectivamente con una variación del 1%, se obtiene el diagrama de Nyquist, figura 4.29a, y el comportamiento de la conductancia, figura 4.29b.



(a) Diagrama de Nyquist de la red (b) Conductancia en función de la frecuencia

Figura 4.29: Espectros de impedancia de una red de 20 por 20

En el diagrama de Nyquist de la red, figura 4.29a, se observa que la curva de impedancia corresponde a un solo arco de circunferencia de similar forma que en los arcos de impedancia experimentales de las tres películas. En cambio, en la gráfica de la conductancia, figura 4.29b, su comportamiento es constante hasta una frecuencia umbral de igual forma que en la conductancia experimental, figura 4.24. Entonces la impedancia del modelo planteado tiene un comportamiento similar a la impedancia experimental de las tres películas.

Capítulo 5

Conclusiones y Recomendaciones

Se elaboraron películas de TiO_2 , OG y TiO_2 -OG mediante la técnica de “drop casting”, siendo la rugosidad del TiO_2 significativamente mayor.

Utilizando estas películas se fabricaron dispositivos que permiten medir la humedad relativa, de los cuales el dispositivo con TiO_2 -OG presenta un mayor rango de medida desde, el 20 % hasta el 97 % de HR. Mientras que el rango de medida de los otros sensores está desde el 45 % hasta el 97 % de HR.

El logaritmo de la conductancia eléctrica de las película de TiO_2 -OG y OG muestran un tendencia lineal creciente con la humedad relativa con una ligera variación para altas humedades. Para el caso del TiO_2 la relación es no lineal creciente con la humedad.

El modelo físico-eléctrico para los tres sensores de humedad está formado por una resistencia y un CPE, donde la resistencia representa al transporte de carga en la capa de agua y el elemento de fase constante los efectos capacitivos-resistivos del sistema formado por el material higroscópico y la capa de agua. Para los tres sensores de humedad, la resistencia disminuye conforme aumenta la humedad relativa. Para los sensores de TiO_2 y TiO_2 -OG el CPE aumenta con la humedad relativa; mientras que para el OG no existe una tendencia marcada.

La cobertura del TiO_2 con OG incrementa el rango de detección del dispositivo, y presenta una relación exponencial entre la conductancia y la humedad relativa a frecuencias de trabajo de los kHz, lo cual hace factible su uso en la fabricación de sensores de humedad relativa.

Recomendaciones

Es necesario implementar un método de deposición que permita tener un mejor control del espesor de la película activa, para lograr medir y controlar su conductividad.

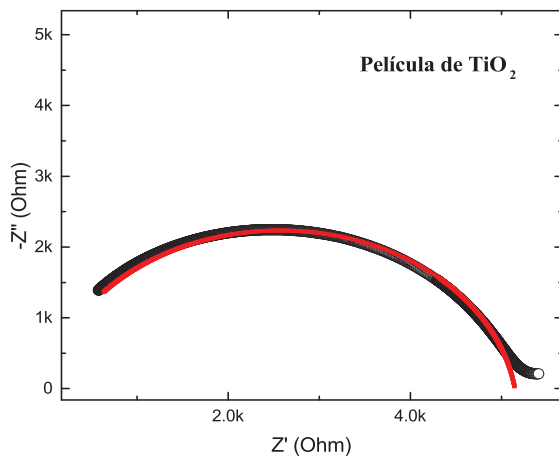
Es importante determinar el tiempo de respuesta, estabilidad a largo plazo, repetibilidad, reproducibilidad, variación con la temperatura, exactitud de medida, e histéresis de los dispositivos, con el objeto de llegar a construir un sensor prototipo.

Apéndice A

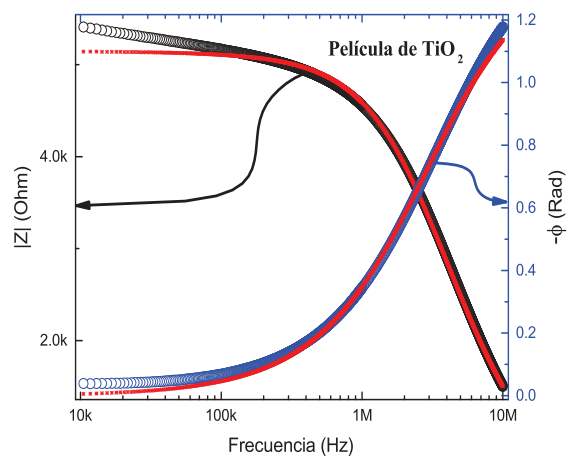
Espectros de impedancia experimentales y teóricos de los sensores de humedad

En las siguientes figuras se encuentran los espectros de impedancia experimentales (o o o) y teóricos (* * **) de los tres sensores de humedad.

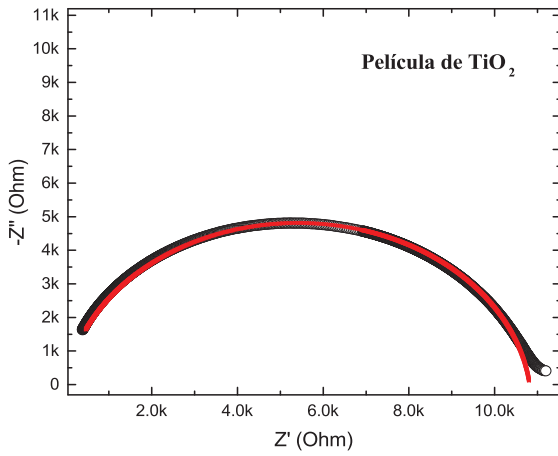
A.1. Sensor de humedad basado en TiO_2



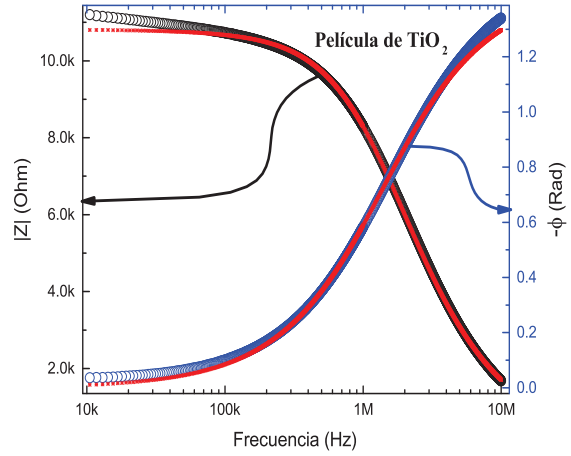
(a) Diagrama de Nyquist a HR=97.3 % y T=21.4 °C



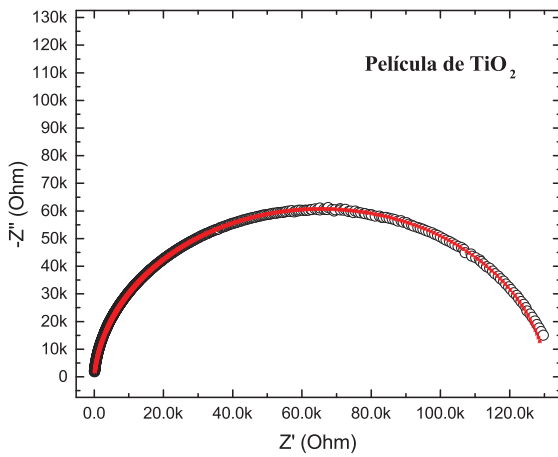
(b) Diagrama de Bode a HR=97.3 % y T=21.4 °C



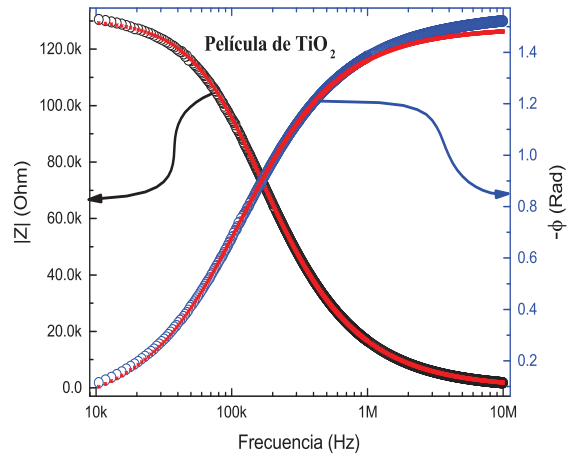
(c) Diagrama de Nyquist a HR=94.8 % y T=21.7 °C



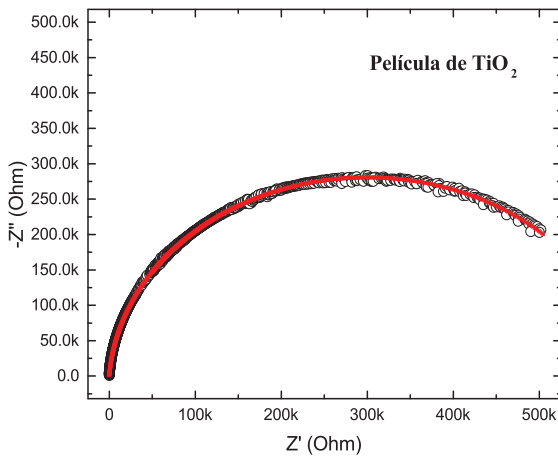
(d) Diagrama de Bode a HR=94.8 % y T=21.7 °C



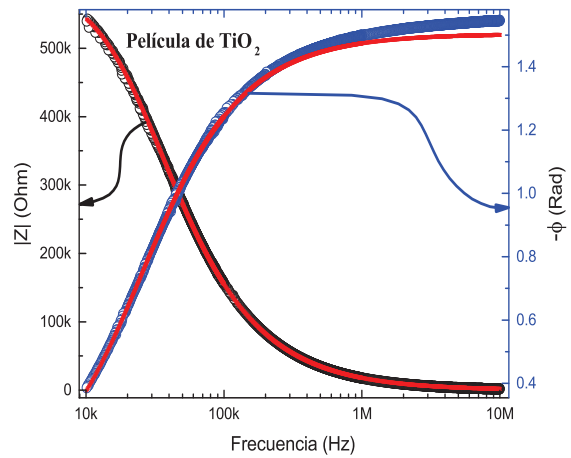
(e) Diagrama de Nyquist a HR=88.2 % y T=21.4 °C



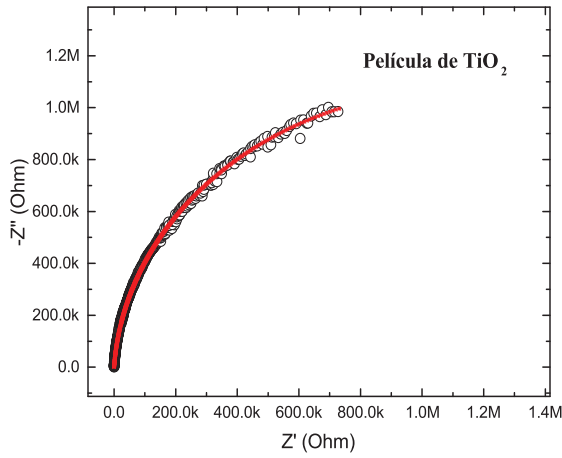
(f) Diagrama de Bode a HR=88.2 % y T=21.4 °C



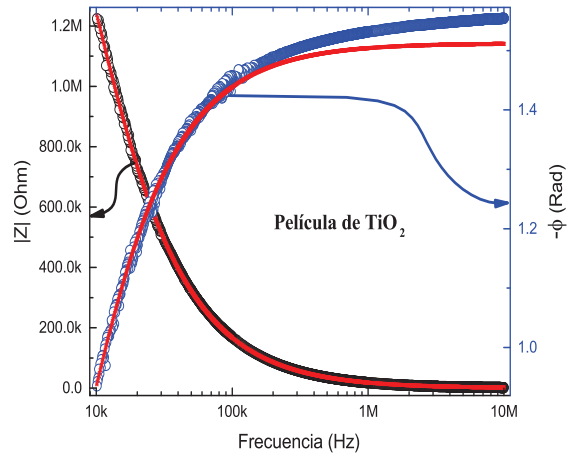
(g) Diagrama de Nyquist a HR=81.0 % y T=21.6 °C



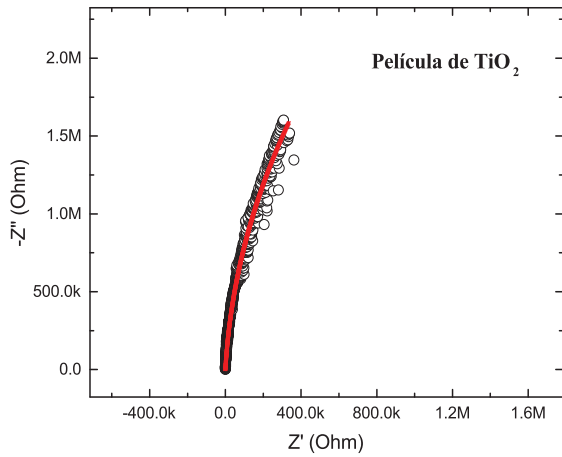
(h) Diagrama de Bode a HR=81.0 % y T=21.6 °C



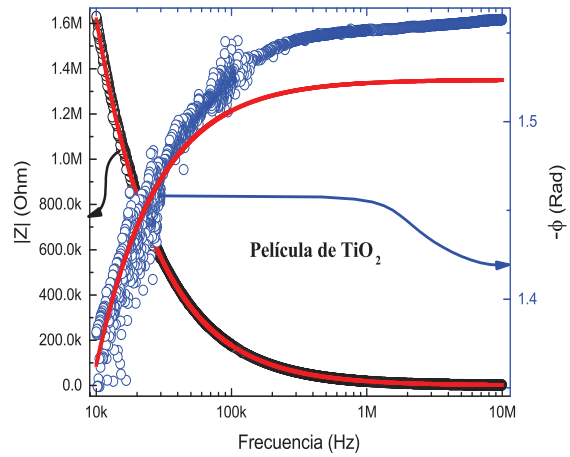
(i) Diagrama de Nyquist a HR=68.3% y T=21.5 °C



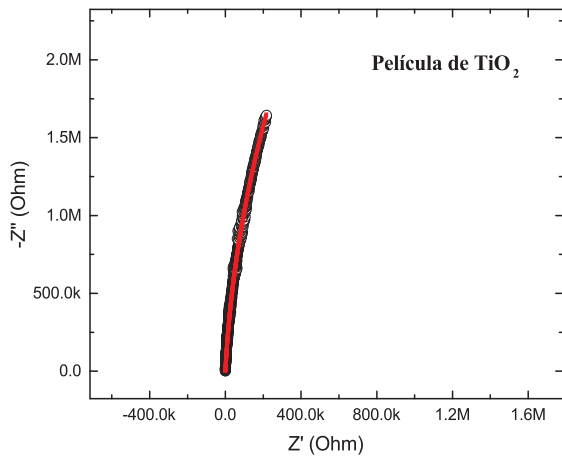
(j) Diagrama de Bode a HR=68.3% y T=21.5 °C



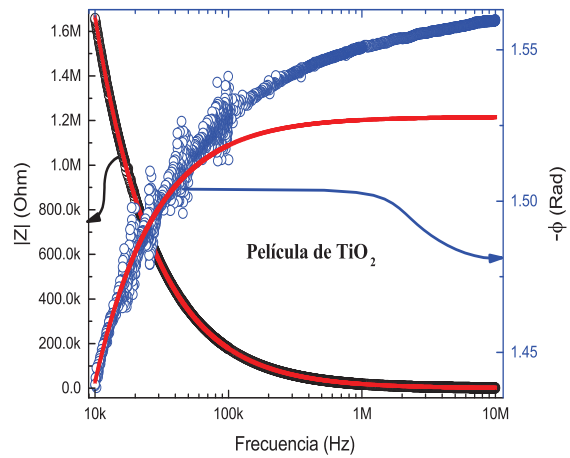
(k) Diagrama de Nyquist a HR=51.2% y T=21.6 °C



(l) Diagrama de Bode a HR=51.2% y T=21.6 °C

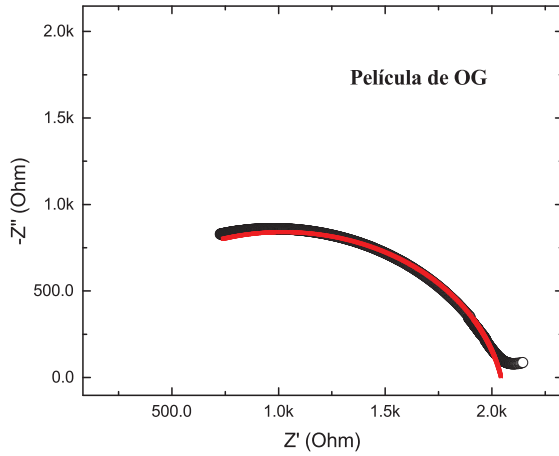


(m) Diagrama de Nyquist a HR=45.5% y T=20.4 °C

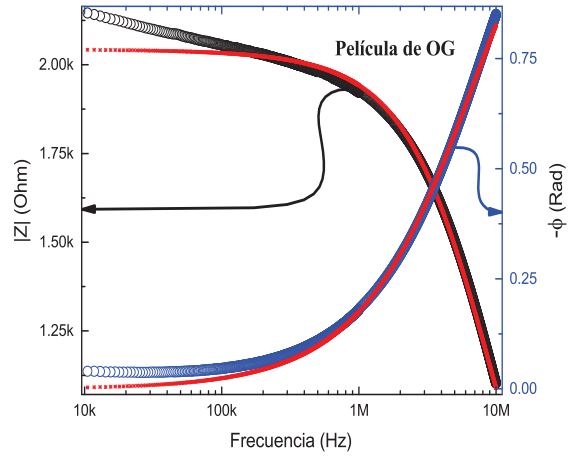


(n) Diagrama de Bode a HR=45.5% y T=20.4 °C

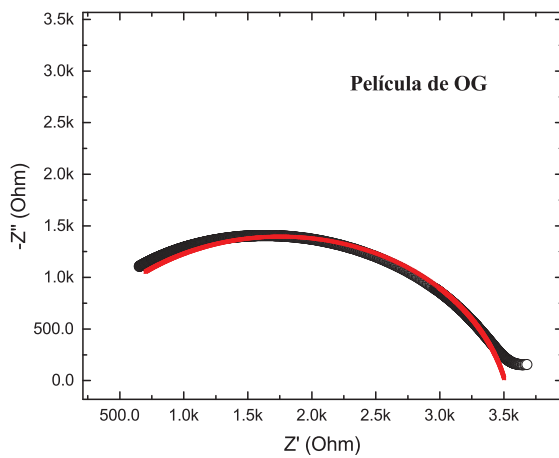
A.2. Sensor de humedad basado en OG



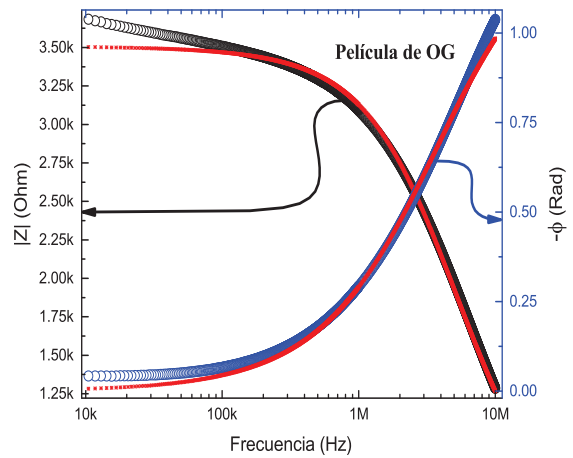
(a) Diagrama de Nyquist a HR=96.9 % y T=20.4 °C



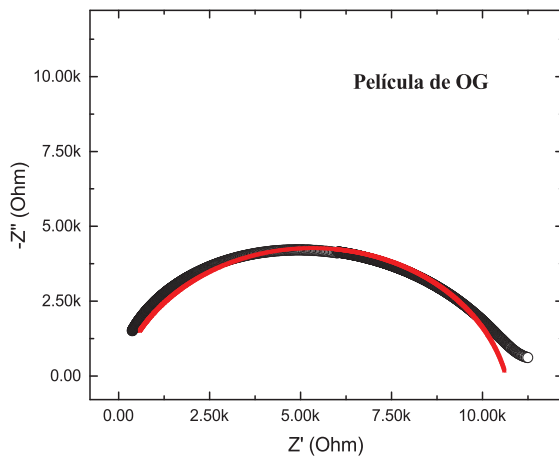
(b) Diagrama de Bode a HR=96.9 % y T=20.4 °C



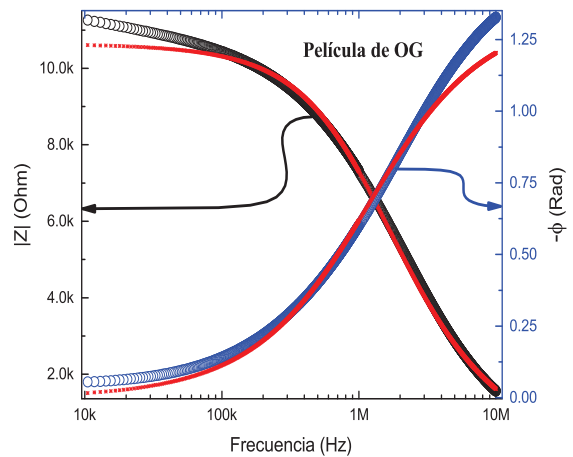
(c) Diagrama de Nyquist a HR=93.9 % y T=22.3 °C



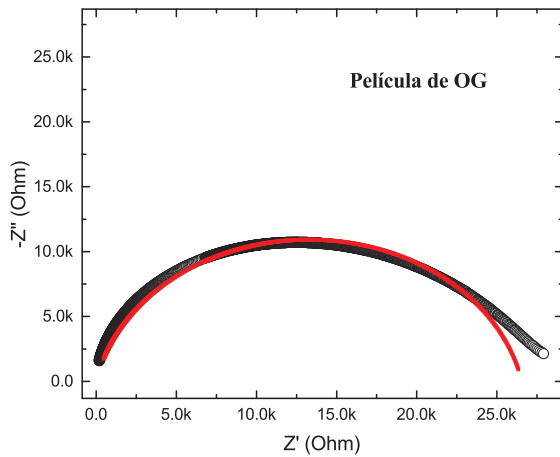
(d) Diagrama de Bode a HR=93.9 % y T=22.3 °C



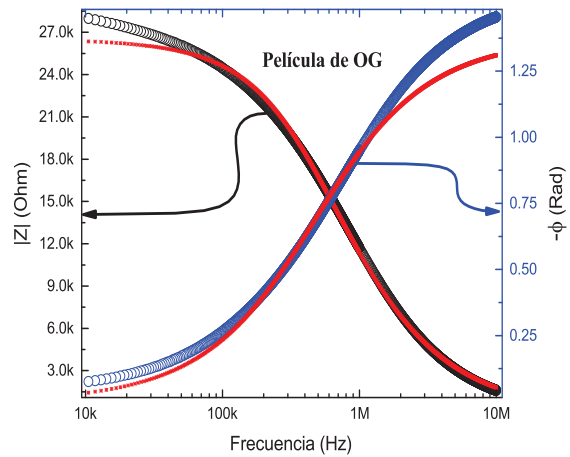
(e) Diagrama de Nyquist a HR=87.7 % y T=22.8 °C



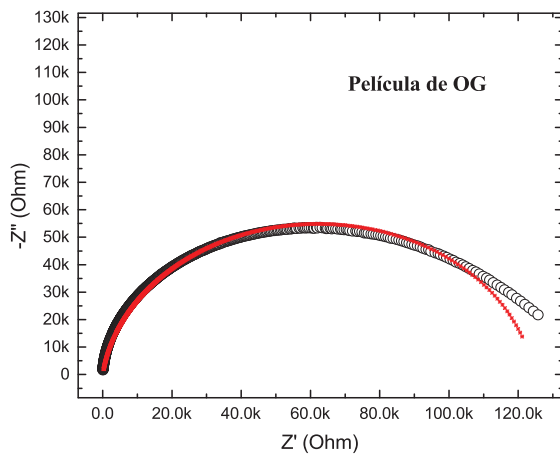
(f) Diagrama de Bode a HR=87.7 % y T=22.8 °C



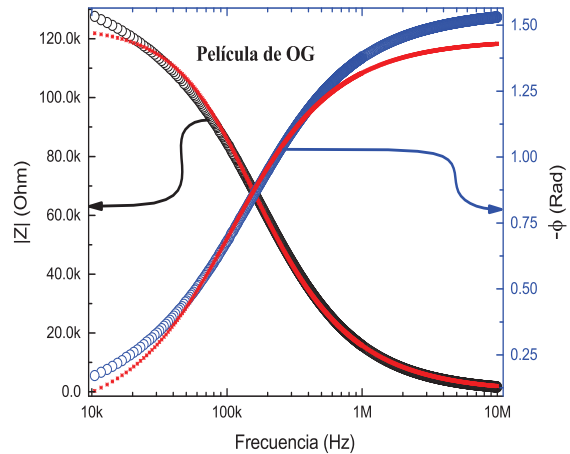
(g) Diagrama de Nyquist a HR=80.5 % y T=22.1 °C



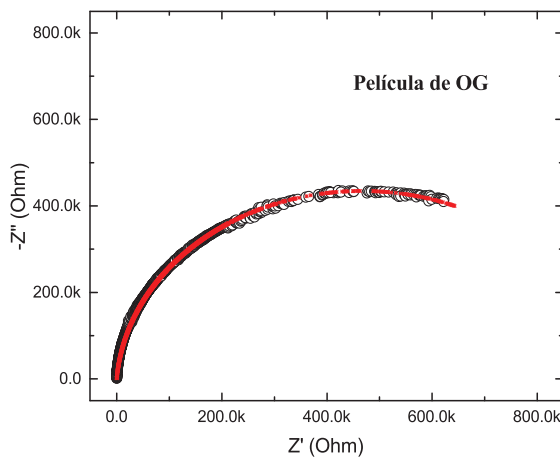
(h) Diagrama de Bode a HR=80.5 % y T=22.1 °C



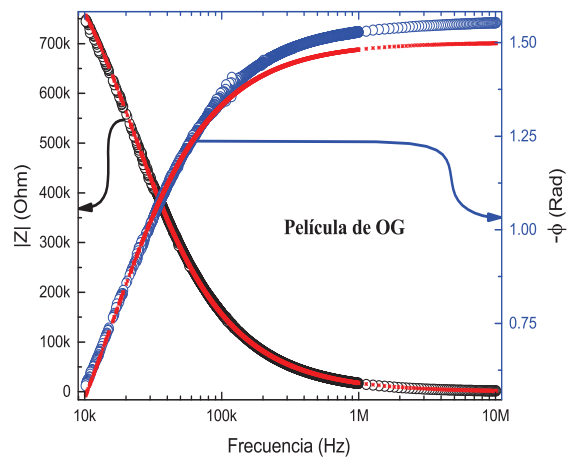
(i) Diagrama de Nyquist a HR=67.9 % y T=22.5 °C



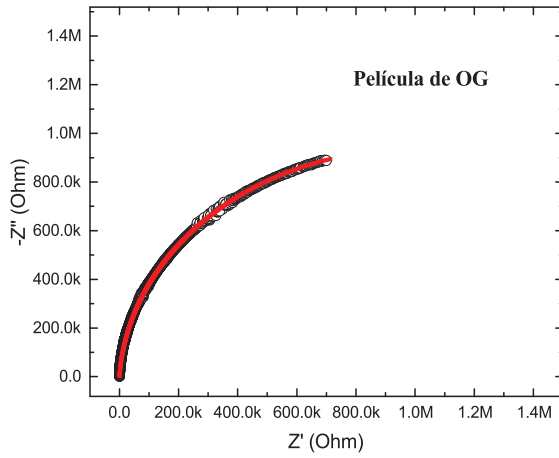
(j) Diagrama de Bode a HR=67.9 % y T=22.5 °C



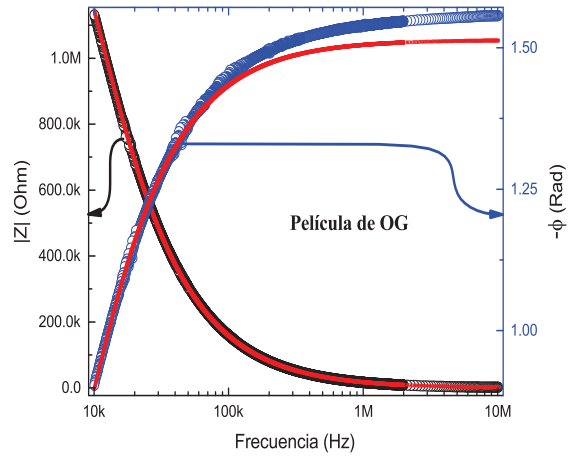
(k) Diagrama de Nyquist a HR=51.0 % y T=21.9 °C



(l) Diagrama de Bode a HR=51.0 % y T=21.9 °C

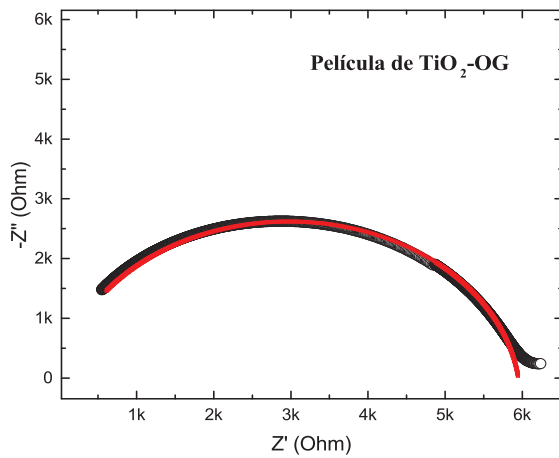


(m) Diagrama de Nyquist a HR=45.7% y T=21.2 °C

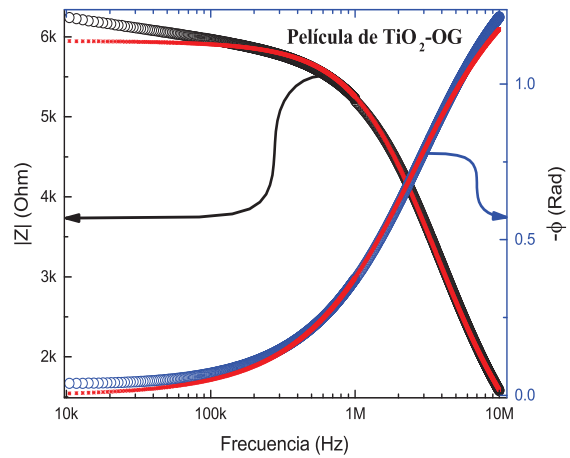


(n) Diagrama de Bode a HR=45.7% y T=21.2 °C

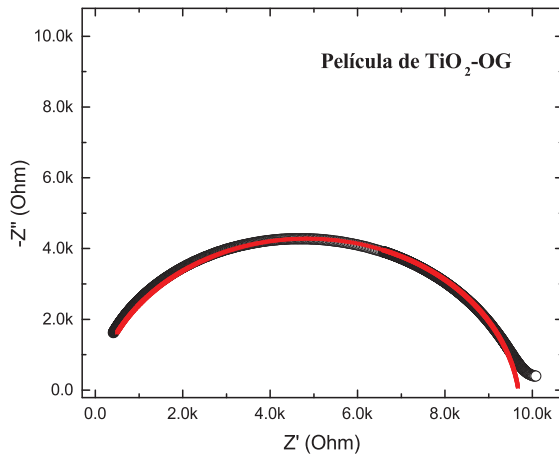
A.3. Sensor de humedad basado en TiO₂-OG



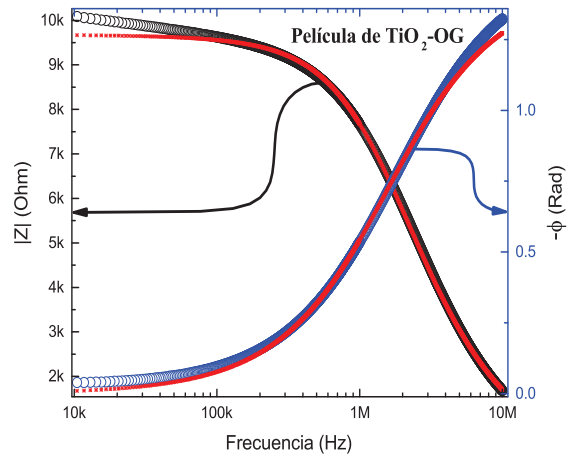
(a) Diagrama de Nyquist a HR=97.1% y T=22.6 °C



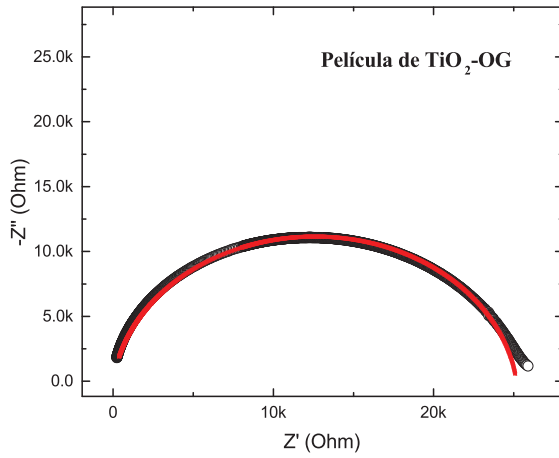
(b) Diagrama de Bode a HR=97.1% y T=22.6 °C



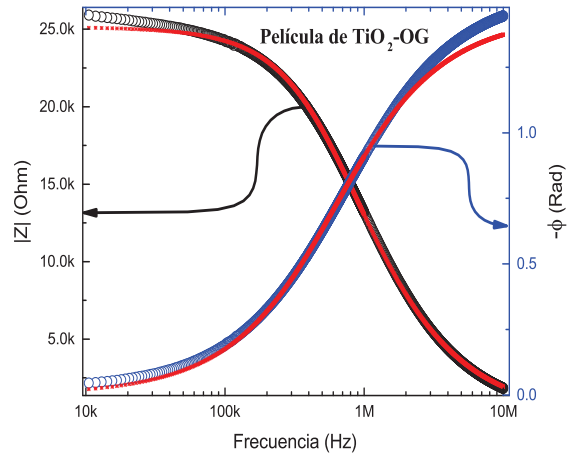
(c) Diagrama de Nyquist a HR=94.0% y T=23.6 °C



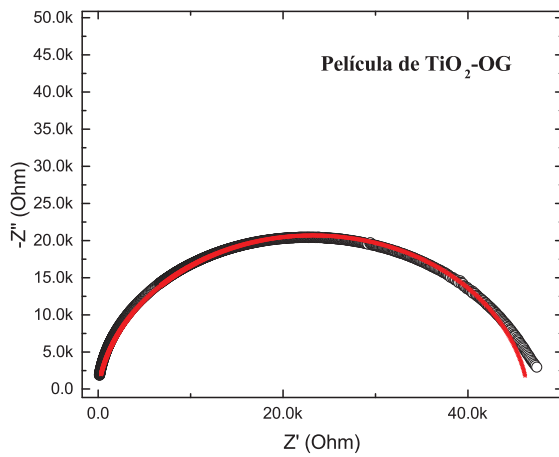
(d) Diagrama de Bode a HR=94.0% y T=23.6 °C



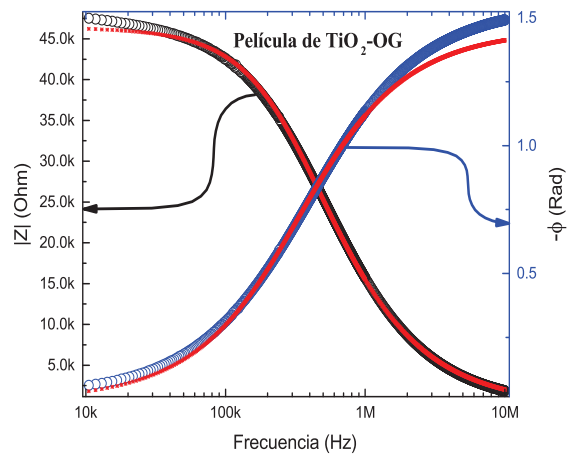
(e) Diagrama de Nyquist a HR=87.8 % y T=23.1 °C



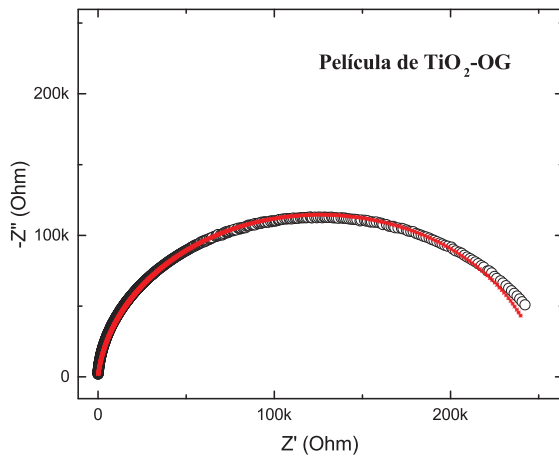
(f) Diagrama de Bode a HR=87.8 % y T=23.1 °C



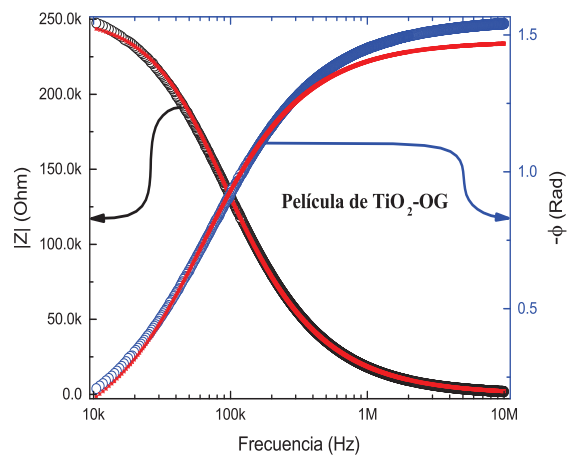
(g) Diagrama de Nyquist a HR=81.4 % y T=22.7 °C



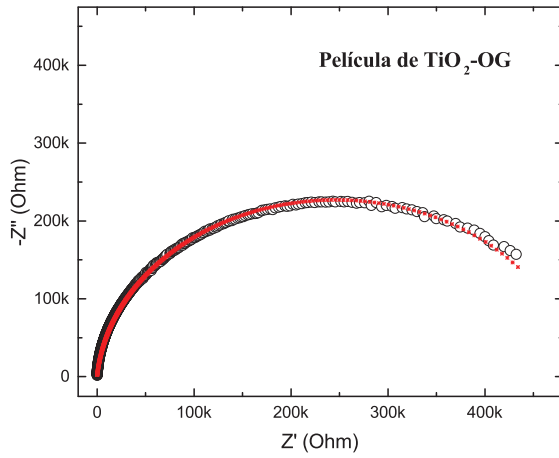
(h) Diagrama de Bode a HR=81.4 % y T=22.7 °C



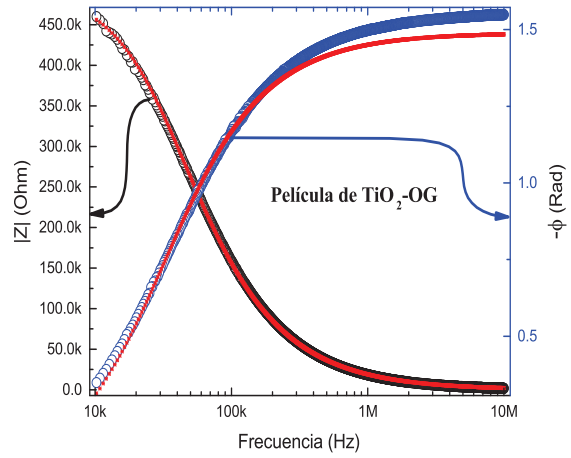
(i) Diagrama de Nyquist a HR=60.8 % y T=22.5 °C



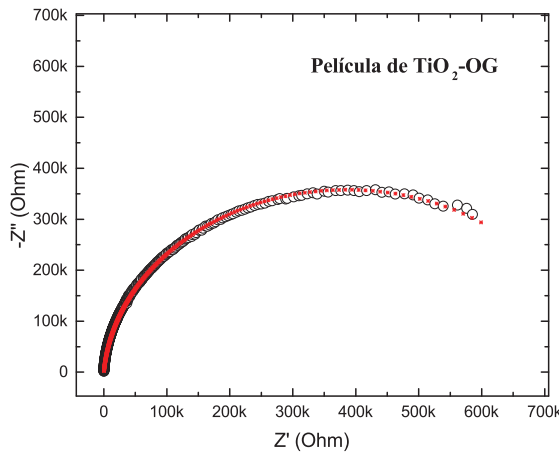
(j) Diagrama de Bode a HR=60.8 % y T=22.5 °C



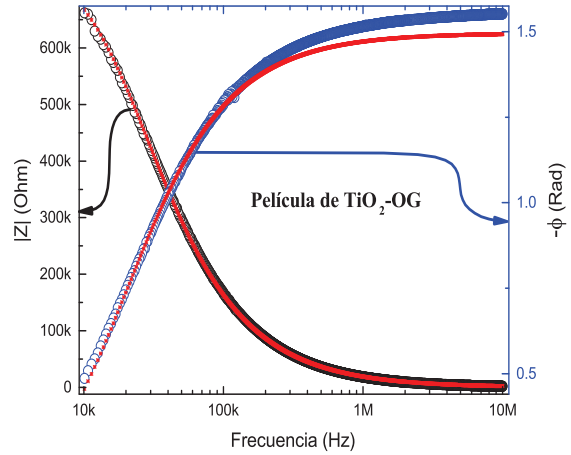
(k) Diagrama de Nyquist a HR=50.8 % y T=22.2 °C



(l) Diagrama de Bode a HR=50.8 % y T=22.2 °C



(m) Diagrama de Nyquist a HR=45.3 % y T=22.4 °C



(n) Diagrama de Bode a HR=45.3 % y T=22.4 °C

Apéndice B

Código implementado en Mathematica para el estudio de la impedancia de una red cuadrada de resistencias y condensadores

```
Remove[a, b, d, n, R, c, desv, i, j, k, z, zin, fil, col, Rtemp, f, frec, zequi, Imp]
n = 20; Tamaño de la red
R = 10; Resistencia
c = 2.5 × 109; Capacitancia
pts = 400; Número de puntos
desv = 0.01;
logspace(a_, b_, d_) := 10Range[a, b,  $\frac{b-a}{d-1}$ ]
frec = logspace[1, 8, pts];
Asignación de los valores de la resistencia y capacitancia
For [i = 1, i ≤ 2n + 1, i++, If [OddQ[i], For [j = 1, j ≤ n, j++, zini,j =

$$\frac{1}{(c + \text{RandomReal}[\{-\text{desv} * c, \text{desv} * c\}]) * 2 * \pi * f * i + \frac{1}{R + \text{RandomReal}[\{-\text{desv} * R, \text{desv} * R\}]}}]; z_{i,n+1} = 0,$$

For [j = 1, j ≤ n - 1, j++, zini,j =

$$\frac{1}{2fi\pi(c + \text{RandomReal}[\{-\text{desv} * c, \text{desv} * c\}]) + \frac{1}{R + \text{RandomReal}[\{-\text{desv} * R, \text{desv} * R\}]}}]; z_{i,n} = z_{i,0} = 0;$$

For [k = 1, k ≤ pts, k++, f = frec[[k]]; For [i = 1, i ≤ 2n + 1, i++, If [OddQ[i],
For [j = 1, j ≤ n, j++, zi,j = zini,j]; zi,n+1 = 0, For [j = 1, j ≤ n - 1, j++,
```

$$z_{i,j} = z_{in,i,j}; z_{i,n} = z_{i,0} = 0;$$

Reducción de la red a su impedancia equivalente.

For [col = 1, col ≤ n, col++, If [col = 1,

For [fil = 2, fil ≤ 2n, fil = fil + 2, Rtemp = z_{fil-1,col} + z_{fil,col-1}; j = col;

For [i = fil, i ≤ 2n, i++, If [EvenQ[i], z_{i,j} = $\frac{z_{i,j}z_{i+1,j}}{Rtemp+z_{i+1,j}+z_{i,j}}$; z_{i+1,j} =

$\frac{Rtempz_{i+1,j}}{Rtemp+z_{i+1,j}+z_{i,j}}$; Rtemp = $\frac{Rtempz_{i,j}}{Rtemp+z_{i+1,j}+z_{i,j}}$; j++, z_{i,j} =

$\frac{Rtempz_{i+1,j-1}+z_{i,j}z_{i+1,j-1}+Rtempz_{i,j}}{Rtemp}$; z_{i+1,j-1} = $\frac{Rtempz_{i+1,j-1}+z_{i,j}z_{i+1,j-1}+Rtempz_{i,j}}{z_{i,j}}$;

Rtemp = $\frac{Rtempz_{i+1,j-1}+z_{i,j}z_{i+1,j-1}+Rtempz_{i,j}}{z_{i+1,j-1}}$; z_{fil-1,col} = 0; z_{2n+1,j} =

Rtemp + z_{2n+1,j}, fin = 2(-col + n + 1); For [fil = 2, fil ≤ 2col - 2,

fil = fil + 2, Rtemp = z_{fil-1,col} + z_{fil,col-1}; j = col;

For [i = fil, i ≤ fin, i++, If [EvenQ[i], z_{i,j} = $\frac{z_{i,j}z_{i+1,j}}{Rtemp+z_{i+1,j}+z_{i,j}}$;

z_{i+1,j} = $\frac{Rtempz_{i+1,j}}{Rtemp+z_{i+1,j}+z_{i,j}}$; Rtemp = $\frac{Rtempz_{i,j}}{Rtemp+z_{i+1,j}+z_{i,j}}$; j++,

z_{i,j} = $\frac{Rtempz_{i+1,j-1}+z_{i,j}z_{i+1,j-1}+Rtempz_{i,j}}{Rtemp}$; z_{i+1,j-1} = $\frac{Rtempz_{i+1,j-1}+z_{i,j}z_{i+1,j-1}+Rtempz_{i,j}}{z_{i,j}}$;

Rtemp = $\frac{Rtempz_{i+1,j-1}+z_{i,j}z_{i+1,j-1}+Rtempz_{i,j}}{z_{i+1,j-1}}$; z_{fil-1,col} = z_{fil,col-1} = 0;

z_{2n-1,j} = Rtemp + z_{2n+1,j}; fin = fin + 2; For [fil = 2col, fil ≤ 2n, fil = fil + 2,

Rtemp = z_{fil-1,col} + z_{fil,col-1}; j = col; For [i = fil, i ≤ 2n, i++,

If [EvenQ[i], z_{i,j} = $\frac{z_{i,j}z_{i+1,j}}{Rtemp+z_{i+1,j}+z_{i,j}}$; z_{i+1,j} = $\frac{Rtempz_{i+1,j}}{Rtemp+z_{i+1,j}+z_{i,j}}$; Rtemp =

$\frac{Rtempz_{i,j}}{Rtemp+z_{i+1,j}+z_{i,j}}$; j++, z_{i,j} = $\frac{Rtempz_{i+1,j-1}+z_{i,j}z_{i+1,j-1}+Rtempz_{i,j}}{Rtemp}$;

z_{i+1,j-1} = $\frac{Rtempz_{i+1,j-1}+z_{i,j}z_{i+1,j-1}+Rtempz_{i,j}}{z_{i,j}}$; Rtemp =

$\frac{Rtempz_{i+1,j-1}+z_{i,j}z_{i+1,j-1}+Rtempz_{i,j}}{z_{i+1,j-1}}$; z_{fil-1,col} = z_{fil,col-1} = 0;

z_{2n+1,j} = Rtemp + z_{2n+1,j}; zequi = 0; For [i = 1, i ≤ n, i++, zequi =

zequi + z_{2n+1,i}; Imp(k) = zequi];

Elaboración de los espectro de impedancia de la red.

ListPlot[Table[{Re(Imp(i)), -Im(Imp(i))}, {i, 1, pts}]]

ListLogLogPlot [Table [{frec[[i]], $\frac{Re(Imp(i))}{Im(Imp(i))^2+Re(Imp(i))^2}$ } , {i, 1, pts}] ,

PlotRange → { {40, 4 10⁷ } , Automatic }

Bibliografía

- [1] Zhi Chen and Chi Lu. Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms. *Sensor Letters*, 3(4):274–295, 2005.
- [2] Hamid Farahani, Rahman Wagiran, and Mohd N izar Hamidon. *Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review*, volume 14. 2014.
- [3] Douglas C. Giancoli. *Physics :principles with applications*, volume 28. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., 7ma edition, 2016.
- [4] Jacob Fraden. *Handbook of modern sensors: Physics, designs, and applications*. Springer International Publishing, 5 edition, 2016.
- [5] Gustav Gautschi. *Piezoelectric Sensorics*. Springer Berlin Heidelberg, 1 edition, 2002.
- [6] Alexander V. Mamishev, Kishore Sundara-Rajan, Fumin Yang, Yanqing Du, and Markus Zahn. Interdigital sensors and transducers. *Proceedings of the IEEE*, 92(5):808–844, 2004.
- [7] T. Seiyama, N. Yamazoe, and H. Arai. Ceramic humidity sensors. *Sensors and Actuators*, 4(C):85–96, jan 1983.
- [8] Noam Agmon. The Grotthuss mechanism. *Chemical Physics Letters*, 244(5-6):456–462, 1995.
- [9] Ramon Pallàs-Areny and John G. Webster. *Sensors and Signal Conditioning*. John Wiley & Sons, 2nd editio edition, 2001.
- [10] Stefano Borini, Richard White, Di Wei, Michael Astley, Samiul Haque, Elisabetta Spigone, Nadine Harris, Jani Kivioja, and Tapani Ryhänen. Ultrafast graphene oxide humidity sensors. *ACS Nano*, 7(12):11166–11173, 2013.

- [11] L. G. Wade and Jr. *Organic Chemistry*. Prentice Hall, Nueva Jersey, 8th ed. edition, 2013.
- [12] Y Sakai, Y Sadaoka, and M Matsuguchi. Humidity sensors based on polymer thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 35(1):85–90, 1996.
- [13] Roland Wernecke and Jan Wernecke. *Industrial Moisture and Humidity Measurement: A Practical Guide*. 2013.
- [14] Narsimha Parvatikar, Shilpa Jain, Syed Khasim, M. Revansiddappa, S.V. Bhoraskar, and M.V.N. Ambika Prasad. Electrical and humidity sensing properties of polyaniline/WO₃ composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 114(2):599–603, 2006.
- [15] Y Bai, F D Angelis, J Bisquert, and P Wang. Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications. *Chem. Rev.*, pages 10131–10176, 2014.
- [16] R. Schaub, P. Thostrup, N. Lopez, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, and F. Besenbacher. Oxygen Vacancies as Active Sites for Water Dissociation on Rutile TiO₂(110). *Physical Review Letters*, 87(26):266104, 2001.
- [17] G. Garcia-Belmonte, V. Kytin, T. Dittlch, and J. Bisquert. Effect of humidity on the ac conductivity of nanoporous TiO₂. *Journal of Applied Physics*, 94(8):5261–5264, 2003.
- [18] K S Novoselov, D Jiang, F Schedin, T J Booth, V V Khotkevich, S V Morozov, and A K Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30):10451–10453, 2005.
- [19] Karthikeyan Krishnamoorthy, Murugan Veerapandian, Kyusik Yun, and S. J. Kim. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, 53:38–49, 2013.
- [20] G. N. Dash, Satya R. Pattanaik, and Sriyanka Behera. Graphene for electron devices: The panorama of a decade. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 2(5):77–104, 2014.
- [21] Yao Yao, Xiangdong Chen, Jinfeng Zhu, Baoqing Zeng, Zuquan Wu, and Xiaoyu Li. The effect of ambient humidity on the electrical properties of graphene oxide films. *Nanoscale research letters*, 7(1):363, 2012.

- [22] Bansil D. Malhotra, Saurabh Srivastava, and Shine Augustine. Biosensors for Food Toxin Detection: Carbon Nanotubes and Graphene. *MRS Proceedings*, 1725(September):mrsf14-1725-i05-02, 2015.
- [23] Nikhil V. Medhekar, Ashwin Ramasubramaniam, Rodney S. Ruoff, and Vivek B. Shenoy. Hydrogen bond networks in graphene oxide composite paper: Structure and mechanical properties. *ACS Nano*, 4(4):2300-2306, 2010.
- [24] R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva, and A. K. Geim. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes. *Science*, 335(6067):442-444, 2012.
- [25] E. Tegou, G. Pseiropoulos, M. K. Filippidou, and S. Chatzandroulis. Low-temperature thermal reduction of graphene oxide films in ambient atmosphere: Infra-red spectroscopic studies and gas sensing applications. *Microelectronic Engineering*, 159:146-150, 2016.
- [26] Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald. *Impedance Spectroscopy*. 2005.
- [27] Andrzej Lasia. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, volume 29. 2014.
- [28] Mark E. Orazem and Bernard Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, volume 48. 2008.
- [29] Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8):4806-4814, 2010.
- [30] Lewis Greenspan. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 81A(1):89, 1977.
- [31] Fatima Tuz Johra, Jee Wook Lee, and Woo Gwang Jung. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5):2883-2887, 2014.
- [32] Qi Lai, Shifu Zhu, Xueping Luo, Min Zou, and Shuanghua Huang. Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. *AIP Advances*, 2(3):3-8, 2012.

- [33] Dimitrios Konios, Minas M. Stylianakis, Emmanuel Stratakis, and Emmanuel Kymakis. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 430:108–112, 2014.
- [34] Sudesh, N Kumar, S Das, C Bernhard, and G D Varma. Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB₂. *Superconductor Science and Technology*, 26(9):095008, 2013.
- [35] R. F. Hamou, J. R. MacDonald, and E. Tuncer. Dispersive dielectric and conductive effects in 2D resistor-capacitor networks. *Journal of Physics Condensed Matter*, 21(2), 2009.