Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Maestría en Tecnologías en Materiales Avanzados

Tesis que para obtener grado de:
Maestra en Ciencias en Tecnologías en Materiales Avanzados

Recubrimientos de óxido de tungsteno por la técnica HFCVD para aplicaciones en textiles funcionales

Presenta:
Ing. Melody Campos Cortes

Asesores:
Dr. Gerardo Francisco Pérez Sánchez
Dr. Fernando Chávez Ramírez

Puebla, México **Noviembre 2021**

Dedicatoria y agradecimientos

Para y por el amor fati.

Agradezco al Dr. Gerardo por su guía y ayuda durante esta investigación, al Dr. Fernando por su invaluable genialidad y colaboración.

A los sinodales a la Dra. Carolina, la Dra. Tatiana, el Dr. Román y al Dr. Óscar por su optimismo y buenas sugerencias en el enriquecimiento de este trabajo.

A todos y cada uno de los centros de investigación que de buen agrado apoyaron en el uso de equipo para las caracterizaciones del material, especialmente a Nicolás Morales.

A todas las personas directa o indirectamente han contribuido al desarrollo de esta tesis.

Lista de Figuras

Figura 1. Clasificación y ejemplos de nanoestructuras. [33] *14*
Figura 2. Estructura química de la molécula de celulosa. [79] *18*
Figura 3. Estructura jerárquica de la celulósica. [85] *20*
Figura 4. Esquema de la constitución física de la fibra de algodón (a) Vista transversal, (b) Vista longitudinal. [87] *20*
Figura 5. (a) Un octaedro WO_6. (b) Estructura de WO_3 formada por una red de unidades octaédricas WO_6. [94] *22*
Figura 6. Patrones de inclinación y dominios de estabilidad de temperatura de los diferentes polimorfos del WO_3. [95] *22*
Figura 7. Colores típicos de algunos subóxidos del óxido de tungsteno. [97] *24*
Figura 8. Un diagrama de banda simple de WO_3. [94] *25*
Figura 9. Esquema del sistema HFCVD. *31*
Figura 10. Resistividad del filamento de tungsteno en función de la temperatura. *35*
Figura 11. Dependencia de la temperatura del testigo vs tiempo de depósito. *36*
Figura 12. Representación esquemática de la interacción de un haz de electrones con un material y el origen de las diferentes señales emitidas desde su volumen. [128] *38*
Figura 13.Esquema básico de un microscopio electrónico de barrido. [130] *38*
Figura 14. Esquema de componentes básicos del microscopio electrónico de transmisión (TEM) [129] .. *40*
Figura 15. Representación esquemática del proceso de difracción de rayos X. [135] *41*
Figura 16. (a) Diagrama de energía para procesos de dispersión Rayleigh y Raman (b) Molécula dispersando un haz de luz láser incidente. [136] *42*
Figura 17. Micrografía SEM de un hilo con recubrimiento de WO_3 colocado sobre un soporte de silicio. *43*
Figura 18. Diagrama esquemático de un FTIR. [129] *44*
Figura 19. (a) Vista superior del sistema FTIR. *45*
Figura 20. (a) reflectancia especular (superficies lisas), (b) reflectancia difusa (superficies rugosas) y (c) reflectancia difusa (polvos). [141] *46*
Figura 21. Esquema de interacción de la luz con una tela. [59] *46*
Figura 22. Trayectoria de la luz en la esfera integradora de un espectrofotómetro UV-Vis. [59] *48*
Figura 23. Espectro del eritema relativo E(λ), irradiación espectral solar estándar S(λ) y E(λ)•S(λ) en la región UV. [148] *51*
Figura 24. Micrografía SEM de un área de 200 μm^2. ..... *54*
Figura 25. (a) Recubrimiento de la muestra A1, tiempo de depósito de 0.5 min. (b) A2, tiempo de depósito 2 min. *54*
Figura 26. (a) A8, tiempo de depósito 11 min. *55*
Figura 27. Micrografías de SEM de la muestra A9. ..... *55*
Figura 28. Película de testigo (cuarzo) de muestra T9 (a) Película vista frontal, (b) Medida del espesor. (c) Reverso de la película. *56*
Figura 29. Espesores de los recubrimientos de WO_x. *57*
Figura 30. (a) Espectro EDS de la muestra A1. (b) Micrografía del recubrimiento de WO_x. *58*
Figura 31. Difractogramas de Rayos X algodón prístino (A0), algodón con recubrimiento (A7) y el testigo con recubrimiento (T7). *59*
Figura 32. Imágenes de HR-TEM del recubrimiento nanoestructurado de la A9; (a) y (d), procesamiento de las imágenes mediante el programa Gatan; (b), (e) y cálculo de sus respectivas distancias interplanares; (c) y (f). *60*
Figura 33. Espectros Raman de los recubrimientos de WO_x (A0-A10). *62*
Figura 34. Espectros de AT-FTIR de las muestras (A0-A10). *64*
Figura 35. Esquema de los posibles enlaces formados entre la celulosa y el óxido de tungsteno. [72] *65*
Figura 36. Reflectancia difusa vs longitud de onda de los recubrimientos de WO_x (A1-A7). *66*
Figura 37. Coeficiente K-M s hv de las muestras. (a) Muestra A1, ... *67*
Figura 38. Espectros UV-Vis de Transmitancia los recubrimientos de WO_x. *69*
Figura 39. Recubrimientos sobre algodón y cuarzo al salir de síntesis. *71*

Figura 40. Efecto fotocrómico de los recubrimientos (a) A9 antes de la iluminación UV. (b) A9 después de UV. *72*
Figura 41. Fotografías de la muestra A3 del cambio gradual de color bajo la irradiación UV y lámpara de infrarrojo. *72*

Lista de Tablas

Tabla 1. Algunos ejemplos de óxidos metálicos y su funcionalidad otorgada. *17*
Tabla 2. Parámetros de red para diferentes fases cristalinas de WO_3. [95] *23*
Tabla 3. Resumen de las condiciones experimentales de síntesis. *37*
Tabla 4. Clasificación de UPF. *52*
Tabla 5 Medición de EDS, masa atómica (% A) y peso atómico (% w). *58*
Tabla 6. Valores de la banda de energía prohibida (E_g) de los recubrimientos de WO_x. *68*
Tabla 7. Resultados UPF y UVR de los recubrimientos *70*

Índice

Dedicatoria y agradecimientos *3*
Lista de Figuras *4*
Lista de Tablas *5*
Índice *5*
Abstract 7
Resumen 8
CAPÍTULO I *9*
1. Introducción *9*
1.1 Justificación 10
1.2 Hipótesis 10
1.3 Objetivo general 10
1.4 Desarrollo de los capítulos 11
CAPÍTULO II *12*
2 Antecedentes y revisión de la literatura *12*
2.1 La nanotecnología 12
2.2 Impacto de la nanotecnología en la industria textil 15
2.3 Los nanotextiles y su clasificación 15
2.4 Funcionalización de textiles con óxidos metálicos 17
2.5 Generalidades de la celulosa 18

2.6 El óxido de tungsteno y sus subóxidos 21
2.7 Algunas de las técnicas de síntesis del WO_3 26
CAPÍTULO III *30*
3 Metodología *30*
3.1 Método experimental 30
3.2 Caracterización 37
CAPÍTULO IV *52*
4 Análisis y discusión de resultados *53*
4.1 Caracterización morfológica por microscopía SEM 53
4.2 Caracterización química de los recubrimientos por EDS 57
4.3 Caracterización por Rayos X 58
4.4 Caracterización de los recubrimientos WO_x a través de HR-TEM 60
4.5 Caracterización de los recubrimientos mediante Raman 61
4.6 Caracterización de los recubrimientos por AT-FTIR 63
4.7 Caracterización por UV Vis Difusa 66
4.8 Síntesis de óxido de tungsteno a través de la técnica HFCVD en tela de algodón 74
CAPÍTULO V *76*
5 Conclusiones *76*
6 Referencias Bibliográficas *78*

Abstract

Key Words:

HFCVD Technique, Tungsten Oxide, Coating, Cotton, Ultraviolet Protection Factor

Optical and structural properties of tungsten oxide-based coatings on cotton fibers synthesized by hot filament chemical deposition technique (HFCVD) are presented. According to the synthesis parameters, namely the temperature of the tungsten filament, the source-substrate distance, the substrate temperature, and the growth time. At the end, the coatings were characterized structurally and optically by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Energy Dispersive Microscopy (EDS), Raman Spectroscopy, Fourier transform Infrared Spectroscopy–Attenuated Total Reflectance (ATR-FTIR) and UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy. The results of X-ray diffraction reveal that the tungsten oxide-based coatings are amorphous. On the other hand, SEM analysis showed that the coatings are uniform on the selective growth area obtaining a conformal deposition over the surface of cotton fibers. The coating thicknesses were found in the range of 500 to 200 nm. Further characterizations by EDS, HR-TEM, Raman, ATR-FTIR and UV-Vis confirm that the tungsten oxide coatings are nanocrystalline with grain sizes in the range 5 to 10 nanometers, conforming of two non-stoichiometric phases being $W_{20}O_{49}$ and $W_{18}O_{49}$. Reflectance and transmittance diffuse measurements were used to determine the band gap of amorphous tungsten oxide obtaining values around of 3.43 eV. Finally, the ultraviolet protection factor (UPF) was calculated by means of the transmittance showing that this factor increases an order of magnitude in comparison with the uncoated fabric. These results are undoubtedly relevant because they show the possibility of obtaining high quality coatings by HFCVD with wide possibilities both in photochromic applications and in the production of smart textiles.

Resumen

Palabras clave:

Técnica HFCVD, Óxido de Tungsteno, Recubrimiento, Algodón, Protección contra la radiación ultravioleta

Se presenta un estudio de las propiedades, morfológicas, ópticas y estructurales de recubrimientos de óxido de tungsteno sobre fibras de algodón sintetizadas mediante la técnica de depósito químico asistido por filamento caliente (HFCVD). De acuerdo con los parámetros de síntesis, a saber, la temperatura del filamento de tungsteno, la distancia fuente-sustrato, la temperatura del sustrato y el tiempo de depósito. Asimismo, los recubrimientos se caracterizaron estructural y ópticamente mediante caracterizaciones tales como: difracción de Rayos X (XRD), TEM, EDS, ATR-FTIR y UV-Vis. Los resultados de XRD revelaron que los recubrimientos de óxido de tungsteno son amorfos. Por otro lado, el análisis mediante SEM mostró que los recubrimientos sobre las fibras de algodón son uniformes en el área de depósito sin evidencia de aglomeraciones y/o precipitados entre las fibras de algodón. Se encontró que los espesores de los recubrimientos están en el intervalo entre 500 a 200 nm. En cuanto a las caracterizaciones por EDS y HR-TEM los resultados mostraron que las películas nanoestructuradas están constituidas por nanocristales con tamaños en el rango de 5-10 nm y que corresponden posiblemente a una mezcla de los subóxidos de tungsteno $W_{20}O_{49}$ y $W_{18}O_{49}$ en su fase monoclínica. Finalmente, se utilizaron mediciones de reflectancia difusa para determinar la banda de energía prohibida del óxido de tungsteno amorfo, obteniéndose valores alrededor de 3.43 eV. Finalmente, se calculó el factor de protección contra radiación ultravioleta (UPF) mediante mediciones de transmitancia, mostrando que este factor aumenta un orden de magnitud en comparación con el tejido no recubierto. Estos resultados son, sin duda, relevantes porque muestran la posibilidad de obtener recubrimientos de alta calidad por HFCVD con amplias posibilidades en el desarrollo de textiles funcionales.

CAPÍTULO I

1. Introducción

La presente tesis aborda una propuesta original de obtención de recubrimientos a través de una técnica poderosa y un oxido metálico multifuncional, sobre un sustrato no convencional. Se reúne a la técnica depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD), como medio de depósito, un sustrato de algodón, el que será funcionalizado y al oxido de tungsteno. Estos tres elementos han demostrado múltiples características que los hacen únicos.

Por su parte, la técnica HFCVD del inglés Hot Filament Chemical Vapor Deposition. Desde la primera patente en 1979, ha demostrado ser un método viable para el depósito de diferentes materiales, tanto orgánicos (polímeros) como inorgánicos. [1]

Una variante de CVD, el depósito químico en fase vapor iniciada (iCVD), [1], [2] ha expuesto la fabricación de películas poliméricas delgadas químicamente bien definidas en objetos complejos con características en la escala micro y nanométrica. [3] Consiguiendo buena uniformidad, su aplicación ha sido principalmente en fibras sintéticas. [4] [5]

A través de la técnica CVD se obtienen películas uniformes, donde el recubrimiento se lleva a cabo en los contornos de la superficie del sustrato. Se define conformalidad al espesor uniforme de contornos de características geométricas. [6]

Después de una exhaustiva revisión en la literatura se encontró poca información hasta el momento relacionada con la funcionalización de textiles y específicamente recubrimientos de óxidos metálicos sobre algodón, por la técnica HFCVD. Dicho lo anterior, este trabajo de investigación se puede considerar como novedoso con un amplio horizonte de oportunidades.

Ente los sustratos, los materiales textiles muestran propiedades intrínsecas que los hacen muy valiosos: son flexibles, livianos, mecánicamente resistentes, con gran relación superficie - volumen. Particularmente el algodón es una de las fibras más populares, ya que es un material que proporciona comodidad debido a su alta permeabilidad y tacto suave. Sin embargo, exhibe desventajas como: la formación de arrugas, amarilleo por la exposición solar, proliferación bacteriana, baja resistencia térmica; las cuales podrían reducirse o minimizarse a través de su funcionalización.

Entre los óxidos metálicos el WO_x cuenta con una diversidad de aplicaciones y un gran número de estudios infieren que cuenta con una prometedora combinación de banda prohibida, estructura cristalina, estabilidad química, propiedades eléctricas y ópticas, que lo hacen muy versátil, por ende, muy atractivo. La optimización para una aplicación deseada

se obtiene mediante el control de la nanoestructuras, impurificando o el mezclándolo con diferentes óxidos incluso su uso de su fase amorfa en lugar de una fase cristalina. [7]

1.1 Justificación

Por un lado, el Centro de Investigación de Fisicoquímica de materiales del ICUAP cuenta con suficiente experiencia en la síntesis de óxidos metálicos, por ejemplo: óxido de indio (In_2O_3), Arseniuro de galio (GaAs), Fosfuro de galio (GaP), óxido de zinc (ZnO), óxido de vanadio (VnO_3), SnO_3, el óxido de molibdeno (MoO_3) y el óxido de tungsteno (WO_3), a través de la técnica depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD por sus siglas en inglés Hot Filament Chemical Vapor Deposition). En donde se han sintetizado material nanoestructurado con una gran variedad de morfologías usando como sustratos silicio y cuarzo. [8]–[13]

La incursión de la técnica HFCVD en la obtención de recubrimientos de WO_x sobre sustratos no convencionales, ha sido escaso, se sabe por el número de investigaciones en este enfoque poco explorado en la literatura científica, lo cual motiva a la síntesis de recubrimientos para funcionalizar textiles.

El gran reto de la innovación en textiles radica en realizar investigaciones con aplicaciones y un firme compromiso ecológico. Sin embargo, actualmente el desarrollo de textiles en México ha estado limitado, tanto por parte de la industria, así como de los centros de investigación, las estadísticas indican que desde el año 2008 se ha observado una mayor decaída. [14] Lo anterior motiva aún más incursionar en esta área.

1.2 Hipótesis

Se plantea obtener recubrimientos uniformes de WO_x sobre tela de algodón, mediante la técnica depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD). A través de la optimización de los parámetros fundamentales de síntesis: temperatura de filamento, temperatura de la tela, distancia fuente-sustrato y tiempo de depósito. Con el fin de obtener textiles funcionales con propiedades mejoradas de protección contra la radiación ultravioleta.

1.3 Objetivo general

Explorar la técnica HFCVD para la obtención de recubrimientos de WO_x sobre tela de algodón y caracterizar sus propiedades morfológicas, estructurales y ópticas, así como estudiar su potencial como textil funcional con protección contra la radiación ultravioleta.

1.3.1 Objetivos específicos

Obtener recubrimientos de WO_x sobre tela de algodón a través de la variación de los parámetros de síntesis de la técnica HFCVD: temperatura de filamento, temperatura del sustrato (tela de algodón), distancia fuente-sustrato y tiempo de depósito.

Explorar la correlación de los parámetros de síntesis con la homogeneidad de los recubrimientos de WO_x sobre tela de algodón.

Caracterizar morfológica, estructural, química y óptica los recubrimientos de WO_x sobre tela de algodón, a través de SEM, EDS, XRD, HR-TEM, Raman, AT-FTIR y UV Vis-Difusa.

Evaluar los textiles funcionalizados mediante la determinación de sus respectivos valores factor de protección contra la radiación ultravioleta (UPF).

1.4 Desarrollo de los capítulos

El **Capítulo II**, trata sobre los conceptos básicos considerando como ejes principales; la nanotecnología, el impacto de la nanotecnología en la industria textil, la funcionalización de textiles con óxidos metálicos. Enseguida se habla de las generalidades de la celulosa. Finalmente se mencionan, las propiedades del óxido de tungsteno, así como las técnicas de síntesis más comunes para obtener recubrimientos.

En el **Capítulo III,** se describe la metodología, se muestra el esquema del sistema HFCVD adaptado a la medida para obtener recubrimientos sobre una tela de algodón. Los componentes, las variables de síntesis, así como las condiciones de la corrida de experimentos. Por otro lado, se describen los fundamentos teóricos de las caracterizaciones empleadas.

El **Capítulo IV,** está dedicado a la discusión de los resultados según las caracterizaciones: SEM, HR-TEM, EDS, Rayos X, micro Raman, AT-FTIR y UV Vis Difusa de los recubrimientos por HFCVD de WO_x.

Por último, el **Capítulo V,** se presentan las puntualizaciones de las conclusiones.

CAPÍTULO II

2 Antecedentes y revisión de la literatura

El **Capítulo II**, está formado por 5 ejes principales; el **punto 2.1** trata conceptos básicos de la nanotecnología, el **punto 2.2** menciona el impacto de la nanotecnología en la industria textil, en el **punto 2.3** define los conceptos generales de los nanotextiles, el **punto 2.4** subraya las generalidades de la celulosa, por último, se describen las propiedades del óxido de tungsteno en el **punto 2.5**.

2.1 La nanotecnología

La nanotecnología consiste en dominar la materia a escala nanométrica de 1-100 nm, implica la creación de materiales o dispositivos a niveles de atómicos, moleculares y supramoleculares. [15]

Una característica de la nanotecnología es su carácter interdisciplinario. Significa que los fenómenos causados por los efectos a nanoescala pueden utilizarse en diversas ramas de las actividades humanas, incluida la creación de nuevos materiales. [16]

2.1.1 Los nanomateriales

Se consideran uno de los materiales más fascinantes del siglo XXI. Han atraído el interés por sus propiedades fisicoquímicas únicas que, a nivel molecular y atómico, se alteran drásticamente. Las propiedades exhibidas por los nanomateriales son diferentes en la nanoescala debido a dos razones principales. [17]

El primero es el efecto de superficie, los nanomateriales tienen una relación área-volumen mayor en comparación con los materiales a gran escala. En consecuencia, tienen un mayor número de sitios reactivos accesibles por unidad de masa, lo que produce una extraordinaria reactividad del material. Como las reacciones químicas ocurren en la superficie, esto significa que una determinada masa de nanomateriales será más accesible que la misma compuesta de partículas más grandes. [17]

La segunda razón es el efecto cuántico, que se vuelve más pronunciado en los nanomateriales a medida que disminuye el tamaño. Las diferentes configuraciones de los niveles de energía electrónica dan como resultado cambios dinámicos con diferentes propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. [17]

Clasificación de los nanomateriales

Orgánicos. Los nanotubos de carbono (CNTs del inglés carbon nanotubes), [18] nanofibras de carbono (CNFs del inglés carbon nanofibers) [19] y grafeno. [20]

Inorgánicos. La nanoarcilla; p. ej., silicatos. [21], metales; p. ej., plata, oro, [22] [23] cobre, [24] y óxidos metálicos; p. ej., (ZnO, TiO_2) etc.

Los óxidos metálicos son una interesante clase de materiales que se investigan intensamente hoy en día, los cuales muestran propiedades únicas que incluyen la tolerancia a la tensión mecánica, alta transparencia óptica y movilidad de portadores de carga. [25]. Estos materiales pueden adoptar variadas geometrías con estructuras electrónicas que pueden exhibir carácter: metálico, semiconductor o aislante. [26], [27]

Recientes estudios han propuesto a los óxidos metálicos semiconductores como candidatos ideales para funcionalizar sustratos flexibles entre los que destacan: plástico, papel y tela. [28]

2.1.2 Las nanoestructuras

Las nanoestructuras se definen como materiales con al menos una dimensión de su estructura en la escala nanométrica. Las nanoestructuras tienen un número limitado de átomos (o moléculas) en los que su disposición puede ser controlada durante la síntesis. Por lo tanto, sus propiedades químicas, mecánicas, ópticas, electrónicas y magnéticas de las nanoestructuras pueden ser alteradas significativamente. [29]

Las nanoestructuras tienen una variedad de morfologías entre las que se incluyen, por ejemplo: nanoalambres, nanorodillos, nanoesferas. [30] La diversidad de nanoestructuras diseñadas se ha expandido a un ritmo asombroso, las cuales se utilizan en una amplia gama de productos, por ejemplo: en cosméticos, baterías, electrónica, equipamiento deportivo, catalizadores de combustible, aditivos alimentarios, pinturas, biomedicina, ultrafiltración, , recubrimientos resistentes a la fricción, textiles repelentes al agua / arrugas y muchas más. [31]

2.1.2.1 Clasificación de las nanoestructuras

La principal característica que distingue los tipos de nanoestructuras es la dimensionalidad. [32] Por lo tanto, los materiales nanoestructurados (NSM del inglés nano structure materials) se clasifican según el número de dimensiones: nanomateriales de dimensión cero (0D), nanomateriales unidimensionales (1D), nanomateriales bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D). La **Figura 1**, muestra la clasificación y ejemplos de nanoestructuras en estas cuatro dimensiones. [33]

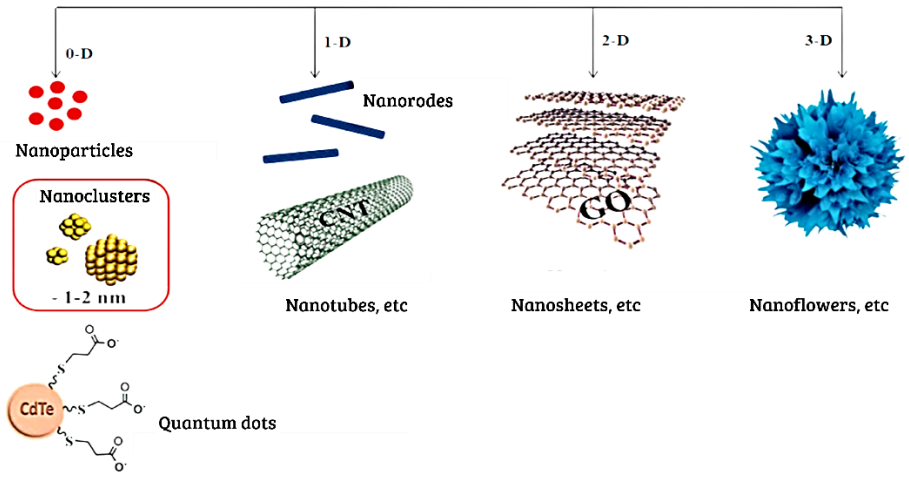

Figura 1. Clasificación y ejemplos de nanoestructuras. [33]

Materiales nanoestructurados de dimensión cero (0D)

Son aquellos donde en todas las dimensiones son inferiores a 100 nm o ninguna dimensión es superior a 100 nm. Dentro de esta clasificación se encuentran las nanopartículas y los clústers. [32]

Materiales nanoestructurados unidimensionales (1D)

Se definen como materiales con una dimensión. [34] Los nanomateriales unidimensionales (1 D) han despertado un gran interés debido a su importancia en la investigación científica básica y sus posibles aplicaciones tecnológicas. [35]

Materiales nanoestructurados bidimensional (2D)

Se definen como aquellos en los que dos dimensiones están en la microescala y una dimensión está en la nanoescala. Las nanopelículas en inglés: nanofilms, nanorecubrimientos en inglés: nanocoatings y nanocapas son 2 D. [34]

Materiales nanoestructurados tridimensional (3D)

Los materiales nanoestructurados con dimensiones superiores a 100 nm son 3 D.

Enfoques para la preparación de nanoestructuras

Enfoque de arriba hacia abajo que sigue la litografía convencional, donde más recientemente, es una sofisticada litografía por haz de electrones y iones para desarrollar tales nanoestructuras.

Enfoque de abajo hacia arriba donde las nanoestructuras complejas definidas se "construyen" a través de procesos de autoensamblaje, es decir, utilizan unidades más pequeñas para crear las características de tamaño nanométrico con las formas y dimensiones deseadas. [36]

2.2 Impacto de la nanotecnología en la industria textil

La implementación de nanotecnología en textiles ofrece una amplia gama de propiedades con un potencial para mejorar o crear nuevos materiales y productos. [37] Las funcionalidades otorgadas por los nanomateriales implican una modificación superficial del textil, el cual puede presentar eficiencia de protección. Las cuales incluyen: resistencia a las manchas (hidrofóbico), autolimpiante (fotocatalítico), resistencia tanto a la rotura como la fricción, control de humedad, propiedades antimicrobianas, retardante a la flama, protección ultravioleta; en cuanto las funcionalidades estéticas estas implican un cambio de color, por ejemplo: termocrómicas y fotocrómica. [38]

La mayoría de las aplicaciones están enfocadas principalmente en textiles técnicos los cuales se definen como: materiales y productos fabricados principalmente por su rendimiento más que por sus características estéticas o decorativas. [39]

Recientemente, las aplicaciones de textiles funcionales están enfocadas en ropa casual y esto radica en la exploración sobre fibras naturales: algodón, lana y seda con características reconocidas de confort y transpirabilidad.

2.3 Los nanotextiles y su clasificación

Los nanotextiles se pueden dividir de acuerdo con su dimensión y en orden de los procesos son: las nanofibras, las telas no tejidas (nanohabilitadas), los acabados los cuales incluyen a los nanocompuestos y los nanorecubrimientos.

2.3.1 Las nanofibras

Las nanofibras en inglés: nanofibers, nanofibres, tienen un área de sección transversal a nanoescala. Se producen a través del electrohilado, ya que es una técnica de bajo costo, alta tasa de producción, mayor porosidad, capacidad para controlar la morfología y el diámetro de las nanofibras. [40]

2.3.2 Las telas no tejidas (nanohabilitadas)

Las telas no tejidas, son una aglomeración de fibras o nanofibras, que toman forma a partir de presión con agua, algunos de estos ejemplos son el fieltro, las toallitas húmedas, así como los filtros. A través de la nanotecnología se pueden mejorar las propiedades adhesivas o se pueden reemplazar los métodos convencionales para asegurar capas con superficies nanoestructuradas adherentes. [37]

2.3.3 Los nanoacabados

El nanoacabado en inglés: nanofinishing, es el proceso en el que se aplica una solución coloidal o dispersión ultrafina de nanomateriales a un material textil para agregar funcionalidades. [41]

Los nanoacabados tiene ciertos beneficios sobre los acabados tradicionales:

Requieren una menor cantidad de materiales, no influyen en el tacto estético de los materiales textiles y son más duraderos debido al incremento en la relación superficie-volumen de los nanomateriales. [42] Además, los acabados tradicionales dan lugar a altos costes de procesamiento y pesadas cargas de efluentes. [43], [44]

2.3.3.1 Los nanocompuestos en textiles

Se sabe que las nanopartículas por sí solas no tienen una buena afinidad por los materiales orgánicos. Las nanopartículas tienden a agregarse en micro clústeres debido a las fuerzas de doble capa electrostática y fuerzas de van der Waals. Además, la inmovilización o reticulación de nanopartículas o nanoestructuras en superficies textiles exigen uniformidad de tamaño, el cual se puede lograr a través de procedimientos de selección que requieren mucho tiempo. [45]

La ruta más eficiente para crear nanocompuestos consiste en, sintetizar los nanomateriales y formular dispersiones estables (nanocompuestos). Teniendo la dispersión preparada se aplica a los textiles, mediante inmersión, impregnación y secador o curado (dependiendo de la naturaleza de la fibra textil). [44]

Durante la producción de nanocompuestos se ha visto la factibilidad de crear híbridos los cuales están constituidos por componentes orgánicos (moléculas), redes (polímeros orgánicos) íntimamente mezclados a nivel molecular o nanocompósitos con elementos inorgánicos, principalmente óxidos metálicos y metal-oxopolímeros, así como: fosfatos, carbonatos, calcógenos y derivados afines. [46] Para formar híbridos se han usado, nanoarcillas de sílice, clústeres de oxo, silesquioxano oligómero poliédrico (POSS del inglés polyhedral oligomeric silsesquioxane) y los nanoMOF en inglés: nanoporous metal organic. [46], [47]

En los **materiales de Clase I**, los componentes orgánicos e inorgánicos intercambian aditivamente los enlaces débiles (puentes de hidrógeno, Fuerzas de Van der Waals o enlaces iónicos).

En los **materiales de Clase II**, las dos fases están unidas total o parcialmente entre sí mediante fuertes uniones químicas caracterizadas por una enérgica superposición orbital (enlaces covalentes o iono-covalentes). [48]

2.3.3.2 Los nanorecubrimientos

Los nanorecubrimientos en inglés: nanocoatings, se pueden definir como todo aquel proceso de ingeniería de superficies donde el depósito atomístico o molecular de películas delgadas no superan los 100 nm. [49] Los cuales persiguen el objetivo de ser estables, con el espesor deseado y con una buena adherencia a la superficie del sustrato. [50]

2.4 Funcionalización de textiles con óxidos metálicos

Varios óxidos metálicos han sido reportados en los últimos años como viables para funcionalizar textiles, tanto aislantes como la Alúmina (Al_2O_3), aunque los semiconductores han mostrado mayor interés entre los que destacan, el óxido de zinc (ZnO), dióxido de titanio (TiO_2), óxidos de cobre (CuO y Cu_2O), óxidos de níquel (NiO_x) y el multifuncional: óxido de tungsteno (WO_3).

La **Tabla 1** muestra algunos ejemplos de óxidos metálicos que han sido usados para funcionalizar textiles

Tabla 1. Algunos ejemplos de óxidos metálicos y su funcionalidad otorgada.

Óxido metálico	Funcionalidad	Referencia
Al_2O_3, SiO_2	Resistencia a la abrasión, a la flama, repelencia al agua.	[51]–[53]
ZnO, TiO_2	Resistencia a la flama, antibacterial, protección ultravioleta, repelencia al agua.	[54]–[61]
VO_2	Autolimpiante y responsivo a la temperatura.	[62]
CeO_2	Superhidrofóbico.	[63]
CuO, CuO_2	Antibacterial, Protección ultravioleta.	[64] [65] [66]
NiO_x	Protección ultravioleta.	[67]
WO_x	Protección contra la radiación ultravioleta, antibacterial y fotocrómico.	[68]–[75]

Las funcionalizaciones están determinadas por las características del óxido metálico, el tipo de sustrato, la técnica de recubrimiento, así como aspectos económicos, tecnológicos y ecológicos. [61]

Las funcionalizaciones con óxidos metálicos han mostrados resultados superiores a sus antagónicos poliméricos. [76] Además, los óxidos metálicos son menos tóxicos para las células humanas y químicamente estables, incluso cuando están expuestos a temperaturas más altas y a la radiación de UV durante períodos más prolongados de tiempo. [44]

2.5 Generalidades de la celulosa

La celulosa, es el biopolímero más abundante en la tierra, tiene muchos derivados, los cuales han sido ampliamente estudiados como materiales renovables. [77]

2.5.1 Composición química de la celulosa

La celulosa, $(C_6H_{10}O_5)_n$ es un compuesto orgánico, conocido como: polímero natural, es decir una molécula de cadena larga (lineal), que combina varias unidades de anhidro glucosa. Es un carbohidrato, compuesto de carbono (44.4%), hidrógeno (6.2%) y oxígeno (49.4%). La celobiosa está formada por dos unidades de glucosa combinadas; muchas unidades de celobiosa se combinan para formar celulosa. El número de unidades de anhidroglucosa en la molécula se conoce como el grado de polimerización. Cada unidad de repetición es igual a 2n, o dos unidades de anhidro glucosa. Estas unidades se giran 180° cuando se combinan, como se muestra en la **Figura 2**. [78]

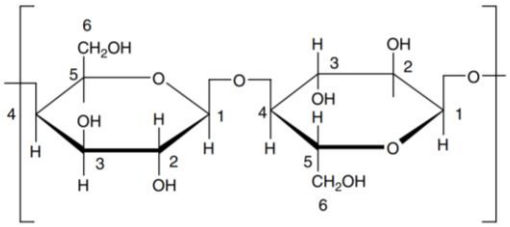

Figura 2. Estructura química de la molécula de celulosa. [79]

El enlace de hidrógeno intercadena entre los grupos hidroxilo y los oxígenos de las moléculas del anillo contiguo estabiliza el enlace y da como resultado la configuración lineal de la cadena de celulosa. Durante la biosíntesis, los enlaces de van der Waals y el hidrógeno intermolecular entre grupos hidroxilo y oxígenos de moléculas adyacentes promueven el apilamiento paralelo de múltiples cadenas de celulosa que forman fibrillas elementales que se agregan en microfibrillas más grandes (5-50 nm de diámetro y varias micras de longitud). La red de enlaces de hidrógeno intra e intercadena hace que la celulosa sea un polímero relativamente estable y confiere a las fibrillas de celulosa una alta resistencia axial. [80]

2.5.2 Reactividad de la celulosa

La celulosa tiene la capacidad de formar muchos enlaces de hidrógeno a lo largo de la cadena del polímero con sus tres grupos hidroxilo. Estos tres grupos hidroxilos disponibles para la reacción en cada unidad repetitiva de celulosa, siendo la estructura de la celulosa afectada en gran medida por los enlaces de hidrógeno y las fuerzas de van der Waals. Dos de estos grupos en la posición 2 y 3 son grupos hidroxilo secundarios, mientras que el último en la posición 6 es un grupo hidroxilo primario (ver **Figura 2).** Los grupos hidroxilo primarios son más reactivos que el grupo hidroxilo secundario. Además, el grupo hidroxilo primario es más ácido que el secundario. [81]

Los enlaces de hidrógeno dentro de las cadenas de celulosa vecinas pueden actuar para determinar la rectitud de la cadena e impartir propiedades mecánicas mejoradas y estabilidad térmica a las fibras de celulosa. Los enlaces de hidrógeno entre cadenas pueden introducir orden o desorden en el sistema dependiendo de su regularidad. [82]

2.5.3 Derivados celulósicos

Los materiales más comunes basados en celulosa son: el papel, la madera y el algodón. Aunque todas las plantas están basadas en celulosa, el contenido de este puede variar, por ej. el algodón está constituido casi del 90% de celulosa, [83] el lino en un 75%, el yute, ramio y kenaf (tallos de las plantas), entre 40–50%. En menor porcentaje en el caso de otras especies o partes de plantas. Para obtener derivados celulósicos se incluyen una variedad de enfoques, por mencionar algunos: la esterificación, eterificación, amidación, así como tratamientos inducidos por radiación. Los que se extraen hasta conseguir materiales jerárquicos son: microcelulosa y nanocelulósicos. Dentro de las fibras artificiales se encuentran la viscosa y el lyocell. [84]

2.5.3.1 Estructura jerárquica de la celulosa

La **Figura 3** esquematiza la estructura jerárquica única de la celulosa que se encuentra en la naturaleza. Comenzando con cadenas de celulosa individuales (de las cuales aproximadamente 36 de ellas se apilan por las interacciones de van der Waals y la unión de hidrógeno para formar microfibras con diámetros de 3-50 nm) luego estas forman haces de celulosa microfibrilada y finalmente se ensamblan en fibras macroscópicas con diámetros de 5-20 μm. [85] También dentro de las microfibrillas existe una clara jerarquía: regiones cristalinas altamente ordenadas alternadas con dominios amorfos desordenados, que se agregan para formar unidades más grandes con redes tridimensionales (3D) conocidas como celulosa microfibrilada / nanofibrilada. Las fibrillas de celulosa, que tienen anchos en el rango de nanómetros y longitudes de hasta varios micrómetros, se forman durante la biosíntesis de celulosa. [86]

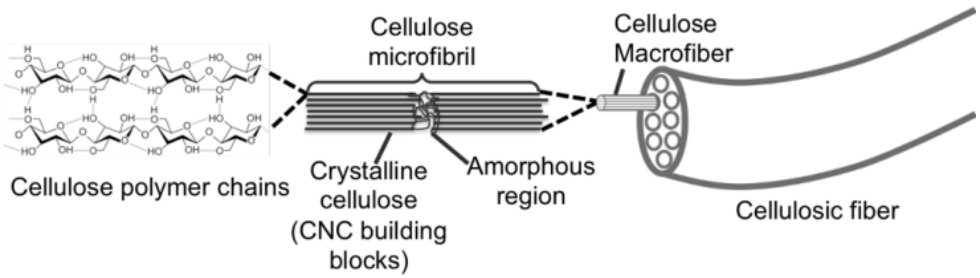

Figura 3. Estructura jerárquica de la celulósica. [85]

2.5.3.2 Estructura física de las fibras de algodón

Cada fibra de algodón es una sola celda completa que se desarrolla en la capa superficial de la semilla de algodón. Las fibras de algodón están compuestas por una cutícula, una pared primaria, una pared secundaria y un núcleo central o lumen**,** ver **Figura 4 (a)**. La cutícula es la pared exterior o "piel" de la fibra de algodón. Está compuesto por una capa cerosa (cera de algodón). El lumen es un canal hueco que corre a lo largo de la fibra. [87]

El ancho de la fibra de algodón es bastante uniforme, variando entre 12 y 20 μm de ancho. La vista longitudinal de la fibra de algodón aparece como una estructura en forma de cinta con giros (convoluciones) en intervalos regulares a lo largo de su longitud como puede observarse en la Figura 4 (b).

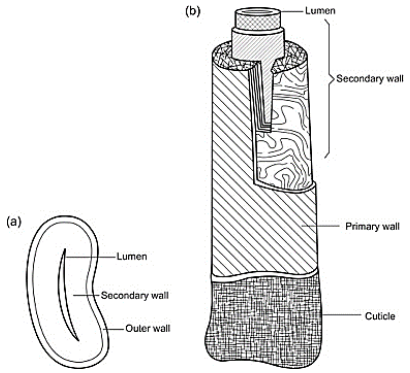

Figura 4. Esquema de la constitución física de la fibra de algodón (a) Vista transversal, (b) Vista longitudinal. [87]

2.5.4 Características generales del algodón

Entre las fibras naturales, el algodón ha sido popular desde la antigüedad debido a su tacto natural suave, buena absorción y alta transpirabilidad. Sin embargo, la ropa de algodón requiere un 72% más de energía para su limpieza que las fibras sintéticas. Además, presenta menor durabilidad, fácil inflamabilidad, baja resistencia a las arrugas y son muy susceptibles de ser dañados por microbios como bacterias, virus y hongos durante su vida útil. [51]

2.5.5 Funcionalización de celulosa con óxido de tungsteno

Se han reportado en la literatura diversas investigaciones de WO_3 sobre sustratos celulósicos, tales como: el algodón, [68], [69] papel filtro, [70] madera, [71] nanocristales de celulosa, [72] metil celulosa, [73] por mencionar algunos en los cuales se ha usado el WO_3 como fuente de depósito.

El WO_3 llama la atención su multifuncionalidad, entre las que destacan: la fotocromaticidad, la superhidrofóbicidad y la protección contra la radiación ultravioleta.

2.6 El óxido de tungsteno y sus subóxidos

El tungsteno y sus óxidos han sido estudiados desde principios del siglo XVII. Los óxidos metálicos de transición son abundantes en la naturaleza; tiene bajo costo de producción presentan muy baja toxicidad para los seres vivos, además de que son amigable con el medio ambiente.

Como se mencionó anteriormente, existe una amplia gama de aplicaciones en las que se usan óxidos de tungsteno y una de las primeras fue descubierta en el año 1920, la sensibilidad al pH. [88] En la década de los 60, A. Magneli [89] realizó una investigación detallada sobre los óxidos de tungsteno estequiométricos y subestequiométricos, a través de un estudio en la obtención y caracterización de las fases WO_x ($2.625 < x < 2.92$), más tarde conocidas como las fases de Magneli. [90]

En la década de 1970 emergieron tres importantes aplicaciones, el óxido de tungsteno activado con platino fue usado para la detección de hidrógeno, electrodos para pilas de combustible y en 1973 Deb. [91] presento las propiedades electrocrómicas de WO_3. Pocos años después, en 1976, dos trabajos paralelos independientes mostraron por primera vez la factibilidad del WO_3 para fotoánodos en celdas foto electroquímicas para la disociación del agua. Por otro lado, nuevos campos de investigación han surgido debido a la alta demanda en la generación de energía, y el WO_3 ha llamado la atención para su aplicación en celdas solares sensibilizadas con tinta, reducción del dióxido de carbono (CO_2), baterías, sensores de gas, degradación de contaminantes, purificación del aire y como agente microbiano. [92]

Además, es significativo hacer mención que el índice de refracción del WO_3 es grande, en el intervalo de 2-2.5 y de aquí resulta importante considerar este parámetro para el diseño de dispositivos ópticos basados en WO_3. [93]

2.6.1 Estructuras cristalinas y transiciones de fase

Los cristales de WO_3 generalmente están formados por la compartición de las esquinas y los bordes de los octaedros de WO_6. Cada ion de tungsteno con un estado de oxidación de W^{6+} está rodeado por seis iones de oxígeno (O^{2-}) en esta unidad. Como se aprecia en la **Figura 5 (a)** se forma una red octaédrica WO_6 en la cual entre dos iones de tungsteno hay un ion de

oxígeno en la cadena lineal. Estos octaedros son los bloques de construcción del WO_3 que conducen a sus diversas disposiciones y, por lo tanto, a varias estructuras, ver **Figura 5 (b)** en la forma perfecta cristalina y estequiométrica, las esquinas simultaneas en los sitios correspondientes al oxígeno conducen a la formación regular de la red. [94]

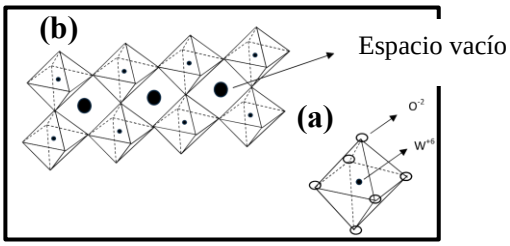

Figura 5. (a) Un octaedro WO_6. (b) Estructura de WO_3 formada por una red de unidades octaédricas WO_6. [94]

Las siguientes fases del WO_3 se obtienen como consecuencia de la compartición de los lados del octaedro: monoclínico II (ε-WO_3), triclínico (δ-WO_3), monoclínico I (γ -WO_3), ortorrómbico, (β -WO_3), tetragonal (α -WO_3) y cúbico WO_3. Sin embargo, la fase cúbica del WO_3 es raramente observada experimentalmente. El detalle de las representaciones poliédrica de esas seis estructuras es mostrado en la **Figura 6**.

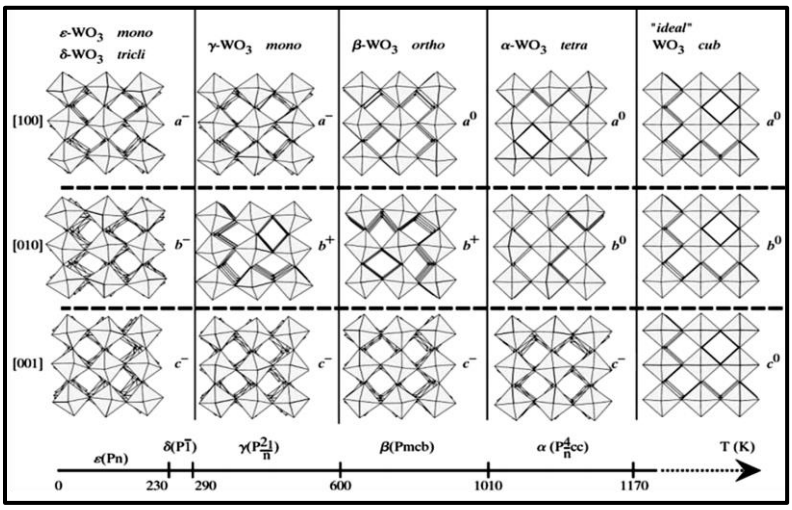

Figura 6. Patrones de inclinación y dominios de estabilidad de temperatura de los diferentes polimorfos del WO_3. [95]

Al igual que otros óxidos metálicos, las transiciones de fase cristalina WO_3 pueden tener lugar tanto durante el recocido como en el enfriamiento. Se ha informado ampliamente que, para el WO_3, en forma volumétrica, la transformación de fase se produce en la siguiente secuencia: monoclínico II (ε-WO_3, <-43 °C → triclínico (δ-WO_3, -43°C a 17 °C) → monoclínico I (γ -WO_3, 17 °C a 330 °C) → ortorrómbico (β -WO_3, 330 °C a 740 °C) → tetragonal (α -WO_3> 740 °C). [95]

Las trasformaciones anteriores del WO_3 han mostrado que son parcialmente reversibles. A temperatura ambiente la fase monoclínica I (γ -WO_3), se ha reportado como la fase más estable, así como la fase triclínica (δ-WO_3). Cuando se realizan recocidos a alta temperatura, el WO_3 se transforma a otras fases cristalinas (generalmente, β -WO_3 y α -WO_3). Sin embargo, el WO_3 no es capaz de retener esas fases alternativas cuando se disminuye la temperatura a condiciones ambientales. La fase II (ε-WO_3) es solamente estable a temperaturas bajo cero y raramente es encontrado en la naturaleza. Además de las fases mencionadas anteriormente, se ha reportado otra fase estable posible para el WO_3 es la hexagonal (h-WO_3). La obtención de esta fase fue reportada por primera vez por Gerard. et al., en 1979 y fue obtenida mediante la deshidratación de la tungstita). [95]

La clasificación anterior se basa en la consideración de los ángulos de inclinación y la rotación de dirección del octaedro WO_6 con respecto a la estructura cúbica "ideal" (estructura tipo ReO_3). Los datos de las constantes de red para las diferentes fases se presentan en la **Tabla 2.**

Tabla 2. Parámetros de red para diferentes fases cristalinas de WO_3. [95]

Constante de red (A°)	**ε-WO_3**	**δ-WO_3**	**β-WO_3**	**α-WO_3**	**"cubico ideal WO_3"**
A	7.378	7.306	7.384	5.260	8.840
B	7.378	7.540	7.512	N/A	N/A
C	7.664	7.692	3.846	3.910	N/A

2.6.2 Estructuras no estequiométricas del WO_3

El WO_3 es un óxido metálico de transición constituido de unidades con arreglo tipo perovskita, el cual es bien conocido por sus propiedades no estequiométricas, dado que su organización puede resistir una gran cantidad de deficiencia de oxígeno. [96] Solamente una pérdida parcial de oxígeno en el WO_3 es necesaria para afectar su estructura de banda electrónica e incrementar su conductividad significativamente con respecto al material estequiométrico. [95]

Las fases de Magneli se pueden obtener al reducir el WO_3 en ambiente de H_2 húmedo a temperaturas elevadas, que muestran diferentes colores en función de la estequiometría del material reducido, siendo los más característicos; amarillo WO_3, azul $W_{20}O_{58}$, violeta $W_{18}O_{49}$, café WO_2 y gris metálico ***W***. En la **Figura 7** se muestran las variaciones de color del WO_3 al aumentar la deficiencia de oxígeno. [97]

Figura 7. Colores típicos de algunos subóxidos del óxido de tungsteno. [97]

Los cambios de color son el resultado de una ligera pérdida de oxígeno que genera un estado de valencia adicional en la estructura original de WO_3, ya sea W^{5+} o W^{4+}. La transferencia de carga de catión a catión entre el W^{6+} original y un ion reducido es el responsable del cambio de color. [97]

2.6.3 Propiedades ópticas del WO_3

2.6.3.1 Brecha de energía prohibida (Eg) en la estructura de bandas del WO_3

Las propiedades ópticas del WO_3 en la región del visible están dominados por el borde de absorción, el cual está definido por la brecha de energía prohibida del material o banda prohibida. [98]

De esta manera el WO_3 estequiométrico es esencialmente transparente a la mayor parte de las longitudes de onda del visible con un tinte amarillo pálido para muestras con valores de banda prohibida más pequeñas, las cuales absorben parte del azul del espectro. [99] Para energías del fotón más grandes que la energía de la banda prohibida, la absorción de la luz $\boldsymbol{\alpha}$ puede ser aproximada mediante la **Ecuación 1**:

$$\varepsilon\alpha \propto (\mathcal{E} - E_g)^n \qquad \textbf{(1)}$$

Donde:

$\boldsymbol{\varepsilon}$ = energía del fotón

E_g= banda de energía prohibida

$\boldsymbol{\eta}$ = 2, donde para el WO_3 las transiciones indirectas son permitidas. [100]

El WO_3 es un semiconductor de tipo ***n*** de banda ancha indirecta, con una banda de energía prohibida (E_g), correspondiente a la diferencia entre los niveles de energía de la banda de valencia, en la **Figura 8** se muestran los orbitales del Tungsteno **(*W*)** y del Oxígeno **(*O*)** en donde se observa que las bandas de valencia corresponden a las bandas de oxígeno **2*p*** y, por lo tanto, están completamente llenas de electrones, mientras que la banda de conducción está vacía de electrones, formada por los orbitales de tungsteno **5*d***. [101] El nivel de Fermi se coloca entre estas dos bandas.

Se han reportado valores de la banda de energía prohibida (***Δ***) entre 2.6 y 3 eV para películas delgadas policristalinas de WO_3. [101] Mientras que la brecha prohibida del WO_3 nanoestructurado se recorre hacia el azul en comparación con el material volumétrico, cuyos valores se encuentran en el intervalo de $\boldsymbol{E_g}$ = 2.60 a 3.25 eV. [99] El valor de la brecha de energía prohibida del óxido de tungsteno amorfo en general es más grande que es su fase cristalina, situándose en el intervalo de 3.2 a 3.5 eV. [102]

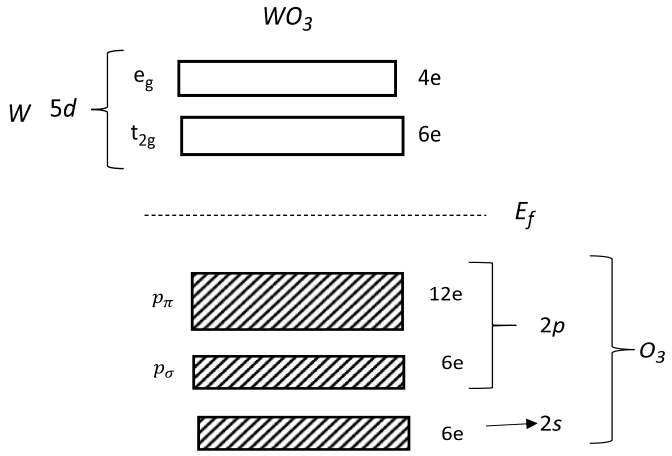

Figura 8. Un diagrama de banda simple de WO_3. [94]

Como se mencionó anteriormente, la fase cristalina de WO_3 transita en una secuencia que está determinada por el grado de distorsión de la fase cúbica ideal y en principio esta transición también está acompañada por un cambio en $\boldsymbol{E_g}$, como los niveles ocupados de ***W*** los estados ***5d*** cambian. [94]

Además de la distorsión, la variación de la longitud, los ángulos de los enlaces y deficiencia de oxígeno, así como la naturaleza amorfa del WO_3, la estructura se puede deteriorar con varios otros defectos tales como intersticios, enlaces sueltos y vacancias. Estos defectos de alta densidad son muy comunes en las capas de WO_3 durante su preparación y dependen de la técnica empleada y su control es fundamental en el rendimiento de sus propiedades fotocrómicas. Las distintas técnicas de síntesis usadas para la preparación de las capas de WO_3 dan a lugar una gran cantidad de especies del tipo W_xO_y sobre un amplio intervalo de composiciones. [94]

2.6.4 Propiedades Cromogénicas del óxido de tungsteno

Las características ópticas modificables pueden obtenerse mediante diferentes procesos fisicoquímicos en una gran cantidad de materiales. Estas sustancias, recientemente denominadas "cromogénicas", [103] abarcan materiales tanto inorgánicos (óxidos metálicos de transición) como compuestos orgánicos. El presente trabajo se enfocará exclusivamente al WO_3 ya que este exhibe los diferentes tipos de cromogénismo, que a continuación se definen.

El fotocrómismo, se puede definir como un cambio de absorción reversible que se activa cuando una película se expone a diferentes tipos de irradiación, y recupera las propiedades originales sin irradiación. Este tipo de material se ha investigado principalmente en gafas.

El electrocrómismo, es una propiedad única de las películas delgadas o del sistema (varias películas delgadas) para cambiar de color, debido a un potencial aplicado, y volver al estado original por una reversión de potencial. [104]

El termocrómismo, cambian sus propiedades ópticas en función de la temperatura de la sustancia. Las películas alteran sus datos ópticos de manera reversible cuando se calientan, y vuelven a sus propiedades originales cuando se enfrían a la temperatura inicial. [104]

El gascrómismo, con la adición de un recubrimiento de catalizador de metal noble (***Pd, Pt, Au***) promueve que las películas de WO_3 exhiban coloración gascrómica y blanqueo. Cuando una película se expuso a diferentes proporciones de gas, resulta en estados de coloración / blanqueo en gas H_2, incluidos O_2, *Ar* y N_2. Los mecanismos de color gascrómico para WO_3 comparten muchas similitudes con el electrocrómismo, por lo tanto, tanto el modelo de doble inyección / extracción iones han sido ampliamente estudiados y aceptados para explicar estos fenómenos. [105]

2.7 Algunas de las técnicas de síntesis del WO_3

Se han utilizado diversas técnicas de depósito para producir recubrimientos de WO_3, los cuales difieren en términos de densidad, composición, estructura atómica (amorfas, policristalinas o cristalinas). [1]

A continuación, se trata resumidamente la técnica: Hidrotermal, Sol-Gel, Pulverización catódica, depósito de capas atómicas y por último la técnica de estudio: la Técnica de depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD).

La inclusión de nanopartículas en formulaciones de recubrimiento ha sido la principal estrategia para recubrir textiles. [106], [107] Las técnicas más comunes utilizadas para tales efectos han sido por ej. sol-gel, depósito capa por capa en inglés: layer by layer, la inmersión, el remojo y el curado en inglés: dip-pad-cure [108] y algunas mucho más robustas por ej. Pulverización catódica en inglés: sputering. [109]

2.7.1 Las rutas hidrotermales

Las técnicas hidrotermales consisten en una fase líquida, son relativamente fáciles, rentables y han sido bien estudiadas, han evidenciado la capacidad de producir WO_3 con diferentes morfologías. En la mayoría de los casos, la síntesis hidrotermal de WO_3 inicia con la preparación de una solución de ácido tungstico (H_2WO_4) como precursor. Esta solución se mantiene a una temperatura entre 120 – 300 °C aproximadamente durante un cierto período de tiempo, permitiendo la nucleación y el crecimiento de los cristalitos. Dichos procesos

sintéticos generalmente producen escamas de $WO_3 \cdot nH_2O$ en capas de dimensiones laterales en el rango de varias decenas de nanómetros a varios micrómetros con espesores en el rango de nanométrico.

Informes recientes han demostrado la obtención de nanoestructuras de una dimensión de WO_3 con alta relación de aspecto, como nanocables, nanorodillos, [100] tipo coliflor [110] y otras morfologías interesantes, las cuales pueden sintetizarse utilizando esta técnica agregando sulfatos y ciertos tipos de compuestos orgánicos a la solución precursora de ácido de tungsteno produciendo fases WO_3 hexagonales u ortorrómbicas.

En el caso de los textiles la aplicación de recubrimientos se ha enfocado principalmente en técnicas hidrotermales, donde las variables a controlar se encuentran, la temperatura, la concentración del precursor, el pH de la solución, la aplicación de agentes reductores u oxidantes. La calidad de los recubrimientos con respecto al control de la cobertura (uniformidad) aún es el factor más importante para controlar. [111] A pesar de sus múltiples ventajas las rutas hidrotermales presentan un alto impacto ecológico. [112]

2.7.1.1 La técnica sol-gel

Entre las tecnologías de recubrimiento de química húmeda, la técnica sol-gel ha ganado una mayor atención en los últimos 20 años debido a sus bajos costos de producción y su gran capacidad de recubrimiento. Estas características hacen de la técnica sol-gel un método muy atractivo para aplicaciones comerciales. El principio se basa en la formación de una red de óxido a través de reacciones de polimerización de precursores moleculares, alcóxidos metálicos disueltos en un solvente orgánico adecuado (p. Ej., Cloroalcóxidos: $WOCl_4$ (Tetracloruro de tungsteno) en alcohol isopropílico u oxo-tetra-n-butóxido de wolframio ($WO(O^nBu)_4$) disuelto en etanol y sales metálicas en soluciones acuosas (p. Ej., polvo de ácido tungstico en peróxido de hidrógeno). Después de la formación de los soles (productos), se forman capas sobre el sustrato mediante recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rotación o pulverización. El secado, la hidrólisis y la calcinación son los pasos finales para lograr películas de WO_3 estequiométricas y cristalinas. [7]

La técnica sol-gel se utilizada para la funcionalización de textiles desde la fabricación de nanofibras por ejemplo de alúmina. [113] Hasta recubrimientos basados en óxidos metálicos, sin embargo, la falta de homogeneidad de los recubrimientos por las rutas hidrotermales radica en la falta de control en el tamaño, forma y distribución de las partículas. [114]

2.7.2 La pulverización catódica

La pulverización catódica en inglés: Sputtering, es una técnica de depósito Físico de Vapor (PVD del inglés physical vapor deposition) que se utiliza para producir películas [7] y recubrimientos [115] tanto delgados como gruesos. Actualmente está implementado en gran medida en la industria debido a su versatilidad y capacidad de recubrimiento a gran escala. El proceso se lleva a cabo en una cámara de vacío y se realiza a presiones en el rango de 10^{-1} - 10 Pa que se logra con la introducción de un gas de bombardeo (***Ar, Xe, He***, etc.).

La fuente de material se bombardea con iones energéticos del gas de pulverización (por ejemplo, $\boldsymbol{Ar^{+}}$) y, como resultado, los átomos del blanco se expulsan y se recubren sobre un sustrato. La fuente de material puede ser metálica ***W*** o WO_3. En el caso de la pulverización catódica, los procesos reactivos también son posibles introduciendo O_2 en diferentes proporciones junto con el gas de pulverización catódica. En consecuencia, los recubrimientos de WO_3 se pueden realizar a partir de objetivos metálicos y de óxido directamente durante el proceso de depósito con estequiometría controlada. Al cambiar los parámetros de pulverización, como la presión, la densidad de potencia, la temperatura del sustrato o el contenido de oxígeno, se pueden controlar varias características como la cristalinidad, la estequiometría y la calidad de los recubrimientos. Así mismo los tratamientos térmicos durante el depósito o el post depósito se pueden usar para obtener películas completamente cristalinas y o estequiométricas. [7]

Por otro lado, la técnica de pulverización catódica, para el depósito de recubrimiento en textiles aún está en fase de investigación ya que aún no se ha logrado reproductibilidad en el recubrimiento. [109]

2.7.3 El depósito de capas atómicas

El depósito de capas atómicas (ALD del inglés Atomic Layer Deposition) es una técnica que ha demostrado ventajas potenciales de recubrimiento debido a su uniformidad independientemente del sustrato, el control de espesor y la composición. [116] Estas características deseables se originan a partir de la naturaleza cíclica y auto saturante de los procesos de la técnica ALD. [117]

En el crecimiento de películas delgadas por ALD, la naturaleza y la reactividad química de los precursores afectan al material de depósito, así como sus propiedades. En los procesos de depósito que conducen a las fases de óxido y nitruro, un enfoque común es emplear un precursor metálico en combinación con una fuente de oxígeno como agua o dioxígeno o una fuente de nitrógeno como el amoníaco.

Por lo anterior se ha posicionado como la técnica estrella para el depósito de capas atómicas en textiles. El equipo ALD es sofisticado, costoso, lo que limita su adquisición y su mantenimiento. [118], [119]

2.7.4 La técnica depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente

La técnica HFCVD del inglés Hot Filament Chemical Vapor Deposition, HWCVD del inglés Hot wire CVD o iCVD, del inglés initiated CVD ha demostrado ser versátil, simple, reproducible, ecológica y efectiva para la preparación de películas delgadas de óxido metálico formada por nanoestructuras. [120]

En general, la técnica: depósito químico en fase vapor (CVD del inglés chemical vapor deposition) parte de una fuente de polvos o blancos del material deseado. El proceso implica

el depósito de una película de material sólido en una fase gaseosa. Los productos químicos en forma de vapor se hacen reaccionar térmicamente a baja presión para depositar películas sobre sustratos sólidos. [1]

2.7.4.1 **Los parámetros de síntesis de la técnica HFCVD**

Los parámetros de síntesis son: el ambiente (inerte, oxidante o reductor), la presión dentro de la cámara, la temperatura de filamento, la temperatura del sustrato, distancia de separación fuente-sustrato y el tiempo de depósito.

La técnica de depósito químico de vapor asistido por filamento caliente (HFCVD) se basa en un alambre enrollado que es calentado para descomponer los reactivos precursores presentes en la mezcla de gases y depositar una película sobre la superficie del sustrato que se mantiene cerca del filamento a temperatura más baja. [121]

La temperatura del sustrato requerida para la síntesis de un material particular está determinada por el tiempo de residencia y la movilidad de las moléculas reactivas y los radicales que se adsorben en la superficie del sustrato. En el reactor HFCVD, la temperatura del sustrato se ve intrínsecamente afectada por la temperatura del filamento, la distancia entre el filamento-sustrato y la presión total. Por lo tanto, en la mayoría de los casos se necesita un control activo de la temperatura del sustrato para poder optimizar la calidad de las películas sintetizadas. [121] Mientras que la temperatura del filamento está dictada por la energía requerida para romper las moléculas del gas precursor para iniciar las reacciones químicas de vapor, la distancia entre el filamento-sustrato y la presión total están determinadas por la trayectoria libre media de los radicales críticos que se forman en o cerca del filamento que deben viajar a la superficie del sustrato antes de que sean eliminados a través de otras reacciones químicas que no conduzcan al depósito de la película. [122]

La técnica HFCVD muestra ventajas importantes:

- El depósito es libre de plasma (es decir, sin riesgo de un bombardeo dañino de iones energéticos sobre las películas depositadas o de pérdida de funcionalidad de las moléculas precursoras).

- Es un método fácilmente escalable.

- Los sustratos (rígidos o flexibles) se pueden manipular fácilmente ya que no tienen ningún papel en el proceso de descomposición. La cobertura es excelente y la uniformidad se puede optimizar ya que los sustratos se pueden mover durante la síntesis sin ninguna dificultad. [1]

CAPÍTULO III

3 Metodología

En este **Capítulo** en el **punto 3.1** se describe el arreglo experimental del sistema HFCVD, así como los componentes principales que fueron adaptados a medida para la obtención de los recubrimientos de WO_x sobre tela de algodón. Las variables de síntesis utilizadas fueron: la temperatura del filamento, el ambiente dentro de la cámara de depósito, la distancia entre fuente-sustrato y las temperaturas tanto del algodón como del testigo.

En el **punto 3.2**, se describen las técnicas de caracterización que fueron empleadas para el estudio de los recubrimientos de WO_3 sobre algodón, enfocadas en el estudio de sus propiedades morfológicas, estructurales y ópticas en función de los parámetros de crecimiento. Las tecnologías consideradas en este estudio fueron: microscopía de barrido electrónico SEM, espectroscopia por dispersión de electrones (EDS), rayos x (XRD), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), micro-Raman, espectroscopia en el infrarrojo mediante transformada de Fourier en modo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) y espectroscopia UV-Vis.

3.1 Método experimental

3.1.1 El arreglo experimental del sistema HFCVD

El hecho de explorar la técnica HFCVD sobre textiles exigió adaptar el sistema a la medida de tales fines. El esquema del sistema HFCVD se ilustra en la **Figura 9**. Para empezar el sustrato de tela necesitaba estar completamente plano con el fin de garantizar una cobertura en toda la superficie, esto se logró a través de la fabricación de un portamuestras. Además, fue indispensable fabricar un segundo portamuestras que permitiera medir la temperatura del sustrato de depósito a través de un testigo.

A continuación, se describen los componentes del arreglo experimental del sistema HFCVD.

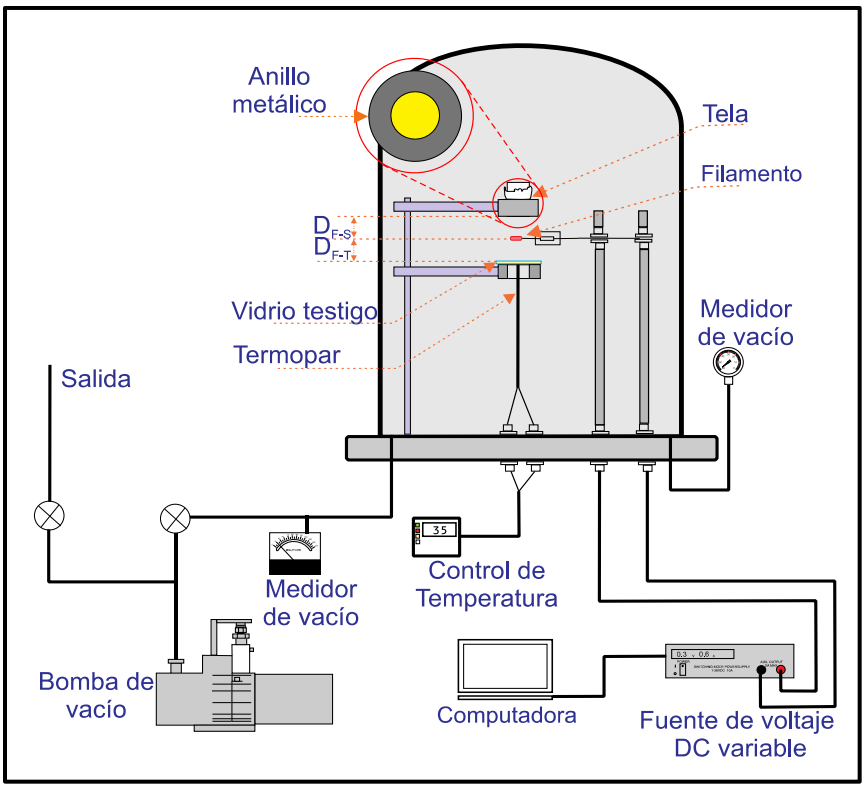

Figura 9. Esquema del sistema HFCVD.

El reactor. El sistema consta de una cámara metálica, la cual está provista de líneas para la entrada y salida de gases que permiten establecer una atmósfera específica según el material de interés por sintetizar. El vacío dentro de la cámara se puede controlar desde condiciones atmosféricas hasta un valor aproximadamente de 500 militorrs [0.05 cm Hg].

La bomba de vacío. Con un motor marca Asea No. 111, modelo M87B-1390, C.P 1.5 y 1715 rpm. Es uno de los componentes principales del sistema HFCVD cuya función es la de extraer el aire que está dentro la cámara.

Los medidores de vacío 1 y 2. El medidor de vacío 1 (vacío pobre), marca Dewit a 60 cm Hg. El medidor de vacío 2, en la presentación de un tacómetro marca Varian de 801 militorrs [0.0801 cm Hg].

La fuente de voltaje (Corriente Directa). El suministro de alimentación de energía del filamento se proporciona mediante una fuente de corriente directa, marca BK Precisión, modelo 1687B. El equipo cuenta con terminal de control remoto analógico en la parte posterior, o interfaz USB para la comunicación de la fuente de alimentación con una computadora a través de un software proporcionado por el fabricante. El software puede monitorear en tiempo real y a su vez, guardar los datos en una computadora para su posterior análisis.

El control de temperatura. Un control de PID (control proporcional, integral y derivativo), marca Omega, modelo: CN740. El PID es un mecanismo de control a través de un lazo de retroalimentación que permite regular la temperatura, a través del cálculo la diferencia entre la variable real contra la deseada.

El termopar. Tipo K, marca Omega, para medir la temperatura del testigo la punta del termopar se colocó en la parte inferior del testigo (ver **Figura 9**).

Los portamuestras. El portamuestras (superior) para los sustratos de algodón está conformado por dos piezas, un anillo metálico de acero inoxidable de 1.3 cm de diámetro. Con un área efectiva para el depósito de 1 cm^2, un tubo de cuarzo de 1.2 cm de diámetro, y 2.5 cm de altura (ver **Figura 9**). En conjunto el anillo metálico y el tubo de cuarzo forman un tipo de bastidor, que tensa y aprisiona la tela, con la finalidad de obtener una superficie libre de arrugas. Ambos portamuestras fueron sujetados por postes de aluminio mediante tornillos, con la libertad de ajustar la distancia de separación fuente-sustrato.

El filamento de tungsteno. Se obtiene de una lámpara de 60 watts (12 volts a 5 amperes marca Argos) al remover la cápsula que lo mantiene al vacío. En el arreglo experimental este se sitúa a la mitad de la distancia de separación entre la tela de algodón y el testigo. El área operativa del depósito fue entre 1.5 - 2 cm. Como es bien sabido, el filamento de tungsteno, que actúa como fuente, durante el depósito emite los vapores precursores del recubrimiento de forma homogénea en todas direcciones. Por lo tanto, cuando el testigo y la muestra se situaron a la misma distancia de separación, encima y por debajo del filamento, se aseguran las condiciones mismas condiciones de síntesis.

El sustrato (tela de algodón). Se utilizó tela de algodón 100%, con un blanqueamiento químico de fábrica. La tela tenía un área de 3, 600 hilos por cm^2 aproximadamente. Se cortaron cuadros de 2.5 (6.25 cm^2), se colocó en el portamuestras a presión, lo que aseguraba un área uniforme y efectiva de 1 cm^2. El peso de la tela fue 145 g /m^2, clasificándose como tejido medio, apropiados para su uso en prendas de primavera/verano o de uso diario. [123]

Los testigos. Para el caso de la estimación de la temperatura del sustrato se usó como testigo una lámina de tungsteno, ya que los vidrios de cuarzo arrojaban información poco confiable cuando se midieron con el termopar. Se cortaron entre 1 y 1.5 cm. Se dispuso el testigo (vidrios de cuarzo), encima del anillo metálico sujetándose con dos grapas que lo mantienen fijo durante el procesos de depósito.

3.1.1.1 Limpieza de los materiales

En la tela de algodón, para eliminar compuestos no celulósicos presentes, se realizó un proceso de lavado usando una fórmula estandarizada de limpieza con un detergente iónico, un álcali y un ácido ligero a una temperatura de 100 °C durante una hora. [28] Posteriormente, se secaron en condiciones atmosféricas dentro de una campana de flujo laminar.

Los testigos, vidrios de cuarzo, láminas de tungsteno y portamuestras se lavaron empleando un baño ultrasónico para remover impurezas sólidas. Las especímenes fueron colocados dentro de un vaso de precipitado con xileno, acetona y propanol, con un ciclo de ultrasonido de 5 minutos, por cada uno de los solventes. Después de cada inmersión se enjuagaron tres veces con agua desionizada.

Una vez retirado el filamento de tungsteno de la cápsula de cuarzo, con la ayuda de unas pinzas se somete a un proceso de limpieza basada en solventes orgánicos, de la misma forma que el caso previo. Después de este procedimiento, el filamento se secó con nitrógeno de alta pureza.

Al término de su proceso de lavado, se identificaron con una etiqueta y se resguardaron en cajas Petri para su protección.

3.1.2 Parámetros de síntesis de la técnica HFCVD

Los parámetros fundamentales de síntesis de la técnica HFCVD que se consideraron en la obtención de los recubrimientos de WO_3 sobre sustratos de algodón fueron los siguientes:

1. Temperatura del filamento (T_F).
2. Temperatura de sustrato (T_S).
3. Temperatura de testigo (T_T).
4. Tiempo de depósito (T_D).
5. Distancia de separación fuente-sustrato (D_{F-S}).
6. Distancia de separación fuente-testigo (D_{F-T}).

3.1.2.1 Estimación de la temperatura de filamento de tungsteno en función de su resistividad eléctrica

Inicialmente, se conectó al sistema HFCVD mediante pasamuros eléctricos la fuente de voltaje de Corriente Directa (DC). Enseguida, se estableció el intervalo de voltajes de operación, así como los incrementos, los datos de voltaje vs corriente proporcionados por la fuente fueron guardados en una computadora para su posterior análisis. Se colocó el testigo (lámina de tungsteno) en su respectivo portamuestras, ajustando la distancia de separación a 2 cm.

Posteriormente se siguió una rampa de voltaje comenzando en 1 V hasta llegar a 6 V, con paso de 0.5 V; posteriormente de este valor de voltaje se disminuyó hasta obtener nuevamente a 1 V. El procedimiento ascendente como descendente se efectuó en un lapso de un minuto.

A partir de los datos obtenidos se calculó la resistencia eléctrica del filamento de tungsteno (R_E) [124] mediante la **Ecuación 2.**

$$R_E = \frac{V}{I} \qquad (2)$$

Donde:

R_E = Resistencia eléctrica del filamento [Ω]

V= Voltaje aplicado al filamento [V]

I= Corriente en el filamento [A]

Como es bien sabido la longitud y el área de la sección transversal son parámetros dimensionales que varían con la temperatura, por lo tanto, el valor de la resistividad eléctrica (**ρ_E**) también cambia. De esta manera se midió la (**ρ_E**) del filamento de tungsteno.

En consecuencia, si se conoce la resistividad eléctrica del filamento, se puede determinar su temperatura. Para completar esta tarea, una vez obtenidos los valores de la resistencia eléctrica (***R_E***) a partir de los datos experimentales, medidos previamente, se procedió a calcular la resistividad del filamento (**ρ_E**) [125] mediante la **Ecuación 3**.

$$\rho_E = \frac{R_E}{R_0}\rho_0 \qquad (3)$$

Donde:

ρ_E = Resistividad eléctrica (a una temperatura específica) [K]

R_E = Resistencia del filamento de tungsteno a la temperatura [K]

R_0 = Resistencia del filamento a 296.5 K a Temperatura ambiente

ρ_0 = Resistividad del filamento de tungsteno a 5.57 [μΩ .cm] a Temperatura ambiente

Posteriormente, la resistividad eléctrica del filamento de tungsteno en función de la temperatura se determinó empleando datos obtenidos de tablas. [126] La **Figura 10** muestra el gráfico obtenido de la Resistividad (μOhm•cm) vs Temperatura [K], cubriendo temperaturas desde 272 K [-1.15 °C] hasta 3, 653.15 K [3, 380°C].

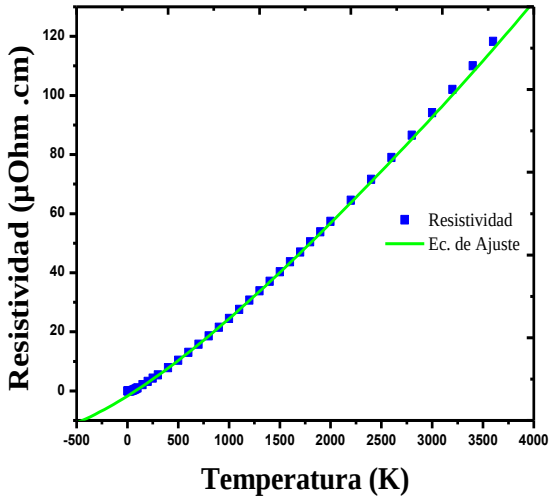

Figura 10. Resistividad del filamento de tungsteno en función de la temperatura.

Finalmente, se realizó un ajuste de los datos graficados a un polinomio de segundo orden con la finalidad de obtener una expresión analítica en el intervalo de temperatura, la ecuación resultante se presenta a continuación, **Ecuación 4**:

$$\rho_E = -1.72573 + 2.14350 \times 10^{-2}\, T + 5.74811 \times 10^{-6}\, T^2 - 1.13698 \times 10^{-9}\, T^3 + 1.1167 \times 10^{-13}\, T^4 \qquad (4)$$

Donde:

ρ_E = resistividad eléctrica [μΩ .cm]

T= temperatura [K]

Por practicidad se hace la transformación de la temperatura de Kelvin a grados Celsius.

3.1.2.2 Estimación de la temperatura de la tela durante la síntesis de los recubrimientos de WO_3

Es importante asegurar la estabilidad térmica del sustrato (tela de algodón) porque de lo contrario este empezaría a dañarse térmicamente, para lograr esto fue necesario usar un testigo de lámina de tungsteno a la misma distancia de separación que la tela (en este caso la distancia se fijó a 2 cm), con la finalidad estimar de forma más confiable la temperatura en la superficie del sustrato de algodón.

La dependencia de los datos medidos para la temperatura del testigo en función del tiempo de exposición a la radiación térmica del filamento se presenta en la **Figura 11**.

Los resultados sugieren que la temperatura (ºC) de la tela también aumenta con el tiempo. Para tiempos cortos, por debajo de los 15 minutos se observa una dependencia lineal y para tiempos por encima de este valor la razón de cambio disminuye con la tendencia a la saturación alcanzado una temperatura máxima alrededor de 65 °C, para un tiempo de 45 minutos, condiciones bajo las cuales se garantiza la estabilidad térmica del sustrato de algodón.

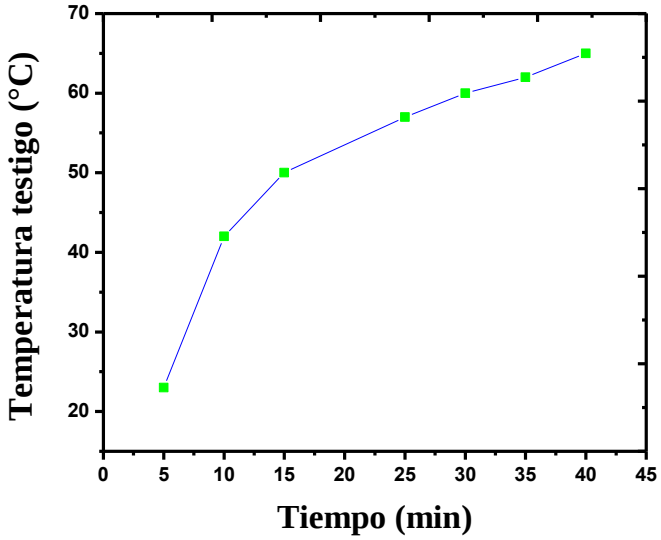

Figura 11. Dependencia de la temperatura del testigo vs tiempo de depósito.

3.1.3 Procedimiento de síntesis

Inicialmente se inyectó aire para abrir el reactor que se encuentra al vacío, después se colocó el filamento de tungsteno en su socket y se sujetó con prisioneros el portamuestras (anillo metálico) correspondiente al sustrato de tela. Después se ajustó la distancia de separación entre fuente y sustrato ($D_{F\text{-}S}$) tanto para la muestra de algodón como el testigo.

Para el caso del testigo (vidrio de cuarzo) se colocó sobre el portamuestras y con grapas metálicas se sujetó para que no se moviera durante el proceso de depósito. Posteriormente, dentro de la cámara se estableció un vacío de trabajo del orden de $1x10^{-4}$ Torrs.

Una vez que se alcanza estabilidad del vacío se aplica el voltaje al filamento tomando en consideración la **Ecuación 3,** para fijar la temperatura de operación. Teniendo las condiciones preestablecidas de vacío y temperatura se abre el obturador y se toma el tiempo de depósito. Finalizado el proceso de depósito, se corta el suministro de voltaje a la fuente y se dejan pasar 5 minutos para enfriar el filamento. Finalmente, se inyecta aire nuevamente a la cámara para abrir el reactor y extraer la muestra.

Es preciso mencionar que se emplearon dos valores para D_{F-S} siendo de 1.5 y 2 cm y para los tiempos de depósito fueron los siguientes: 0.5, 2, 11, 40 y 45 min. La temperatura de filamento se varió desde 1, 039 °C hasta 3, 234 °C. Mientras que la temperatura de la tela se asumió en el intervalo de 23 °C hasta 67 °C de acuerdo con los resultados presentados en la **Figura 11**. En la **Tabla 3** se resumen las condiciones experimentales de síntesis.

Tabla 3. Resumen de las condiciones experimentales de síntesis.

No. Sustrato	No. Testigo	D_{F-S} (cm)	T_D (minutos)	T_F (°C)	T_T (°C)
A1	**T1**	2	0.5	1, 401	23
A2	**T2**	2	2	1, 140	23
A3	**T3**	2	2	1, 423	23
A4	**T4**	2	11	1, 043	43
A5	**T5**	1.5	11	1, 191	43
A6	**T6**	2	11	3, 007	43
A7	**T7**	1.5	11	1, 509	43
A8	**T8**	2	11	1, 048	43
A9	**T9**	2	45	1, 039	67
A10	**T10**	2	40	3, 234	65

3.2 Caracterización

En este apartado, se describen las bases teóricas de las técnicas de caracterización empleadas para la determinación de las propiedades morfológicas, estructurales, químicas y ópticas de los recubrimientos de WO_3.

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (**SEM** del inglés scanning electron microscopy), es una técnica que se basa en las señales que se generan en la superficie de una muestra cuando la misma es bombardeada con un haz de electrones con energías comprendidas entre 1 eV y 30 keV. [127]

Cuando el haz incidente de electrones golpea la muestra, se emiten rayos X y tres tipos de electrones: electrones retrodispersados (o primarios), electrones secundarios y electrones Auger (Ver **Figura 12**). Los electrones secundarios que escapan de la superficie provienen de regiones de solo algunos nm y poseen energías inferiores a los 50 eV. Los mismos se utilizan para generar imágenes con contraste topográfico de alta resolución. [128] Una fracción de los electrones incidentes, luego de sufrir interacciones elásticas e inelásticas

vuelven a salir de la muestra. Estos electrones, los cuales pueden provenir de regiones cercanas a los 1, 000 Å (dependiendo del número atómico promedio de la muestra y de la energía del haz incidente) se denominan electrones retrodispersados, y son utilizados para brindar imágenes de contraste por número atómico.

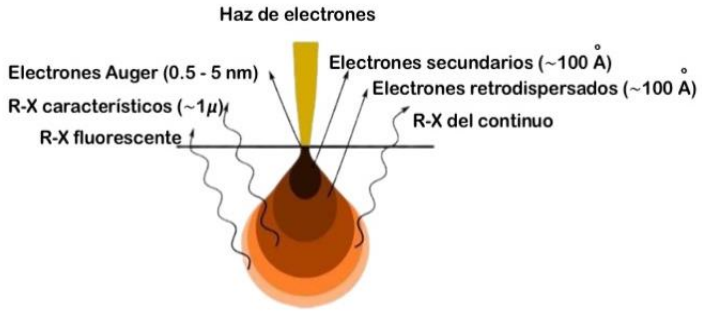

Figura 12. Representación esquemática de la interacción de un haz de electrones con un material y el origen de las diferentes señales emitidas desde su volumen. [128]

En la **Figura 13** se presenta un diagrama esquemático del funcionamiento del microscopio SEM. La columna de electrones tiene las bobinas de barrido y el haz de electrones pasa a través de ellas hasta la lente final. Esto desvía el haz en direcciones verticales y horizontales para que pueda realizar el escaneo barrido (mapa de pixeles) sobre el área rectangular de la superficie. Las señales se detectan y amplifican con la ayuda de dispositivos electrónicos, mostrándolas como imágenes en un tubo de rayos catódicos. El escaneo de trama está sincronizado con el microscopio. La imagen expuesta es un mapa de distribución de la intensidad de la señal emitida desde el área escaneada del espécimen. [129]

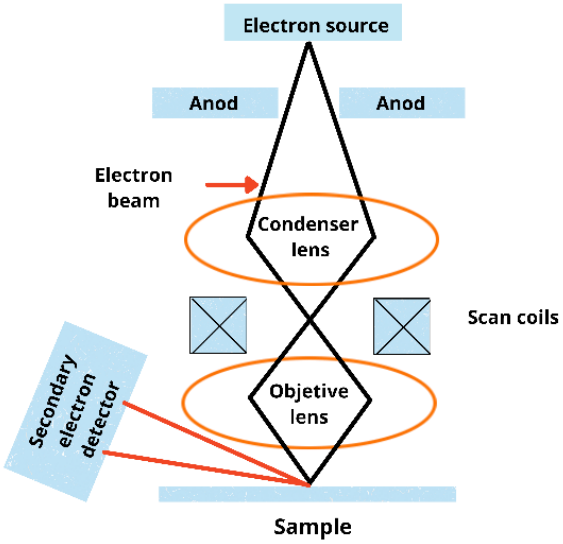

Figura 13.Esquema básico de un microscopio electrónico de barrido. [130]

Las Micrografías se obtuvieron a través de un SEM, Microscopio Electrónico de Barrido-Tesca Vega instalado en el laboratorio del Centro de Investigación en Fisicoquímica de Materiales, el cual no cuenta con el detector EDS. Las mediciones de EDS se realizaron en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías (CNMN) del IPN.

3.2.1.1 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)

La espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS del inglés energy dispersive spectrometry). Es una técnica que proporciona un mapeo general de la muestra mediante el análisis de elementos cercanos a la superficie y estima el análisis elemental o la caracterización química en diferentes posiciones. [131] Un haz de electrones con energía de 10-20 keV golpea la superficie de la muestra conductora, por lo tanto, la energía de los rayos X emitidos depende del material examinado. Moviendo el haz de electrones a través del material, se puede obtener una imagen de cada elemento de la muestra. [131]

Los cuatro componentes principales de la configuración de EDS son: la fuente de excitación (haz de electrones o haz de rayos X), el detector de rayos X, el procesador de pulsos y el analizador. [132]

Se hizo EDS de las muestras para determinar el porcentaje atómico de sus elementos constituyentes, mediante un Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FE-SEM-JEOL modelo JEM-JSM-7800F.

3.2.1.2 Microscopía electrónica de transmisión TEM

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM del inglés high revolution transmission electron microscopy) permite obtener imágenes de la estructura cristalográfica de una muestra a escala atómica.

Cuando un haz de electrones se transmite a través de una muestra, esta interactúa y los electrones transmitidos se utilizan para formar la imagen mediante la ampliación y enfoque utilizando una lente objetiva. La **Figura 14** muestra los componentes básicos en el microscopio TEM.

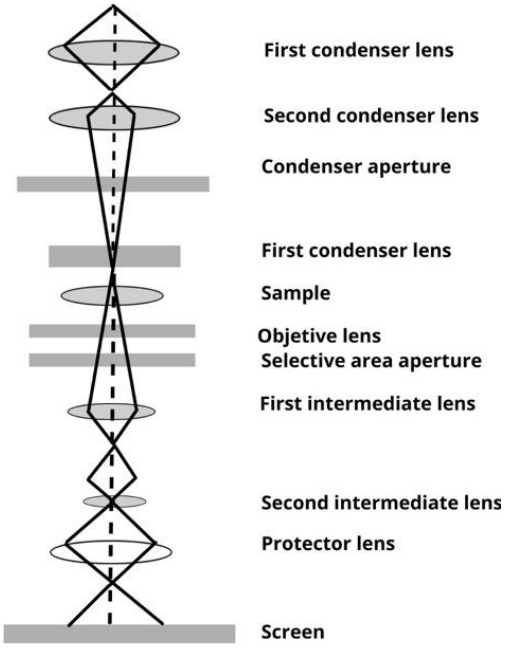

Figura 14. Esquema de componentes básicos del microscopio electrónico de transmisión (TEM) [129]

A diferencia de la microscopia convencional, este no utiliza la absorción para crear imágenes; en cambio, las imágenes se crean a partir de la interferencia en el plano de la imagen. Con esta alta resolución, es posible visualizar estructuras cristalinas, [133] defectos cristalinos y átomos individuales. [134]

Preparación de muestras para HR-TEM

Para las dos muestras, se retiró mecánicamente el recubrimiento del algodón con la ayuda de una aguja de jeringa. Posteriormente, se disolvió el material obtenido en alcohol isopropílico, la solución se sonificó por 60 minutos, a una temperatura de 85 °C para su homogenización. Enseguida, para el análisis se tomó una gota de la solución, la cual se depositó directamente sobre una rejilla de cobre, por último, se dejó secar bajo iluminación por un lapso de 10 minutos.

Los recubrimientos se caracterizaron mediante un Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM-JEOL modelo JEM-ARM200CF).

3.2.2 Difracción de rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas que se encuentran entre la luz ultravioleta y los rayos gamma en el espectro electromagnético. Los rayos X se caracterizan por las longitudes de onda relativamente cortas de 0.01-100 Å. [135] Dos procesos diferentes participan en las interacciones de los rayos X con la materia: la excitación o la dispersión con el medio.

La difracción de rayos X es una técnica versátil no destructiva que revela información detallada sobre la composición química y la estructura cristalográfica de los materiales. La difracción de rayos X se basa en la dispersión elástica. Ese es el cambio de dirección del movimiento de las ondas electromagnéticas sin ninguna pérdida de energía. La difracción resulta de la suma coherente de todas las ondas electromagnéticas que se difunden desde los átomos que pertenecen a la misma familia de planos reticulares.

Solo cuando se cumple la condición de la Ley de Bragg **(Ecuación 5)** el detector dará un pico correspondiente a la radiación difractada por la muestra en la dirección, ver **Figura 15**.

$$2d \operatorname{sen}(\theta) = n\lambda \qquad (5)$$

Al variar el ángulo theta ***(θ)***, (ángulo de incidencia) las condiciones de la Ley de Bragg se satisfacen con diferentes espaciados ***d,*** (distancia entre los planos) en materiales policristalinos, ***n*** denota un entero, y **λ** denota la longitud de onda del haz.

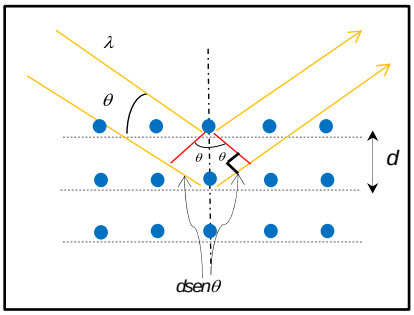

Figura 15. Representación esquemática del proceso de difracción de rayos X. [135]

El trazado de las posiciones angulares y las intensidades de los picos de radiación difractados resultantes produce un patrón, que es característico de la muestra. Los patrones de difracción constituyen evidencia de la disposición periódica de los átomos en los cristales.

Se realizaron mediciones de Difracción de Rayos X sobre: una tela de algodón sin recubrimiento (**A0** Pristina), una tela con recubrimiento (**A7** Tela) y sobre un testigo de

cuarzo (**T7**), empleando un difractómetro Marca-Bruker modelo D8 Disco con 0.02 grados de resolución en condiciones de ángulo rasante (0.2 grados)

3.2.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que en pocos segundos proporciona información química y estructural de un material. Al igual que la espectroscopia de infrarrojo (IR), la espectroscopia Raman analiza las propiedades basadas en vibraciones a nivel molecular, a diferencia de la técnica IR la cual implica la absorción infrarroja, Raman se fundamenta en la dispersión de la luz.

La espectroscopia Raman mide la intensidad y frecuencia de los fotones que se dispersan inelásticamente en un material al ser irradiado con luz monocromática, procedente de un láser en el rango visible, infrarrojo o ultravioleta cercano. Cuando una radiación monocromática incide sobre una muestra, se dispersa en todas las direcciones debido a la interacción con las moléculas del material. [136] La mayor parte de esta radiación dispersada tiene una frecuencia igual a la frecuencia de la radiación incidente (E_0) y se conoce como dispersión de Rayleigh, tal como se muestra en la **Figura 16**, donde en **(a)** se muestra el diagrama de energía para procesos de dispersión Rayleigh y Raman y en **(b)** la molécula dispersando un haz de luz láser incidente.

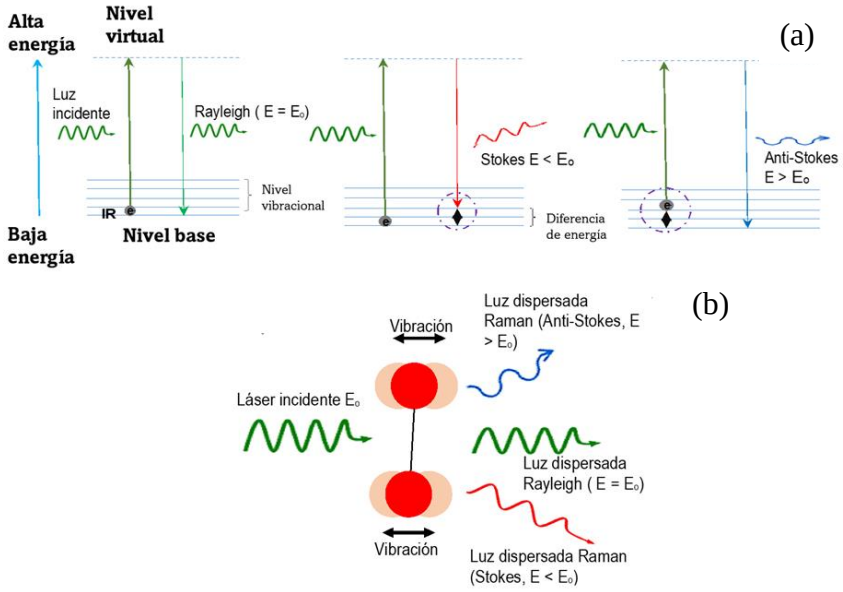

Figura 16. (a) Diagrama de energía para procesos de dispersión Rayleigh y Raman (b) Molécula dispersando un haz de luz láser incidente. [136]

Cuando la frecuencia de la radiación incidente es mayor a la de la radiación dispersada se genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en estado elevado

de energía vibracional, la dispersión Raman se llama anti-Stokes, siempre y cuando la molécula decaiga a un estado de energía menor a la inicial. [136]

La dispersión Raman contiene siempre líneas Stokes y anti-Stokes, las cuales tienen valores de frecuencia idénticos. Por ello, la diferencia de frecuencia entre la luz incidente y dispersada es independiente de la longitud de onda de la luz incidente. Sin embargo, a temperatura ambiente, la línea Stokes tiene una intensidad mayor que la anti-Stokes. Los iones, enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. Estas oscilaciones en torno a las posiciones de equilibrio de los iones se realizan con frecuencias bien determinadas en función de que iones intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. Un cambio de simetría de la estructura cristalina dará lugar a un cambio en las características de los enlaces, lo que se traducirá en un cambio en el espectro Raman característico del material objeto de estudio. [137]

Preparación de muestras Raman

Con el objetivo de minimizar la contribución de la señal Raman del algodón y obtener mediciones Raman confiables de los recubrimientos, se optó inicialmente por fijador un hilo con cinta de grafito sobre un sustrato silicio cristalino (1 0 0), para diferenciar claramente las regiones entre el depósito y el sustrato se empleó el detector de electrones retrodispersados del SEM para obtener el contraste composicional, para localizar sin ambigüedad las regiones en donde se depositó homogéneamente el WO_x. Una vez identificadas dichas regiones, estas se marcaron cuidadosamente con referencia soporte de silicio y se procedió a hacer las mediciones Raman sobre la región de interés, ver **Figura 17**.

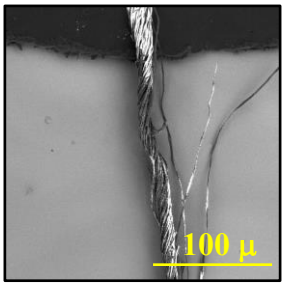

Figura 17. Micrografía SEM de un hilo con recubrimiento de WO_3 colocado sobre un soporte de silicio.

La Espectroscopia Raman se realizó empleando un Micro-Raman, marca HORIBA-JOBIN YVON, modelo Lab. RAM-HR. La medición se realizó en el intervalo en número de onda de 90 cm^{-1} a 1000 cm^{-1}, con una potencia de 3.9 mW/cm^2 con un lente de 10 X sin filtros.

3.2.4 Espectroscopia FTIR con accesorio de ATR

El análisis FTIR en inglés: Fourier Transformed Infra Red, se utiliza para la identificación de materiales orgánicos, inorgánicos y poliméricos utilizando luz infrarroja para escanear las muestras. Las alteraciones en el patrón característico de las bandas de absorción indican claramente un cambio en la composición del material. Por lo tanto, los espectros de IR indican enlaces químicos, grupos funcionales, así mismo ayudan a identificar compuestos moleculares, cadenas laterales y enlaces cruzados que corresponden a las frecuencias vibratorias características en el rango del IR. [138]

Un diagrama esquemático de FTIR se representa en la **Figura 18**. Un espectrómetro FTIR típico incluye una fuente, una celda de muestra, un detector, un amplificador, un convertidor de señal analógica a digital (A/D) y una computadora. La radiación de la fuente llega al detector después de que pasa a través del interferómetro. La señal se amplifica y se convierte en una señal digital por el convertidor y amplificador A/D, después de lo cual la señal se transfiere al ordenador donde se lleva a cabo la transformada de Fourier. [129]

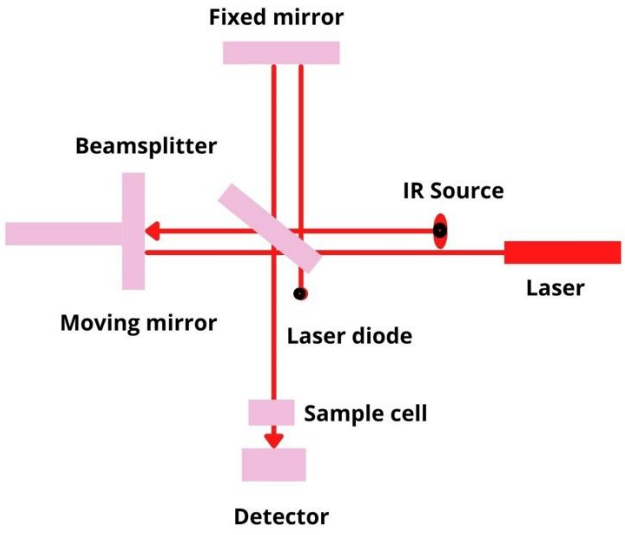

Figura 18. Diagrama esquemático de un FTIR. [129]

La radiación infrarroja desde 10,000 a100 cm^{-1} se envía a través de la muestra con parte de la radiación absorbida y algunos pasan a través. La radiación que se absorbe es convertida por la muestra en energía vibratoria o rotatoria. La señal resultante obtenida en el detector es un espectro generalmente de 4000 a 400 cm^{-1}, que representa la huella molecular de las muestras. Cada molécula tiene una huella digital única, lo que hace de FTIR una herramienta invaluable para la identificación química. [139]

Los espectros infrarrojos también se pueden obtener reflejando el haz IR en la superficie de una muestra. Esta técnica se aplica cuando no es posible obtener un espectro IR mediante una técnica de transmisión. La reflectancia total atenuada (ATR), también conocida como

ATIR (reflectancia interna total atenuada), se basa en la reflectancia interna múltiple del haz IR en la superficie de la muestra utilizando. [129]

El accesorio ATIR consta de un cristal de alto índice de refracción (por ejemplo, bromo-yoduro de talio). La **Figura 19 (a)** muestra la vista superior donde se observa un disco metálico plano, el cual cumple la función de portacristal. El accesorio ATIR utiliza una propiedad de reflexión interna total que resulta en una onda evanescente. Cuando un haz IR pasa a través del cristal ATIR de tal manera que se refleja al menos una vez en la superficie interna en contacto con la muestra, ver **Figura 19 (b).** Esta reflexión forma la onda evanescente que se extiende hacia la muestra. La profundidad de penetración en la muestra es de 0.5 y 2 μm. En las regiones del espectro infrarrojo donde la muestra absorbe energía, la onda evanescente se atenuará o alterará. La energía atenuada de cada onda evanescente se devuelve al haz IR, que luego sale por el extremo opuesto del cristal y se pasa al detector en el espectrómetro IR, el sistema genera entonces un espectro infrarrojo. [140]

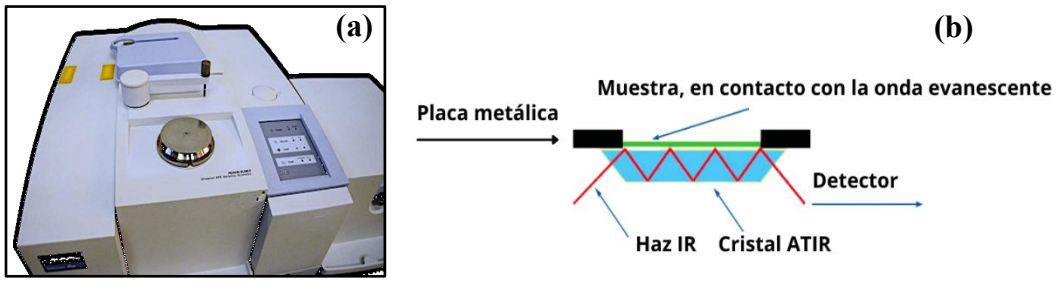

Figura 19. (a) Vista superior del sistema FTIR.
(b) Diagrama de Funcionamiento del sistema ATR. [140]

Los espectros de FTIR se midieron en un AT-FTIR-Perkin Elmer, modelo Spectrum One, en una longitud de onda entre 650 – 4000 cm^{-1}.

3.2.5 Espectroscopia UV-Vis difusa con accesorio de esfera integradora

La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) es una técnica empleada para medir las propiedades ópticas en materiales no traslucidos o de superficie rugosa (opacos), los materiales en forma de polvos, las películas delgadas poliméricas y telas.

De manera general, cuando se parte de muestras planas, la transmisión de la luz es especular (directa), ver **Figura 20 (a)**. A pesar de que cada rayo sigue la ley de reflexión especular, la rugosidad del material hace que cada rayo encuentre una superficie con diferente orientación, y cuando estos se reflejan se dispersan en diferentes direcciones, ver **Figura 20 (b)**. Para las muestras en polvo ocurre este mismo fenómeno, ya que, cuando la radiación incide en la superficie del polvo finamente dividido, tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Cuando la superficie de un material o muestra es rugosa, los rayos de

luz se reflejarán y dispersarán en todas direcciones (reflexión difusa). Sin embargo, como hay un sin número de superficies con orientación aleatoria, la radiación se reflejará en todas direcciones, ver **Figura 20 (c)**. [141]

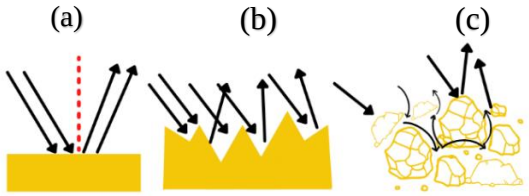

Figura 20. (a) reflectancia especular (superficies lisas), (b) reflectancia difusa (superficies rugosas) y (c) reflectancia difusa (polvos). [141]

3.2.5.1 Esquema de interacciones de la luz en una tela

Se describe un enfoque que provee más información que los enfoques tradicionales, además de que tiene el potencial de ofrecer un profundo entendimiento y, por lo tanto, estudiar las propiedades ópticas de los textiles. [59] Naturalmente el método es aplicable otros bloqueadores contra la radiación UV en tela, ver **Figura 21**

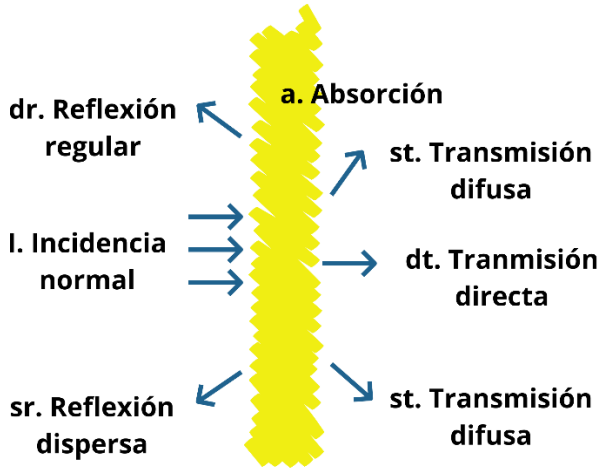

Figura 21. Esquema de interacción de la luz con una tela. [59]

Al examinar las interacciones entre la luz y el tejido, la luz incidente que normalmente ilumina un tejido se divide de la siguiente manera: parte de la luz se convierte en reflexión regular (incluida la reflexión especular y difusa) en la interfaz, marcada como ***dr***; otra parte entra en el tejido y es absorbida por el material; algunos pasan a través de la tela sin modificar la dirección, registrada como ***dt***; mientras que otra parte entra en el tejido y se dispersa debido a la estructura desigual del tejido y / o los aditivos en el tejido. La reflexión difusa genera el mismo efecto que la reflexión, denominada reflexión dispersada ***sr***, mientras que la luz

dispersada también pasa a través de la tela; las porciones que mantienen la misma dirección que la del rayo incidente se registran como ***dt***; el resto, desviándose de la dirección del incidente, se denomina ***st*** de transmisión difusa (o dispersada).

Según el esquema, se mantienen las siguientes relaciones de la **Ecuaciones 6-9**, reflexión total, absorción, transmisión total e incidencia, respectivamente.

$$\mathbf{R = dr + sr} \qquad \mathbf{(6)}$$

$$\mathbf{A = a} \qquad \mathbf{(7)}$$

$$\mathbf{T = dt + st} \qquad \mathbf{(8)}$$

$$\mathbf{I = R+A+T} \qquad \mathbf{(9)}$$

donde "**ρ**" "es la *reflectancia*", "**τ**" es la *transmitancia*, "**sτ**" es la "*transmitancia dispersa"*, y "**α**" es la absorbancia. Donde ***R*** es la reflexión total, ***A*** es la absorción, ***T*** es la transmisión total y ***I*** es el rayo incidente, **Ecuaciones 10- 13**, reflectancia, transmitancia, transmitancia dispersa y absorbancia, respectivamente.

$$\rho = \frac{\mathbf{R}}{\mathbf{I}} \qquad \mathbf{(10)}$$

$$\tau = \frac{\mathbf{T}}{\mathbf{I}} \qquad \mathbf{(11)}$$

$$s\tau = \frac{\mathbf{st}}{\mathbf{I}} \qquad \mathbf{(12)}$$

$$\alpha = \frac{\mathbf{A}}{\mathbf{I}} = 1 - \rho - \tau \qquad \mathbf{(13)}$$

Con un accesorio llamado "esfera integradora". Este accesorio proporciona la capacidad de recolectar un espectro de reflectancia cuantitativo a partir de muestras altamente irregulares, pero adquiriendo solamente luz difusa no solo la señal especular.

A continuación, en la **Figura 22** se muestra la trayectoria de la luz en una esfera integradora de 110 mm de un espectrofotómetro. [59]

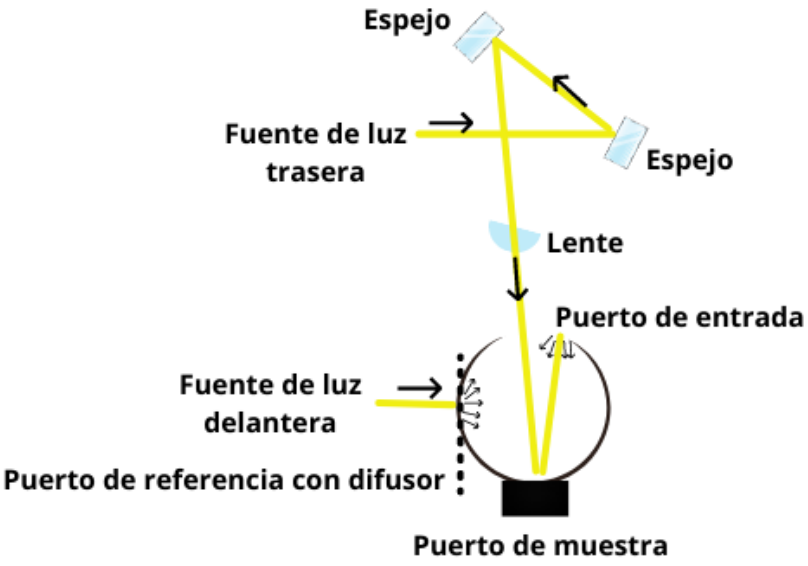

Figura 22. Trayectoria de la luz en la esfera integradora de un espectrofotómetro UV-Vis. [59]

El funcionamiento del equipo consiste básicamente en iluminar la muestra con luz blanca y determinar la proporción de luz que refleja dicha muestra, para cada longitud de onda del intervalo de interés.

Las propiedades ópticas de los recubrimientos se midieron con espectroscopia UV-Vis con accesorio de Difusa, en un Cary Modelo: 100, Marca Agilent.

3.2.5.2 Estimación de la banda de energía prohibida por Kubelka-Munk (K-M)

Para describir la intensidad de la reflexión difusa en términos cuantitativos, se usó el método de Kubelka-Munk (***K-M***). [142]

El modelo ***K-M*** define un coeficiente de dispersión, ***S*** y un coeficiente de absorción, ***K***, para modelar las propiedades ópticas de una muestra no convencional como es el caso de una tela. Para ello, también se considera que la muestra es infinitamente gruesa, de modo que toda la luz incidente es absorbida o reflejada, pero no transmitida.

La función ***K-M*** (o de reemisión), **F** (R_∞), está relacionada con los coeficientes de dispersión y absorción por la **Ecuación 14**.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{S} \qquad (14)$$

Donde R_∞ está definido por la **Ecuación 15**:

$$R_\infty = \frac{R_{muestra}}{R_{referencia}} \qquad (15)$$

De acuerdo con la teoría de estructura de bandas, el coeficiente de absorción lineal de los materiales está relacionado con su energía de banda prohibida E_g, [105] mediante la siguiente **Ecuación 16**:

$$(\alpha h\nu) = C(h\nu - E_g)^n \qquad (16)$$

Donde α es el coeficiente de absorción lineal, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación electromagnética incidente, C es una constante de proporcionalidad, E_g es el valor de la banda prohibida y n toma el valor de 2 para semiconductores con brecha directa y ½, para semiconductores de brecha prohibida indirecta.

De la combinación de las dos ecuaciones anteriores, se obtiene se obtiene la expresión de la **Ecuación 17**:

$$[F(R)_\infty h\nu]^{\frac{1}{n}} = C(h\nu - E_g) \qquad (17)$$

Así, para la determinación de brecha prohibida para muestras en polvo o rugosas se puede realizar a partir de una gráfica $[F(R)_\infty h\nu]^{\frac{1}{n}}$ **vs** $h\nu$

Para obtener el valor del ancho de banda prohibida, se grafica $F(R_\infty)$ como una función de la energía del fotón $(h\nu)$, realizando una regresión lineal de la parte más recta de la curva y extrapolando la recta asumiendo que $F(R_\infty) = 0$ se encuentra la intersección con el eje de las abscisas $(h\nu)$, que corresponde al valor del ancho de banda prohibida E_g. [143]

3.2.6 Protección contra la radiación ultravioleta

3.2.6.1 La exposición de los rayos UV en la piel humana.

La radiación UV excesiva produce daño celular y causa inflamación de la piel, cuyas consecuencias obvias son la eritema o quemadura solar. El valor recíproco de estas dosis de radiación de la cutícula se denomina efectividad del eritema cuyo máximo se produce a 308 nm.

La dosis total de UV R que llega a la piel es un factor importante en la aparición tanto de eritema como de cáncer de piel. [144] El denominado Factor de protección ultravioleta UPF

se define como la capacidad de un tejido para bloquear radiación UV, consecuentemente proteger la piel contra las quemaduras solares (eritema). [144]

La radiación Ultravioleta (UV) se divide en: UV cercano (290- 400 nm), UV lejano (180-290 nm) y UV del vacío (por debajo de 180 nm).

El espacio de radiación ultravioleta (UV R del inglés Ultra Violet Radiation) se divide en 3 categorías basadas en la longitud de onda, UV A, B y C. La región UV A entre 320-400 nm. La sobredosis de radiación UV A en la piel puede provocar reacciones y daños crónicos, como la aceleración del envejecimiento de la piel. UV B entre 290-320 nm. La sobredosis de la región UV B en la piel causa reacciones agudas y crónicas y daños tales como eritema (enrojecimiento de la piel) o quemaduras solares. UV C por debajo de 290 nm. Es absorbida casi por completo por la capa de ozono y no afecta a la piel. [145]

Por otra parte, la exposición excesiva a la radiación UV o la luz solar también causa la decoloración del color y la reducción de la fuerza de los textiles, lo que afecta a su aspecto estético y vida útil. La propiedad de absorción UV inherente en los tejidos varía en función de su estructura, construcción, densidad del hilo, factor de cobertura, espesor, porosidad, la naturaleza de la fibra, color y aditivos utilizados. [146], [147]

3.2.6.2 El factor de protección contra la radiación ultravioleta en textiles

El espectro de acción del eritema es ampliamente utilizado para evaluar los efectos negativos de las fuentes de radiación UV (con mayor frecuencia el sol) en la piel humana. El espectro de acción estándar del eritema proporciona una representación internacionalmente aceptada de la efectividad incidente de eritema de las longitudes de onda en la parte UV del espectro. Consiste en un ajuste matemático a los datos experimentales. [148]

El espectro solar estándar de irradiancia es la energía del Sol en la superficie de la Tierra. Cambia con el tiempo, las horas, las estaciones del año y la localización. Recientemente son simulaciones que se obtienen como datos en tablas.

El método de prueba para evaluar la protección contra la radiación ultravioleta es de la AATCC de sus siglas en inglés American Association of Textile Chemists and Colorists, el No. 183 2010. [149]

El factor de protección ultravioleta (UPF del inglés Ultraviolet Protection Factor) es el término científico utilizado para indicar la cantidad de protección ultravioleta (UV) que proporcionada la tela a la piel. Este se lleva a cabo normalmente en las regiones UV A y UV B. [150] En la **Figura 23**, muestra el espectro de irradiancia de eritema relativo es $E(\lambda)$, el espectro solar estándar de irradiancia $S(\lambda)$, la transmitancia total del espécimen textil, por último, el producto de las dos variables $E(\lambda) * S(\lambda)$.

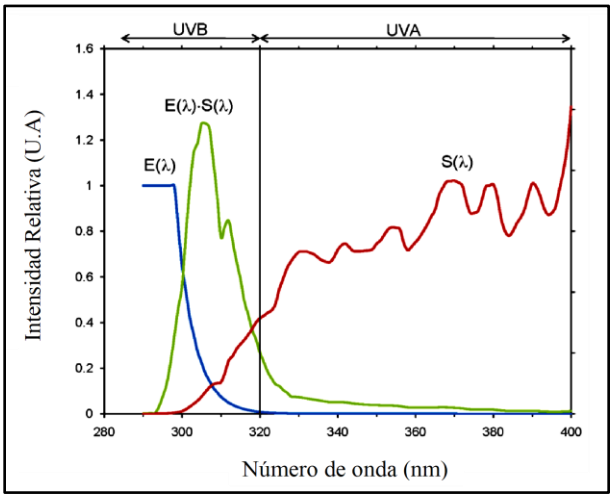

Figura 23. Espectro del eritema relativo E(λ), irradiación espectral solar estándar S(λ) y E(λ)•S(λ) en la región UV. [151]

Ecuación para calcular el UPF, en el rango de 280 a 400 nm según la **Ecuación 18**:

$$UPF = \frac{\sum_{\lambda=280}^{400} E_\lambda x S_\lambda x \Delta_\lambda}{\sum_{\lambda=280}^{400} E_\lambda x S_\lambda x T_\lambda \Delta_\lambda} \qquad \textbf{(18)}$$

Donde:

E_λ = efectividad espectral del eritema relativa.

S_λ = irradiancia espectral solar.

Δ_λ = intervalo de las mediciones (nm).

T_λ = promedio espectral de transmitancia difusa del espécimen.

Para calcular la transmitancia efectiva [152] se usa la siguiente expresión, **Ecuación 19**:

$$UVR = \frac{1}{UPF} * 100 \qquad \textbf{(19)}$$

En la **Tabla 4** se muestra la clasificación del factor de protección ultravioleta UPF, la categoría de protección UV R, la transmitancia efectiva, así como el porcentaje de bloqueo de UV. [153], [154]

Tabla 4. Clasificación de UPF.

Rango UPF	Categoría de protección UV R	% Transmisión efectiva	% Bloqueo de radiación UV
15 - 24	Buena	6.7 - 4.2	93.3 - 95.9
25 - 39	Muy buena	4.1 - 2.6	96.0 - 97.4
40 - 50 +	Excelente	≤ 2.5	97.5 - 98.0 +

CAPÍTULO IV

4 Análisis y discusión de resultados

En este **Capítulo** se describen los resultados de las caracterizaciones obtenidos por SEM, HR-TEM, EDS, Rayos X, micro Raman, AT-FTIR y UV Vis Difusa de los recubrimientos por HFCVD de WO_3.

Se inicia la discusión de las propiedades morfológicas en función de las condiciones de síntesis, haciendo énfasis en el espesor de los recubrimientos. Posteriormente, se trata el análisis de la composición química y estructura cristalina de los mismos. Así como las propiedades ópticas, a través de la estimación de energía de banda prohibida, la evaluación de su funcionalidad de protección contra la radiación ultravioleta (UPF), por último, se describe una evaluación simple del efecto fotocrómico.

Es importante aclarar que algunas de las muestras de la corrida experimental no lograron completarse por cuestiones técnicas, como la falta de disponibilidad en los equipos de caracterización, la destrucción de algunas muestras por el reto de realizar mediciones sobre sustratos no convencionales. Sin embargo, el presente trabajo deja un sustento para evitar dichos errores y enriquecer posibles futuros trabajos sobre el tema.

4.1 Caracterización morfológica por microscopía SEM

4.1.1 Micrografía SEM de tela prístina

Con el objetivo de comprobar la efectividad del lavado se realizaron micrografías por SEM de una muestra de tela de 1.5 cm^2. Este mapeo consto de buscar partículas o residuos del lavado. De la exploración por SEM no se encontró restante alguno, además, las fibras de algodón conservaron su calidad.

En la **Figura 24**, se muestra una micrografía por SEM de un hilo de algodón prístino **(A0)** limpio.

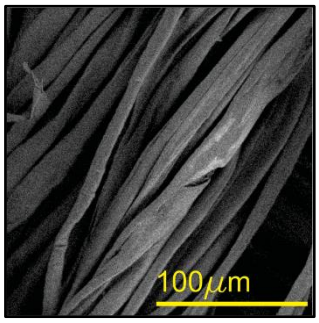

Figura 24. Micrografía SEM de un área de 200 µm^2.

En la **Figura 24** se puede observar un hilo limpio (prístino), que está compuesto de un manojo de fibras semialineadas con diámetros de aproximadamente 20 µm, las cuales presentan una superficie rugosa y con dobleces (convoluciones). En esta medición se tuvieron dificultades para adquirir la micrografía SEM a mayores amplificaciones debido a problemas de acumulación de carga en la superficie de los hilos, esto como consecuencia de la naturaleza orgánica de la celulosa.

4.1.2 Micrografías por SEM de los recubrimientos de WO_x sobre fibras de algodón

En la **Figura 25**, se muestran las micrografías SEM de fibras con recubrimiento de WO_x mediante HFCVD. La **Figura 25 (a)** corresponde a la muestra **A1** y en la **Figura 25 (b)** se muestra la **A2**, las cuales fueron obtenidas empleando tiempos de depósito (T_D) y temperaturas de filamento (T_F) de: 0.5 minutos y 1, 401 °C, de 2.0 minutos y 1, 140 °C, respectivamente, en ambas muestras la D_{F-S} se fijó a 2 cm.

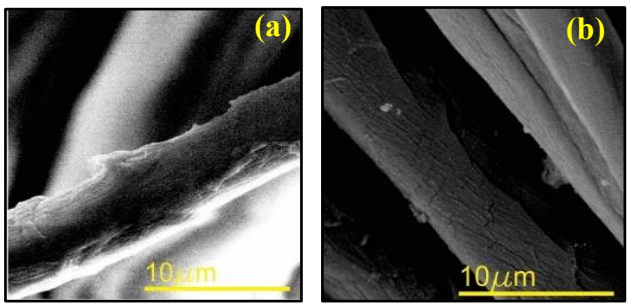

Figura 25. (a) Recubrimiento de la muestra A1, tiempo de depósito de 0.5 min. (b) A2, tiempo de depósito 2 min.

La morfología de la muestra **A1** revela que a pesar de que el tiempo de depósito fue corto se puede apreciar un recubrimiento delgado en toda la superficie de la fibra de algodón. Además, a estas magnificaciones ya fue posible obtener una imagen de SEM sin problemas de resolución por efectos de carga, como ocurría en el caso de la fibra prístina.

Mientras que la imagen de SEM de la muestra **A2** indica claramente que el recubrimiento es más grueso, dado que, en ciertas regiones se observan fisuras como consecuencia del aumento del volumen.

A continuación, se consideran recubrimientos que fueron depositados a tiempos largos, temperaturas de filamento similar y una distancia de separación igual que el caso anterior. En la **Figura 26**, se observan las imágenes de SEM de las muestras **A8** y **A9**, con condiciones

de síntesis, tiempo de depósito y temperatura de filamento de: 11 minutos y 1, 048 °C, 45 minutos y 1, 140 °C, respectivamente.

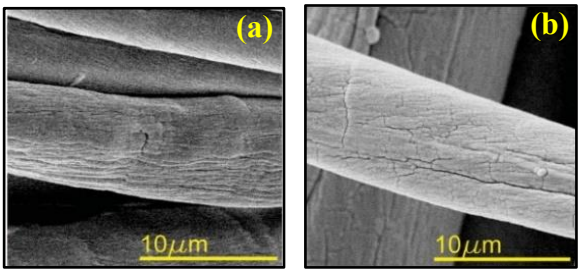

Figura 26. (a) A8, tiempo de depósito 11 min.
(b) A9, tiempo de depósito 45 min.

4.1.3 Micrografías SEM de los espesores de los recubrimientos

Con la finalidad de obtener información adicional de los depósitos, se procedió a determinar los espesores sobre el algodón y en los testigos (vidrios de cuarzo).

El procedimiento para medir el espesor consistió en realizar un daño mecánico en la zona una punta fina. La medición de los espesores sobre las fibras fue posible para aquellos que fueron los suficientemente gruesos (tiempos de depósito largos), debido a que el recubrimientos estaba fuertemente adherido a la fibra de algodón, lo cual imposibilitaba retirar el recubrimiento.

En la **Figura 27 (a)** se presenta la imagen de SEM de la muestra **A9**, las condiciones experimentales para el tiempo de crecimiento, temperatura del filamento y distancia de separación entre sustrato y fuente correspondieron a 45 minutos, 1, 039 °C y 2 centímetros, respectivamente. Se puede observar claramente la interfaz entre la superficie de la fibra y el recubrimiento. En la **Figura 27 (b)** se observan los fragmentos obtenidos que fueron usados para medir el espesor mediante las mediciones de SEM.

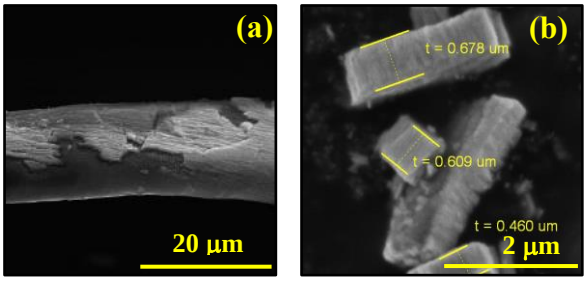

Figura 27. Micrografías de SEM de la muestra A9.

(a) Daño mecánico. (b) Fragmentos del recubrimiento.

Para el caso del testigo el procedimiento consistió en hacer un daño mecánico en la zona central del recubrimiento la remoción fue eficaz, debido a la baja temperatura de síntesis (aprox. 60 °C), lo que dio lugar a una débil adherencia testigo-recubrimiento. En la **Figura 28 (a)** se presenta una imagen típica de SEM de la morfología obtenida de los recubrimientos sobre el testigo de cuarzo. De esta imagen vista desde la superficie, fue clara la presencia de fracturas que se crean en las fronteras de las aglomeraciones, estas últimas conformadas de partículas tipo esferoidales submicrométricas, para finalmente formar una morfología tipo coliflor la cual es característica de la técnica HFCVD cuando se lleva a cabo en reacciones de síntesis donde la temperatura del sustrato (T_S) está por debajo de 400 °C. [155], [156]

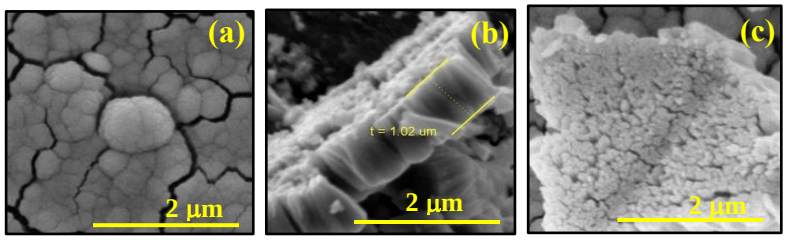

Figura 28. Película de testigo (cuarzo) de muestra T9 (a) Película vista frontal, (b) Medida del espesor. (c) Reverso de la película.

En la **Figura 28 (b)** se puede observar la medición de la sección transversal del recubrimiento, con un valor de alrededor de una micra de espesor. Además, se puede visualizar que el crecimiento se lleva a cabo de forma columnar. En la **Figura 28 (c)** se muestra la parte posterior del recubrimiento en el que se observa que la capa es altamente porosa formada de partículas con tamaños por debajo de 100 nanómetros.

Cabe mencionar que el resultado anterior es acorde con los presentados por otros autores en donde se obtuvieron capas por la misma técnica y en condiciones de depósito similares. [157], [158] Por otro lado, la densidad de fracturas por unidad de área en los recubrimientos sobre el algodón es menor, lo anterior sugiere que la adherencia mejora como consecuencia de la rugosidad propia de las fibras.

En la **Figura 29 (a)** se puede observar que para una temperatura fija de filamento (T_F) marca una tendencia de incremento de espesor tanto para el algodón como el testigo de cuarzo, de tal forma que a medida que se incrementa el tiempo de depósito (puntos rojos y negros en ambas gráficas), la medida del espesor aumenta, Además, es importante señalar que la razón de crecimiento sobre los testigos es mucho mayor en comparación con el algodón, incluso llega a ser del doble, con parámetros de síntesis: temperatura de filamento por debajo de 1, 500°C, particularmente para los tiempos de crecimiento de 11 y 45 minutos, ver **Figura 29 (b)**.

Algodón (sustrato) **Cuarzo (testigo)**

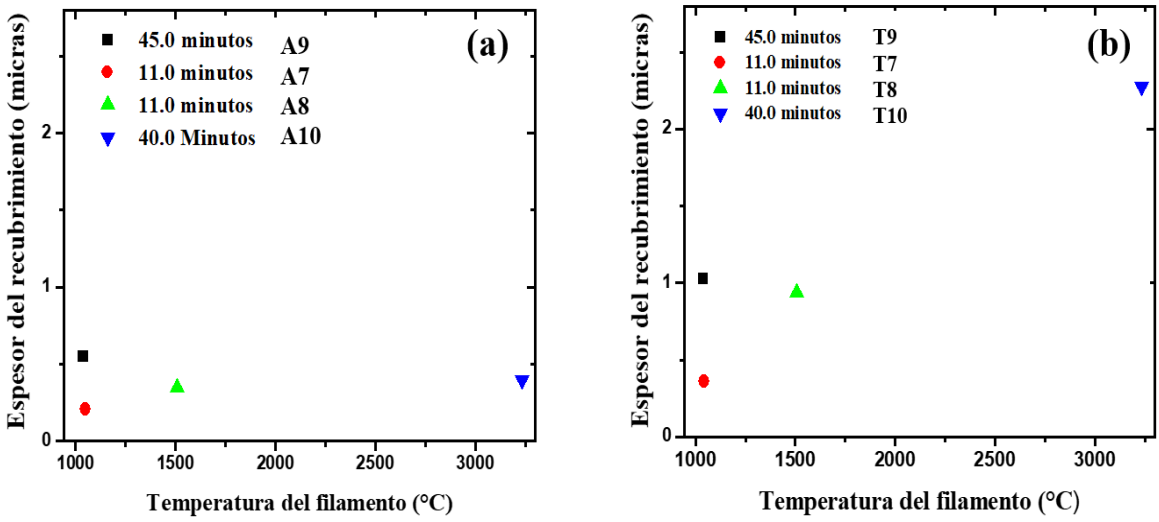

Figura 29. Espesores de los recubrimientos de WO_x.
(a) En algodón y (b) En vidrio de cuarzo.

Debido a la naturaleza de los sustratos, la tendencia de los espesores resulta ser diferente. Para el caso del algodón el espesor se mantiene en promedio aproximadamente de 500 μm, independientemente de la temperatura del filamento y el tiempo de depósito. Esto se debe seguramente a la gran área superficial de la tela de algodón.

Mientras para el caso de los testigos, a medida que el tiempo de depósito se incrementa los vapores que contienen a los clústeres de WO_x se saturan en mayor concentración, por lo que resulta en un aumento del espesor del recubrimiento. Se menciona que el óxido de tungsteno obtenido corresponde a un subóxido (WO_x), debido a que a simple vista los recubrimientos obtenidos presentaron un azul metálico, como se presentó en la **sección 2.6.2**.

La técnica HFCVD, no tiene punto de comparación con los resultados obtenidos por las rutas hidrotermales, ya que como se pudo comprobar después de revisar colecciones de reportes, los resultados por estas técnicas muestran precipitaciones y aglomeraciones entre las fibras. Por otro lado, la conformalidad observada en los recubrimientos obtenidos son análogos a los sintetizados por las técnicas: variantes de CVD [159] y ALD. [160]

4.2 Caracterización química de los recubrimientos por EDS

Con el objetivo de determinar la composición química del recubrimiento de WO_x depositado por HFCVD sobre la tela de algodón, se optó por realizar la medición mediante EDS en un área de 10 μm^2.

En la **Tabla 5** se resumen los resultados obtenidos de la cuantificación para el carbono, oxígeno y tungsteno de los recubrimientos de las muestras **A1**, **A8** y **A9**. Correspondientes a tiempos de 0.5, 11 y 45 minutos respectivamente.

Tabla 5 Medición de EDS, masa atómica (*% A*) y peso atómico (*% w*).

No. Muestra	Tiempo de depósito (min.)	Carbono (C)		Oxígeno (O)		Tungsteno (W)	
		% A	% w	% A	% w	% A	% w
A1	0.5	80.55	6.94	13.25	9.17	6.20	7.10
A8	11.0	58.41	7.22	33.82	7.47	7.77	6.88
A9	45.0	66.52	30.9	5.92	2.58	2.58	7.59

De los valores presentados en la **Tabla 5** se puede observar que en todas las muestras fue posible la identificación del tungsteno, lo cual es un indicativo adicional de que se obtiene el material deseado dado que las muestras sintetizadas presentaron un color azul metálico que se puede asignar a una fase de Magnéli. [97] Sin embargo, es preciso remarcar que en la cuantificación química para el tungsteno los errores en la medición fueron muy grandes debido a que no fue posible descartar las contribuciones del carbono y del oxígeno provenientes del sustrato de la tela de algodón.

En la **Figura 30 (a) y (b)** se muestran la imagen de FE-SEM del área de análisis y su espectro EDS correspondiente.

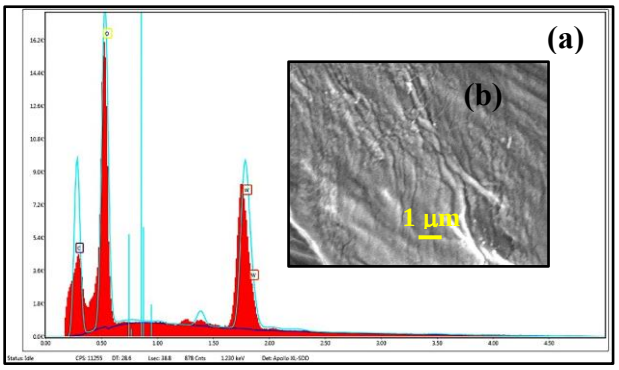

Figura 30. (a) Espectro EDS de la muestra A1. (b) Micrografía del recubrimiento de WO_x.

Finalmente, los resultados para la muestra **A1** revelan que a pesar de que el tiempo de depósito fue solamente de 0.5 min el porcentaje atómico del tungsteno no presenta valores muy distantes en comparación con las depositadas a temperaturas bajas (promedio alrededor de 1, 044 °C) y tiempos largos, mayores de 2 min (11- 45 min).

4.3 Caracterización por Rayos X

En esta sección se presenta la caracterización mediante rayos X de uno de los recubrimientos más gruesos de WO_x sobre tela, dado que los resultados para las muestras restantes fueron similares.

Las condiciones de síntesis para la muestra **A7** y su respectivo testigo **T7**, fueron: distancia de separación fuente-sustrato de 1.5 cm, tiempo de síntesis de 11 minutos, temperatura de filamento 1, 509 °C.

En la **Figura 31** se grafican tres patrones de difracción a ángulo rasante ($2\Theta = 0.02°$) que corresponden a: el recubrimiento de la muestra **A7**, su testigo **T7** y la tela prístina de referencia **A0**.

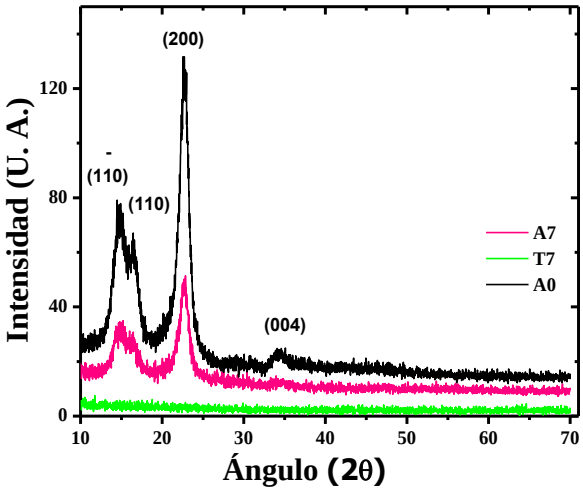

Figura 31. Difractogramas de Rayos X algodón prístino (A0), algodón con recubrimiento (A7) y el testigo con recubrimiento (T7).

El difractograma para la muestra **A0** fue indexada satisfactoriamente, a la fase I_β monoclínica, correspondiente a la celulosa de algodón. [161] La medición revela la presencia del pico de difracción más intenso en la posición 2Θ igual a 22.8° que pertenece al plano (2 0 0) y picos de menor intensidad localizados en 16.3°, 14.8° y 34.5°, estos últimos correspondientes a los planos (1 1 0), (1 $\bar{1}$ 0) y (0 04), correspondiente a la carta JCPDS: 00-056-1718.

Para el caso de la muestra **A7** se obtienen picos a las mismas posiciones que la muestra **A0** salvo que sus intensidades son menores, debido seguramente a la influencia del recubrimiento de WO_x.

La medición para el testigo (cuarzo) **T7** no exhibió picos de difracción asociados al WO_x solo se observó un pico ancho y de baja intensidad en el intervalo 2Θ de 10 a 30°, lo que sugiere que tanto los recubrimientos del sustrato de algodón como del testigo se presentó un ordenamiento de corto alcance (amorfos).

Por la técnica HFCVD, en condiciones de síntesis de baja temperatura del sustrato se han obtenido resultados similares, para lo cual los autores concluyen que para conseguir un material cristalino es necesario realizar un post tratamiento térmico en aire o elevar la temperatura del sustrato por encima de 350 °C. [120], [162] Situación que en principio comprometería la estabilidad del algodón debido a su baja resistencia térmica.

4.4 Caracterización de los recubrimientos WO_x a través de HR-TEM

Con la finalidad de obtener más información morfológica y estructural de los recubrimientos de WO_x, se efectuaron mediciones de microscopía electrónica de alta resolución (HR-TEM) a una de las muestras con mayor espesor, se eligió a la muestra **A9** como representativa, por sus condiciones de síntesis, distancia de separación de 2 cm, tiempo de depósito de 45 minutos, temperatura de filamento de 1, 039 °C y temperatura del testigo de 67 °C. En la **Figura 32 (a)** y **(d)** se pueden observar que los recubrimientos están conformados por nanocristales con tamaños aproximadamente de 5 nm.

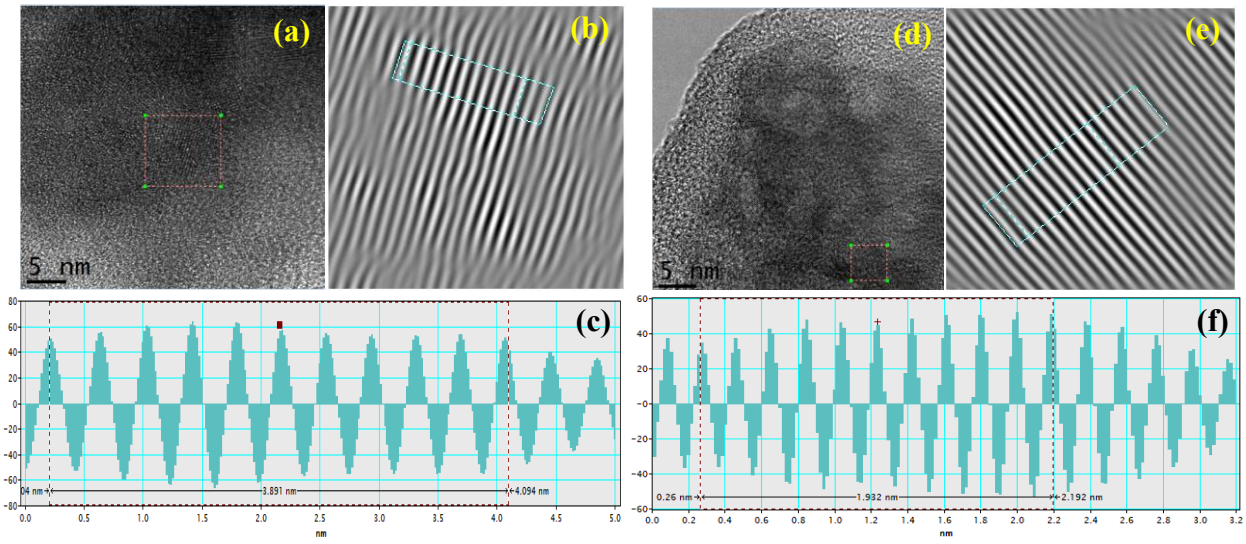

Figura 32. Imágenes de HR-TEM del recubrimiento nanoestructurado de la A9; (a) y (d), procesamiento de las imágenes mediante el programa Gatan; (b), (e) y cálculo de sus respectivas distancias interplanares; (c) y (f).

El procesamiento de las imágenes a través del programa Gatan permitió la determinación de dos distancias interplanares característicos para esta muestra siendo; 3.79 A° y 0.93 A°, las cuales fueron asociadas a los planos (0 1 0) y (2 0 1 1).

La indexación anterior se realizó basada en la comparación de las cartas disponibles en la literatura de los diferentes sub-óxidos con los resultados obtenidos, encontrando que la estequiometría más probable de material en cuestión es el $W_{20}O_{58}$ con fase monoclínica, según la Carta JCPDS:98-002-4736.

Asimismo, se efectuaron más mediciones solo que ahora se consideró una muestra más delgadas (**A8),** las condiciones de crecimiento correspondieron a: distancia de separación entre fuente y sustrato igual a 2 cm., tiempo de depósito igual a 11 minutos y temperatura de filamento igual a 1, 048 °C. En esta muestra fue posible determinar 4 distancias interplanares, a saber: 3.84 A°, 2.70 A°, 2.50 A° y 2.04 A°. Los dos primeros valores se asignaron satisfactoriamente a los planos (0 1 0), (3 1 1) del $W_{20}O_{58}$ con fase monoclínica de acuerdo con la Carta JCPDS:98-002-4736. Y los dos últimos valores se encontraron muy cercanos ahora a los planos (4 1 $\bar{3}$) y (4 0 5) del $W_{18}O_{49}$ con fase monoclínica de acuerdo con la Carta JCPDS:98-001-5254.

Los resultados de la muestra **A8**, sugieren que los recubrimientos están constituidos de una mezcla de al menos dos subóxidos siendo lo más probables el $W_{20}O_{58}$ y el $W_{18}O_{49}$, donde en WO_x, x= 2.72-2.9. Resultados similares de han obtenido por esta técnica, [163] sin embargo, se requieren de más estudios para identificar todos los subóxidos presentes, en caso de que estos existieran.

4.5 Caracterización de los recubrimientos mediante Raman

Se empleó la técnica de espectroscopia microRaman para obtener información de la estructura química de los recubrimientos de WO_x sobre tela de algodón. Los espectros se adquirieron en el intervalo de 100 a 1000 cm^{-1}.

En la **Figura 33,** se muestran los espectros Raman de los recubrimientos obtenidos por HFCVD sobre sustratos de algodón.

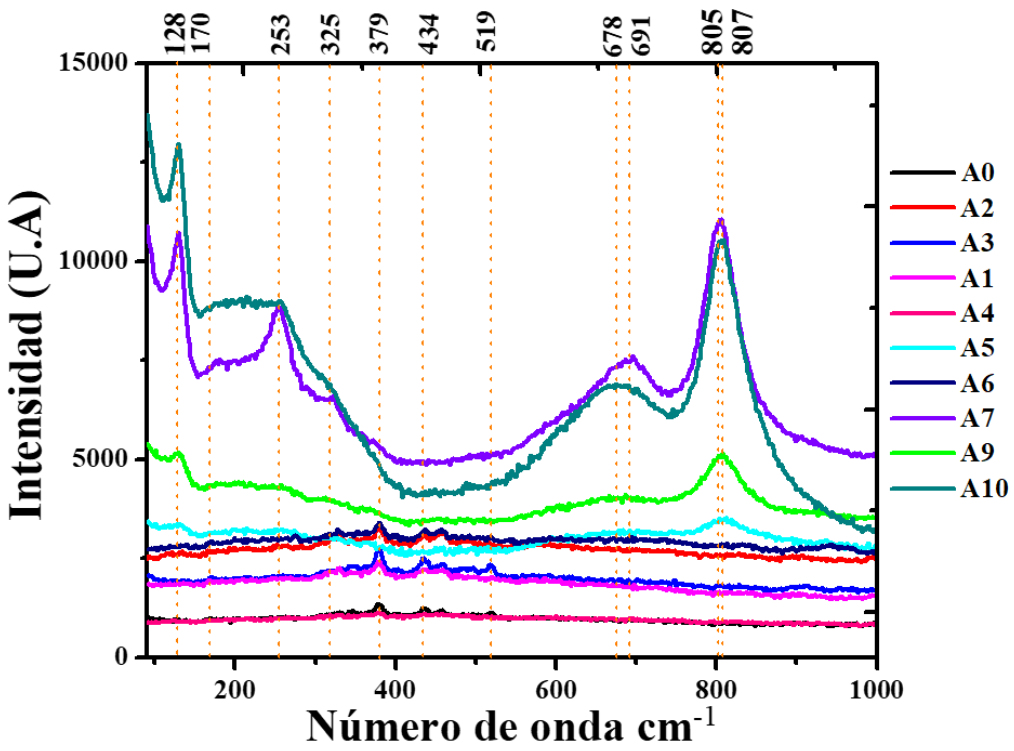

Figura 33. Espectros Raman de los recubrimientos de WO_x (A0-A10).

En los espectros Raman de las muestras **A1**, **A2** y **A3** se observan resultados similares a los de la muestra **A0**, esto último indica que los espesores son muy delgados y por tanto la contribución del algodón predomina en el espectro Raman. Notablemente, la muestra **A4** no muestra picos del material ni de la tela probablemente debido a que la señal Raman se degrada drásticamente por cuestiones relacionadas con errores en la medición de carácter instrumental y/o por las características fisicoquímicas del recubrimiento (espesor, rugosidad y carácter metálico). [120]

En el espectro de la muestra **A0**, se puede apreciar modos de vibración del algodón (celulosa). A partir del espectro de la muestra **A5** se alcanzan a observar los picos de la banda correspondiente al algodón los cuales empiezan a atenuarse, dando lugar a la aparición de picos anchos y de baja intensidad, que se acentúan a medida que incrementa el espesor del recubrimiento de WO_x. Esta situación se aprecia notablemente para las muestras **A6**, **A9**, **A7** y **A10**, donde las muestras presentan un mayor ordenamiento.

En la interpretación de los espectros Raman de la celulosa, se observó que entre 328 – 454 cm^{-1} los números de onda 379 y 434 cm^{-1} son asociado al modo de vibración de la celulosa de los enlaces CCC de la deformación del anillo/correlación a la cristalinidad del esqueleto de la celulosa, [164][165] 519 cm^{-1} reportado en 516 cm^{-1} corresponden vibración del enlace glicosídico C-O-C. [164]

En la literatura se ha demostrado que la identificación de la estructura de los subóxidos es una tarea complicada, los espectro Raman regularmente presentan más bandas en la región de flexión del enlace W-O-W o O-W-O (por debajo de 600 cm^{-1}), lo cual indica que hay valores distintos en las longitudes de los enlaces W-O-W de los subóxidos. [166], [167]

Por otro lado, se ha mostrado que la potencia del láser (3.9 mW/cm^2) puede inducir una recristalización del WO_x debido al calentamiento y subsiguiente oxidación en el área de la medición, situación que debe considerarse en la interpretación de los resultados. [166] [168]

Continuado con la **Figura 33,** vemos que los espectros para las muestras **A7** y **A10** presentan una banda bien definida alrededor de 678 cm^{-1} y que corresponde al W-O-W, [167] muy cerca de esta se puede localizar otra en 691 cm^{-1} que se puede asignar a los modos de estiramiento del enlace W-O. [169] Asimismo, las bandas situadas en 805 y 807 cm^{-1} se pueden asignar a los modos de vibración del enlace W-O-W. [169]

En los corrimientos Raman de baja frecuencia se pueden observar cuatro principales bandas en 128, 170, 253, y 325 cm^{-1}, en donde 128 cm^{-1} corresponde a los modos de flexión del enlace W-O-W, mientras que en 253 y 325 cm^{-1} pertenecen a los modos de flexión del enlace O-W-O. [166] Finalmente, la banda de baja intensidad localizada en 170 cm^{-1} se puede asignar a los modos de vibración de red del $W_{18}O_{49}$. [167]

Es importante notar que los resultados anteriores indican que el recubrimiento de WO_x es nanocristalino debido a la presencia de bandas de baja intensidad y anchos en los espectros Raman y que en realidad no son amorfos, como se observó previamente en las mediciones de XRD, sino que presentan dominios cristalinos con ordenamiento de orden corto. Además, esas características de los espectros también proporcionan información de los recubrimientos nanocristalinos en relación con vacancias de oxígeno (fenómeno responsable de los corrimientos de las bandas en comparación al material estequiométrico), defectos estructurales tales como esfuerzos de tensión e incorporación de agua. [162], [170] Sin embargo, este discernimiento necesita más mediciones y se dejarán para estudios posteriores.

4.6 Caracterización de los recubrimientos por AT-FTIR

Se caracterizaron los recubrimientos de WO_x sobre tela del algodón en el espectro del infrarrojo cubriendo el intervalo de 4000 a 650 cm^{-1}. En las mediciones se empleó un espectrofotómetro con el accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR). Esta técnica es más apropiada para caracterizar muestras que absorben fuertemente la radiación infrarroja o que tienen espesores muy delgados. [171]

En la **Figura 34,** se exponen los espectros de IR para la muestra prístina (**A0**) y para los recubrimientos de WO_x sobre tela de algodón.

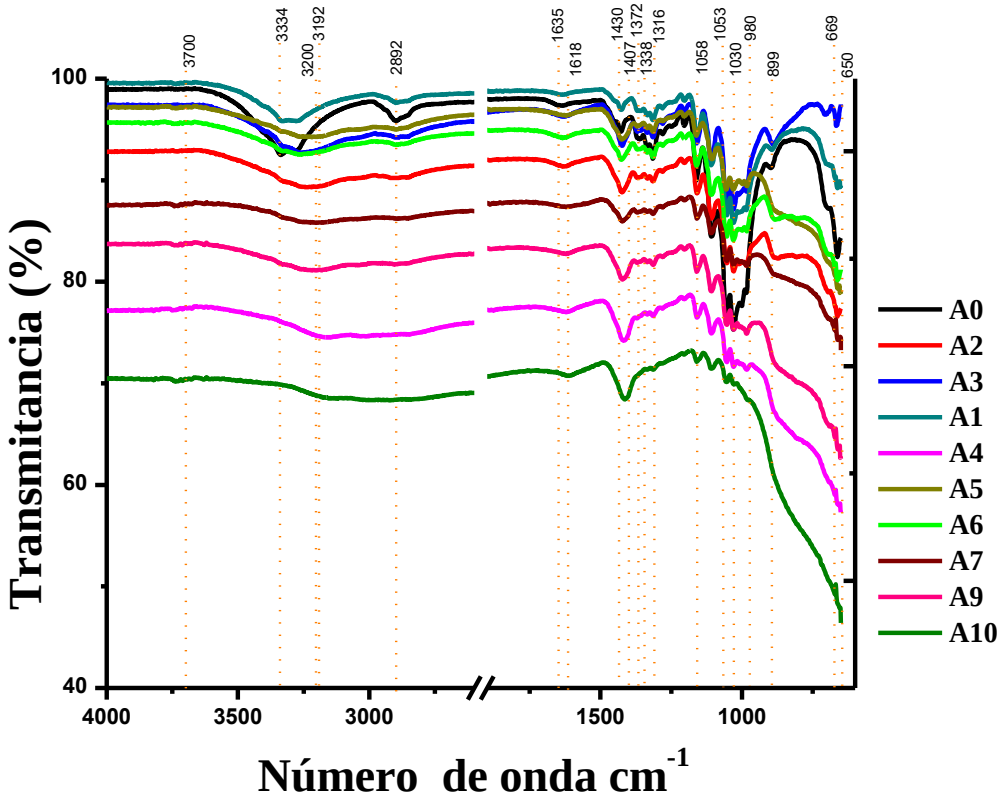

Figura 34. Espectros de AT-FTIR de las muestras (A0-A10).

A partir del espectro de la muestra **A0,** se pueden identificar los modos de vibración característicos de la celulosa centradas en 3334 y 2892 cm^{-1} correspondiente a los modos de vibración de enlaces C-H y estrechamiento del grupo hidroxilo OH, respectivamente. En este número de onda se encuentra muy cercano a 1633 cm^{-1} correspondiente al estrechamiento C-O. [164] La región de "huella digital" de la celulosa en las bandas: 1430, 1372, 1338 y 1316 cm^{-1}, se atribuyen al modo de vibración del doblamiento simétrico de CH_2, doblamiento CH, al doblamiento en el plano OH y a la vibración de balanceo del CH_2, respectivamente. [172] Y las bandas en 1058 cm^{-1}, 1053 cm^{-1}, 1030 cm^{-1}, 899 cm^{-1} corresponden al modo de vibración asimétrico del estrechamiento del enlace C-O, al asimétrico del estrechamiento del enlace C-O-C, al asimétrico del estrechamiento del anillo de anhidroglucosa, estrechamiento del C-O, en el plano C-H deformación de la celulosa, respectivamente. [173], [174]

Los espectros de AT-FTIR indican una clara diferencia entre la muestra **A0** con respecto a las muestras con recubrimiento **(A1-A10),** la banda a 1430 cm^{-1} está asociada con la estructura cristalina de la celulosa, mientras que la banda a 899 cm^{-1} se asigna a la región amorfa, [175] las cuales muestran el grado de regularidad intermolecular, es decir, la cristalinidad, mientras que las bandas de absorbancia a 3334 y 1316 cm^{-1} indican los modos de estiramiento de los OH a través de los enlaces de hidrógeno, las cuales se ven reducidas, lo que indica que están siendo ocupados o enlazados por el WO_x. [176]

Para las muestras **A1-A10** en la región 3700 a 3200 cm^{-1}, se observa que la última banda se recorre a números de onda menores (3192 cm^{-1}) con una significativa disminución en su intensidad. Lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura de los óxidos metálicos sobre la tela de algodón, donde los grupos OH de la celulosa se reemplazan por partículas de ZnO, [177] en el caso concreto por partículas de WO_x. [178], [179]

El pico entre 1635 y 1618 cm^{-1} resulta del modo de doblamiento del enlace OH/H-O-H proveniente del agua adsorbida en la superficie. [178], [180], [181]

El pico observado alrededor de 1407 cm^{-1} corresponde a los grupos OH y W-O, los cuales se enlazan fuertemente tanto con las moléculas de agua como con los átomos de oxígeno superficiales. [176] Además de que este pico tiende a incrementar su intensidad a medida que aumenta el espesor del recubrimiento de WO_x. Generalmente, en la literatura esta banda está reportada alrededor de 1433 cm^{-1}, para el modo de doblamiento W-O y para el caso de la celulosa en 1430 cm^{-1}, para doblamiento de C-H. El corrimiento se puede atribuir por un lado al traslape de las bandas, y por otro, a la formación de nuevos intra e inter-enlaces moleculares de hidrógeno, lo cual modifica los enlaces involucrados CH_2-OCH. [182]

Finalmente, en la región 1053 a 650 cm^{-1} se observan los modos de vibración del WO_x que incluyen al modo de estiramiento del grupo O =W en 980 cm^{-1}, así como al grupo W-O-W en 669 cm^{-1}. [183] Estos resultados confirman la obtención de recubrimientos nanoestructurados de WO_x. [184], [185]

La existencia de seis grupos OH superficiales por cada unidad de repetición la celulosa puede establecer enlaces del hidrógeno con los átomos de oxígeno del WO_3 de acuerdo con un estudio previo. [72] Partiendo del hecho que se obtuvo una buena compatibilidad entre el recubrimiento de WO_x y el algodón, de acuerdo con los resultados de SEM, y aunado con los resultados obtenidos por FTIR se puede proponer el siguiente esquema de interacción del WO_x con la celulosa (**Figura 35**). Cabe mencionar que dicho mecanismo se ha establecido para otros óxidos metálicos, por ejemplo, en el ZnO. [177]

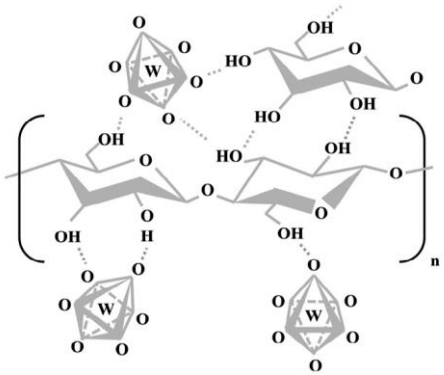

Figura 35. Esquema de los posibles enlaces formados entre la celulosa y los clústeres óxido de tungsteno. [72]

4.7 Caracterización por UV Vis Difusa

A continuación, se describen las propiedades ópticas de los recubrimientos, las cuales constan de la determinación de la banda prohibida, así como de la evaluación del factor de protección contra la radiación ultravioleta de los recubrimientos.

4.7.1 Cálculo de la banda de energía prohibida del WO_x

Las consideraciones iniciales para calcular la banda de energía prohibida **(E_g)** de los recubrimientos por HFCVD de WO_x sobre tela de algodón, se hicieron mediante mediciones de Reflectancia Difusa en la región UV-Vis de 200-800 nm, para ello se tomó como línea de base la muestra **A0** (muestra prístina), de tal forma que las mediciones se obtuvieron considerando solamente la contribución del recubrimiento de WO_x.

En la **Figura 36** se observa que el porcentaje de Reflectancia (***%R***) de las muestras: **A1, A2, A3, A4, A5** y **A6** en el rango de 400-600 nm se encuentra en el orden de 85 a casi 100%. Ordenándolas de menor a mayor porcentaje de reflectancia la muestras quedarían como sigue, **A4, A5, A3, A6, A1** y **A2**. Es evidente que en esta misma región destaca la muestra **A7** ya que presenta el menor porcentaje de reflectancia de casi el 55% en comparación con las muestras restantes. Esto a consecuencia de que corresponde a la muestra más gruesa, donde el espesor del recubrimiento fue de aproximadamente 200 µm.

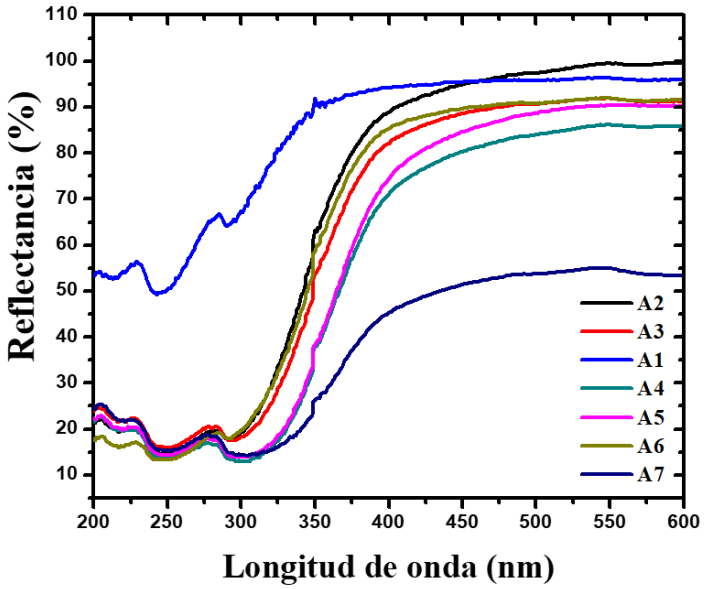

Figura 36. Reflectancia difusa vs longitud de onda de los recubrimientos de WO_x (A1-A7).

En el intervalo de 200 a 325 nm se puede observar que todas las muestras presentan un incremento significativo en la absorción de la radiación y que prácticamente es independiente del espesor del recubrimiento, exceptuando para la muestra más delgada **A1**.

Finalmente, en este último intervalo vemos que la muestra **A1** presenta el mayor porcentaje de reflectancia entre 65 y 55%, esto seguramente se debe al espesor del recubrimiento tan delgado, ya que el T_D fue muy corto: 0.5 min, por lo que la reflectancia observada prácticamente corresponde al algodón. Mientras que las muestras **A2** a la **A7** presentan una reflectancia entre 35-15%, donde los espectros se encuentran bastante cercanos a resultados similares de WO_x, obtenidos por la misma técnica. [186]

El cálculo de la banda prohibida **(E_g)** se obtuvo empleando el método de Kubelka Munk **(*K-M*)**, presentando en el **Capítulo II**, tomando en cuenta que el WO_x es un semiconductor de banda indirecta. Se graficó el coeficiente ***K-M*** en función de la energía de los fotones (***hv***), posteriormente, la región lineal correspondiente al borde de absorción se ajustó a una recta, localizando la intersección con el eje de las energías, la cual corresponde al valor de la banda prohibida del recubrimiento, ver **Figura 37.**

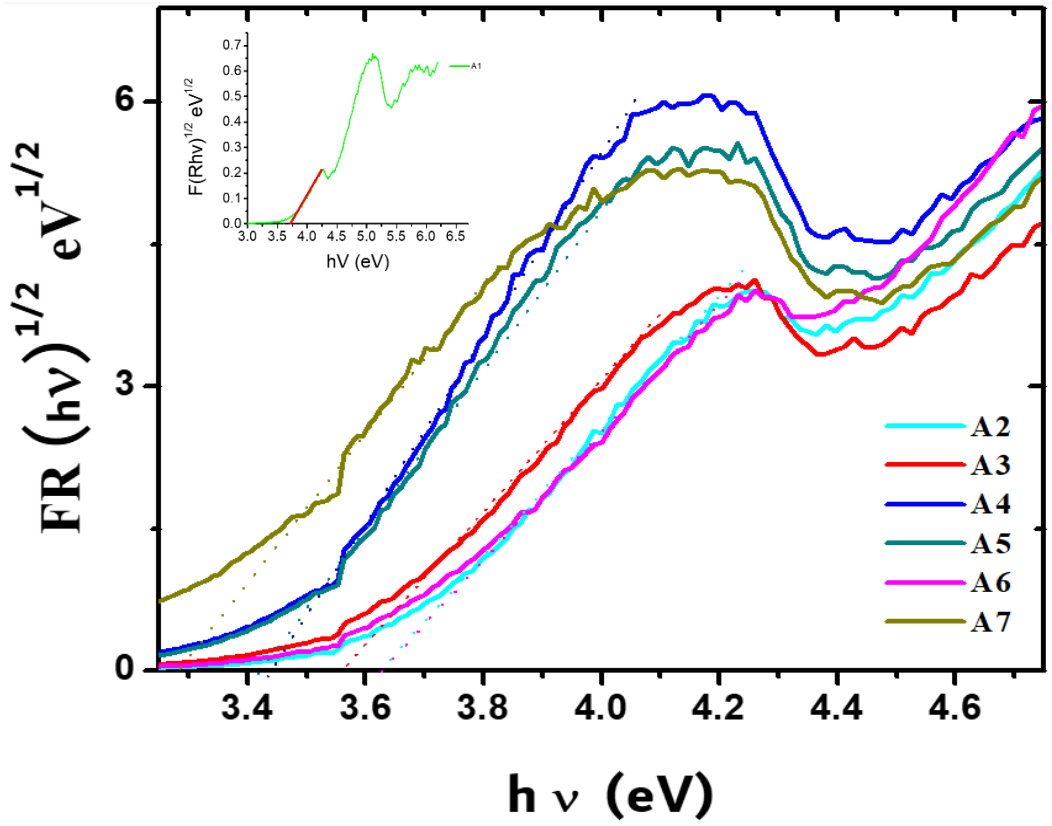

Figura 37. Coeficiente *K-M* s *hv* de las muestras. (a) Muestra A1, (b) Muestras de la A2-A7

En la **Tabla 6** se resumen los valores de la banda de energía prohibida de los recubrimientos de **A1-A7**.

Tabla 6. Valores de la banda de energía prohibida (E_g) de los recubrimientos de WO_x.

No. Muestra	Valores E_g en eV
A1	3.72
A2	3.62
A3	3.56
A4	3.44
A5	3.42
A6	3.63
A7	3.28

Los resultados de las muestras **A2** y **A6** corresponden a valores prácticamente idénticos 3.62 eV y 3.63 eV, respectivamente. Las muestras **A1** con valor de 3.72 eV y **A3** de 3.56 eV. Mientras que las muestras **A4**, **A5** con los mismos valores de 3.44 eV y 3.42 eV respectivamente. Por último, la muestra **A7** con el menor valor de E_g de la serie siendo de 3.28 eV, aproximándose a los típicos de WO_x por la técnica HFCVD de 3.3 eV. [120], [187]

Los valores obtenidos de E_g corresponden a la estructura amorfa del WO_x de acuerdo con los resultados de rayos X, sin embargo, como se pudo constatar por los resultados de HR-TEM los recubrimientos en realidad son nanocristalinos. La estructura nanocristalina se puede considerar como una red aleatoria de microcristales o nanocristales, donde los bloques básicos de construcción siguen siendo el octaedro WO_6. [94] Además se ha observado que, el tamaño de los nanocristales de WO_x dan como resultado valores de E_g mayores debido al confinamiento cuántico. [7]

Variaciones adicionales en los valores de E_g se pueden atribuir también a los siguientes factores; un aumento en el grado de desorden y en los defectos asociados al orden de largo alcance en la estructura del recubrimiento que provocan un incremento en E_g, [188] consecuentemente un incremento en el espesor de la película da lugar a una reducción de E_g. [105] De acuerdo con las condiciones experimentales y con los resultados de las caracterizaciones por HRTEM, vemos que la obtención de los recubrimientos a bajas temperaturas de filamento (T_F) y sustrato (T_S) presentan un mayor desorden estructural, en donde los nanocristales se encuentran distribuidos aleatoriamente dentro de una matriz amorfa lo que se refleja en un valor E_g grande.

4.7.2 Evaluación del factor de protección ultravioleta de los recubrimientos de WO_x sobre tela de algodón

La evaluación de la funcionalidad de protección contra la radiación ultravioleta de los recubrimientos de WO_x por HFCVD sobre tela de algodón, consistió en el cálculo del Factor de Protección Ultravioleta (UPF) según el método de prueba AATCC 183-2010, [149] descrito en la **sección 3.2.7.2**.

Consecuentemente, para calcular el UPF, se midió la transmitancia difusa, tomando como línea base el aire, en una longitud de onda de 280 a 800 nm. En la **Figura 38,** se muestran los Espectros de Transmitancia de los recubrimientos de WO_x sobre tela de algodón.

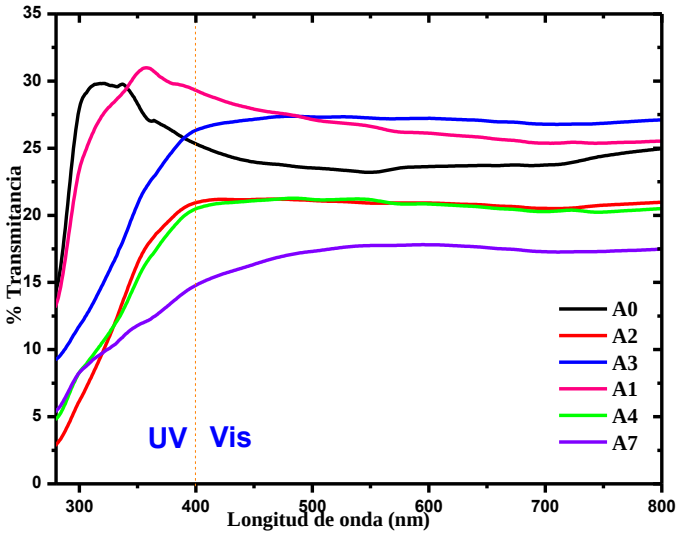

Figura 38. Espectros UV-Vis de Transmitancia los recubrimientos de WO_x (A0-A7).

Como se puede observar en los espectros de transmitancia, los valores en porcentaje de las muestras **A2**, **A3**, **A4**, **A7** son menores con relación a la muestra **A0** en el intervalo de 280 a 400 nanómetros, con excepción de la muestra **A1**. Esto último debido a que en la muestra **A1** es la que tiene el espesor más delgado y prácticamente su espectro es muy similar al de la tela prístina (**A0**).

En la **Tabla 7** se muestran los valores obtenidos del cálculo del UPF de los recubrimientos de WO_x sobre tela de algodón. Los cálculos se realizaron empleando las **ecuaciones 18 y 19** presentadas en la sección **3.2.7.2.**

Tabla 7. Resultados UPF y UVR de los recubrimientos

No. Muestra	Valores de UPF	%Transmitancia efectiva UVR	Categoría de protección
A0	4.3	23.25	Efectividad insuficiente
A1	5.0	20.00	Efectividad insuficiente
A2	19.7	5.07	Buena
A3	9.1	10.98	Efectividad insuficiente
A4	14.0	7.14	Efectividad insuficiente
A7	13.0	7.69	Efectividad insuficiente

De acuerdo con los resultados obtenidos vemos que en la muestra **A0** se obtuvo un valor de UPF de 4.3. Además, es claro que los valores de UPF de los recubrimientos son significativamente mayores con relación a la muestra de referencia. Esto muestra que mediante este procedimiento es posible fabricar textiles funcionales con buenas propiedades de absorción de radiación UV manteniendo las propiedades fisicoquímicas del algodón, situación altamente deseable y realizable en el campo emergente de los nanoacabados en textiles (Nanofinishing).

La muestra **A2** tiene un UPF de 19.7 que según la norma AATCC 183-2010 su evaluación se clasifica como buena para la protección contra la radiación UV, esto significa que la radiación solar se transmite solo el 5.7% y se bloquea el 94.3% de la radiación ultravioleta. Estos resultados muestran que son competitivos en comparación con otros óxidos metálicos para los mismos fines, como el ZnO y TiO_2. [54]–[61]

Finalmente, remarcamos que es posible extender las posibilidades de la técnica HFCVD hacia la obtención de recubrimientos nanoestructurados de otros óxidos metálicos, con el objeto de hacer investigación y desarrollo de nuevos textiles multifuncionales que provean propiedades mejoradas tales como: antibacterianas y antifúngicas, antiarrugas, alta resistencia a la rotura, fotocrómicas, etc. En consecuencia, en la siguiente sección se presenta un estudio preliminar de las propiedades fotocrómicas de los recubrimientos de WO_x preparados por esta vía sobre algodón.

4.7.3 Fotocrómismo en los recubrimientos de WO_x

Al término del proceso de síntesis, los recubrimientos fueron retirados del reactor HFVCD, observándose una coloración azul metálico incluso para los más delgados, como se puede apreciar en la **Figura 39**. Posteriormente se guardaron en cajas Petri a condiciones atmosféricas por un cierto tiempo para su posterior análisis. Se observó que después de un periodo de tiempo las muestras cambiaron de color a amarillo claro.

Figura 39. Recubrimientos sobre algodón y cuarzo al salir de síntesis.

Como se ha abordado en el **Capítulo II**, las fases de Magneli, generadas por las vacancias de oxígeno crean nuevas bandas de energía debajo de la banda de conducción. Estas a su vez, exhiben una banda de absorción en la región del infrarrojo cercano, lo que da como resultado un color de grisáceo a azulado. [7] De acuerdo con lo observado la **Figura 39** el recubrimiento corresponde a una fase no estequiométrica del WO_3, es decir, un subóxido de la forma WO_x.

Por lo expuesto de los cambios de color, se procedió a realizar una evaluación del efecto fotocrómico del sistema algodón-recubrimiento de WO_x.

4.7.3.1 Evaluación del efecto fotocrómico de los recubrimientos de WO_x

La primera impresión sugería que las muestras más gruesas presentarían el efecto. Por lo que se seleccionó la muestra **A9,** la cual se expuso a una lámpara UV de mercurio de 365 nm con una potencia de 4 Watts durante 90 minutos y su color paso de amarillo a azul metálico como se puede apreciar en la **Figura 40 (b)**.

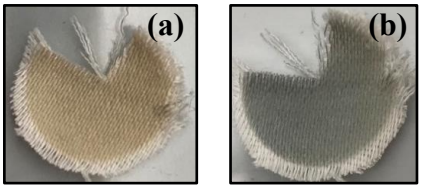

Figura 40. Efecto fotocrómico de los recubrimientos (a) A9 antes de la iluminación UV. (b) A9 después de UV.

Finalmente, la muestra se dejó recuperar en condiciones atmosféricas y luz natural, observándose que en los primeros 5 minutos se formó un halo amarillo en los bordes el cual se extendía progresivamente al centro. Hasta regresar a su color inicial después de casi 1 hora.

En contraste se seleccionó una muestra más delgada: **A3** la cual se expuso a una fuente de radiación ultravioleta (longitud de onda de 395 nanómetros) a una distancia de separación fija de 2.5 cm durante 10, 20 y 30 min. La muestra cambió de amarillo claro a azul. Posteriormente, la muestra se expuso a una fuente de infrarrojos (250 vatios) durante 7, 9, 13 minutos. El proceso de blanqueo se completó dentro de los primeros 7 min., ver **Figura 41**.

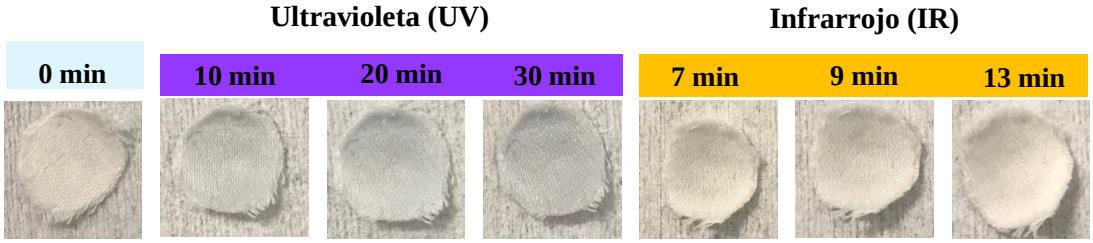

Figura 41. Fotografías de la muestra A3 del cambio gradual de color bajo la irradiación UV y lámpara de infrarrojo.

Como se puede constatar tanto las muestras delgadas como las gruesas exhiben propiedades fotocrómicas reversibles, esto se debe seguramente a la estructura nanocristalina y porosa del recubrimiento ya que como se ha observado en diversos estudios las propiedades morfológicas y estructurales con altos valores en la relación área a superficie, promueven vías de transferencia de electrones más efectivas que hacen que el material exhiba una rápida respuesta en términos del tiempo de coloración y blanqueado. [189]

4.7.3.2 Mecanismo fotocrómico del recubrimiento de WO_x en algodón

Es bien conocido que la transmitancia óptica del WO_3 puede ser modulada, lo cual implica que su color físico puede ser cambiado reversiblemente desde un estado inicial a un azul intenso en presencia de un estímulo externo. [95]

Se encontró que la presencia de agua tiene una gran influencia en las propiedades ópticas y el comportamiento fotocrómico. El Modelo de doble carga de inyección, se basa en la correlación entre la modulación óptica y una doble inserción/extracción de iones y electrones.

Cuando el WO_3 es irradiado con luz UV da lugar a la creación de electrones y huecos, en donde el primero entra a la banda de conducción de este semiconductor, ver **ecuaciones 20.** Por su parte, los huecos reaccionan con el agua adsorbida en la superficie del recubrimiento poroso para formar protones (H^+), los cuales posteriormente se difunden dentro del WO_3 dando lugar a la formación de bronce de tungsteno (responsable del cambio de color). [189] Este proceso se puede describir de acuerdo con las **ecuaciones 21 y 22**.

$$WO_3 + hv \rightarrow WO_3^* + e^- + h^+ \quad (20)$$

$$h^+ + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow H^+ + \frac{1}{4}O_2 \quad (21)$$

$$WO_3 + xe + xH^+ \rightarrow H_xW_x^{V}W_{1-x}^{VI}O_3 \quad (22)$$

En la situación del WO_3 donde no se tiene un ordenamiento de largo alcance, la falta de suficientes traslapes en las funciones de onda entre sitios vecinos, genera que los electrones extrínsecos insertados se localicen en los sitios de tungsteno sustituyendo los estados de oxidación de W^{5+} a W^{6+}, de esta forma, es ampliamente aceptado que la coloración mediante el efecto fotocrómico se lleva a cabo mediante la transferencia de electrones en esos estados de oxidación mezclados al absorber la luz incidente con energía hv como se expresa en la **ecuación 23**. El electrón atrapado en el sitio de tungsteno A lo trasforma al estado W^{5+}, posteriormente es transferido al sitio vecino de tungsteno B mediante la absorción del fotón. [105] Estos pasos se pueden representar como sigue **ecuación 24.**

$$W^{6+}(A) + W^{6+}(B) + e^- \rightarrow W^{5+}(A) + W^{6+}(B) \quad (23)$$

$$W^{5+}(A) + W^{6+}(B) + hv \rightarrow W^{6+}(A) + W^{5+}(B) \quad (24)$$

Los resultados experimentales para este caso se han interpretado bajo dos teorías similares ampliamente aceptadas en la literatura: la teoría de trasferencia de carga de inter-valencia (ICVT) y la teoría de la absorción del polarón. [95] De acuerdo con el primero la coloración del WO_3 se debe a la absorción de la luz por los electrones para la trasferencia inter-valencia. Este modelo es el más usado para describir la modulación de la luz observado que las películas amorfas de WO_3. El otro modelo, es aplicable a sólidos en los cuales se consideran las variaciones de las longitudes de los enlaces entre el oxígeno y el tungsteno como consecuencia de la inserción de los electrones extrínsecos. Los electrones insertados

que están localizados en W^{5+} polarizan la vecindad de la red para formar polarones de radio pequeño. Los estados W^{5+} se han tipificado como centros de color en el fotocrómismo y electrocrómismo del WO_3 bajo la irradiación UV. Esto significa que la coloración (o banda de absorción) se presenta en mayor medida en la película con el incremento de los estados W^{5+}. [105]

Aunque, se han hecho numerosos esfuerzos para determinar el mecanismo principal que da lugar al efecto fotocrómico, aún sigue bajo una intensa investigación, especialmente, los mecanismos fotocrómicos asociados a materiales nanocristalinos de WO_3, que todavía permanecen sin una explicación plena y que seguramente requiere de más estudios para su completa comprensión.

4.8 Síntesis de óxido de tungsteno a través de la técnica HFCVD en tela de algodón

Varios mecanismos de crecimiento han sido propuestos en la síntesis de nanoestructuras con una gran diversidad de morfologías, entre ellos destacan: el Vapor-Líquido-Sólido (VLS), Vapor-Sólido (VS), Sólido-Líquido-Sólido (SLS), crecimiento asistido por óxido y crecimiento inducido por defectos. [190]–[193]

En este caso el proceso de síntesis se realizó sin el uso de catalizadores metálicos por lo tanto es viable establecer que el crecimiento no está gobernado por el mecanismo Vapor-Liquido-Sólido (VLS) ni Sólido -Liquido- Sólido (SLS). Así mismo, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante SEM y HR-TEM, donde no se observó presencia de dislocaciones de tornillo incorporadas, por lo que, es poco factible que la nucleación inducida por defectos juegue algún papel en el proceso de crecimiento. De esta forma es muy probable que el mecanismo de crecimiento de los recubrimientos de WO_x esté regido por el proceso Vapor- Sólido (VS), es decir: evaporación-condensación, en donde inicialmente las especies precursoras se generan en fase vapor ya sea por sublimación o por reacciones químicas.

En este contexto, la presencia de especies oxidantes residuales en el sistema HFCVD, como el oxígeno y el agua residual en el reactor y la humedad intrínseca del algodón (aprox. 8%) resultan ser esenciales durante la síntesis del WO_x.

Estas especies al interactuar con la superficie del filamento a altas temperaturas dan origen a reacciones químicas y a compuestos intermedios. En tal situación se pueden producir simultáneamente reacciones de descomposición, formación de radicales altamente reactivos y otras reacciones secundarias, los cuales juegan un papel fundamental en el mecanismo de crecimiento de los recubrimientos nanoestructurados.

Hasta la fecha, la evaluación experimental de los intermedios de reacción o los precursores de la reacción responsables en el mecanismo de crecimiento es una tarea muy complicada, sin embargo, en la literatura se pueden encontrar cálculos teóricos que nos pueden proporcionar una visión importante de su naturaleza.

En el proceso de síntesis de los recubrimientos inicia con la reacción en la superficie del filamento caliente con el oxígeno para dar lugar óxidos de tungsteno volátiles (WO_3 y WO_2). Thangala et al., en base a cálculos termodinámicos propusieron que la sobresaturación de WO_2 fue mucho más grande que la del WO_3 de acuerdo con sus condiciones experimentales, de aquí la condensación del WO_2 en la fase vapor en sólido es termodinámicamente favorable. [194] Lejos de la superficie del filamento, el WO_2 se trasforma en nanocristales o clústeres de WO_3 debido a que la temperatura es menor y por tanto su descomposición ya no es posible. [195]

Se sabe que a partir de simulaciones termodinámicas que la reducción del WO_3 en hidrógeno se forma vapor de agua. [196] Por otra parte, en diversos trabajos se ha demostrado que la presencia de agua aumenta significativamente la razón de depósito de las capas, evidenciando que el hidrógeno juega un papel importante en la formación de fases reducidas del WO_x. [197]

A. Rothschild, et. al., observaron que cuando la presión parcial de oxígeno disminuye se obtienen nanopartículas esféricas o con facetas concluyendo que el hidrógeno juega un papel importante en el crecimiento asimétrico de las nanopartículas. [198]

De esta forma, se puede establecer que la formación de las nanopartículas de WO_x en la fase vapor ocurren simultáneamente en la vecindad del filamento caliente mediante los siguientes procesos esenciales: el primer paso es la oxidación del filamento de tungsteno para dar lugar a nanopartículas de WO_3. En el siguiente paso es la reducción de esas partículas para dar lugar al WO_x.

Es importante mencionar que la reacción directa del agua con el filamento no es la única ruta posible, de hecho, se pueden contemplar dos rutas para su oxidación, la primera es la reacción directa del agua y alternativamente, la que se lleva a cabo con el oxígeno generado como producto de la descomposición del agua en la superficie del filamento. Sin embargo, independientemente, del mecanismo directo o indirecto se obtiene hidrógeno en ambos casos. En consecuencia, se puede concluir que el hidrógeno juega un papel importante en las propiedades morfológicas y estructurales del WO_x.

Finalmente, dado que el sustrato se mantiene a bajas temperaturas durante el depósito, lo cual no favorece la recristalización, es razonable pensar que los clústeres creados en la fase vapor se condensan en el sustrato sobre el algodón formando aglomerados, en donde las condiciones de movilidad superficial son muy bajas que da como resultado la obtención de un recubrimiento poroso con morfología tipo coliflor y con una estructura tipo columnar.

De acuerdo con los resultados de XRD y HRTEM la ausencia de orden de largo alcance de los recubrimientos se puede explicar por el tamaño de los nanocristales (5-10 nm.) y por su distribución aleatoria dentro las películas.

CAPÍTULO V

5 Conclusiones

Mediante este trabajo se mostró que la técnica HFCVD es una ruta eficiente para la obtención de recubrimientos de óxido de tungsteno sobre sustratos no convencionales.

Se encontró que las condiciones óptimas de crecimiento en la síntesis de los recubrimientos en tela de algodón, manteniendo la confortabilidad correspondieron a una temperatura de filamento alrededor de 1500 ºC. Una distancia de 1.5 cm y un tiempo de 11 minutos.

Los resultados de SEM mostraron que los recubrimientos en algodón poseen buenas características en términos de

1. Homogeneidad y conformalidad.
2. Porosidad y valores altos en la relación: área-volumen.

Mediante estudios de XRD se mostró que el recubrimiento obtenido por HFCVD sobre tela es de naturaleza amorfa (ordenamiento de corto alcance).

Los resultados de EDS evidenciaron la presencia de Tungsteno aún en la muestra más delgada **A1**. Sin embargo, no fue posible la determinación de la estequiometría del recubrimiento debido a la contribución del oxígeno proveniente de la celulosa.

Los resultados de HR-TEM evidenciaron que el recubrimiento es nanopolicristalino con tamaños en el intervalo 5-10 nm, los cuales están embebidos dentro de una matriz amorfa.

Se calcularon las distancias interplanares de los nanocristales, lo que permitió asociar las diferentes direcciones cristalográficas con la posible estequiometria del recubrimiento revelando que, estos están conformados de la mezcla de al menos dos subóxidos, los cuales correspondieron al $W_{20}O_{58}$ y $W_{17}O_{49}$, ambos en su fase monoclínica.

De los espectros de Raman se pudo corroborar que el recubrimiento de WO_x es de naturaleza nanocristalina y que los modos de vibración correspondieron al óxido de tungsteno substequiométrico.

Mediante AT-FTIR, se observó una atenuación en las bandas asociadas a los grupos funcionales OH de la celulosa, siendo mayor a medida aumenta el espesor del recubrimiento, de acuerdo con este resultado y los reportes en la literatura podemos establecer de que los clústeres de WO_x se enlazan químicamente con estos grupos funcionales.

Se evaluaron las propiedades ópticas de los recubrimientos a través de UV Vis Difusa. Se calculó la energía de la banda prohibida por el método de Kubelka Munk, obteniendo valores entre 3.72 y 3.28 eV, observando que a medida que el tiempo de depósito aumenta los valores de $\boldsymbol{E_g}$ disminuyen como consecuencia de un incremento del tamaño de los nanocristalitos en concordancia con los resultados de HRTEM.

A través de la transmitancia por UV-Difusa se calculó el UPF mostrando que, los recubrimientos de WO_x sobre algodón mejoran la protección contra la radiación ultravioleta con respecto al algodón prístino por un factor de 4 (**A2**), categorizando el textil funcional como bueno de acuerdo con el método de la AATCC, No. 1832010.

Se exploró preliminarmente las propiedades fotocrómicas de la tela funcionalizada con WO_x bajo radiaciones UV e infrarroja. Los resultados evidenciaron que los procesos de coloración y blanqueado son reversibles cuyos lapsos correspondieron a 30 y 13 minutos, respectivamente.

El resultado anterior nos muestra que es posible optimizar las características fotocrómicas del textil funcionalizado a través de esta ruta. Debido a que en la literatura se ha mostrado que el agua juega un papel fundamental en el rendimiento fotocrómico (tiempo de coloración-blanqueado), componente que se encuentra intrínsecamente tanto en las fibras de algodón como en el recubrimiento poroso y nanoestructurado del WO_x.

Es claro que este trabajo nos brinda la oportunidad de desarrollar textiles funcionales de alto rendimiento, mediante el aprovechamiento del potencial de la técnica HFCVD en la obtención de recubrimientos sobre sustratos no homogéneos con una gran área superficial, de forma sencilla, ecológica y muy competitiva en relación con técnicas caras (ALD) o sofisticadas que suelen incluir muchos pasos (rutas químicas).

6 Referencias Bibliográficas

[1] R. E. I. Schropp, "Frontiers in HWCVD," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 12, pp. 3415–3419, 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2009.01.038.

[2] P. Moni, A. Al-Obeidi, and K. K. Gleason, "Vapor deposition routes to conformal polymer thin films," *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2017, doi: 10.3762/bjnano.8.76.

[3] A. Asatekin *et al.*, "Designing polymer surfaces via vapor deposition," *Mater. Today*, vol. 13, no. 5, pp. 26–33, 2010, doi: 10.1016/S1369-7021(10)70081-X.

[4] ASM International., "Introduction to Chemical Vapour Deposition," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 2, no. Cvd, pp. 1–28, 2010, doi: 10.1007/978-1-84882-894-0_1.

[5] T. P. Martin, S. E. Kooi, S. H. Chang, K. L. Sedransk, and K. K. Gleason, "Initiated chemical vapor deposition of antimicrobial polymer coatings," *Biomaterials*, vol. 28, no. 6, pp. 909–915, 2007, doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.10.009.

[6] M. L. Gulrajania and D. Gupta, "Emerging techniques for functional finishing of textiles," *Indian J. Fibre Text. Res.*, 2011.

[7] C. C. Mardare and A. W. Hassel, "Review on the Versatility of Tungsten Oxide Coatings," *Phys. status solidi*, vol. 216, no. 12, p. 1900047, Apr. 2019, doi: 10.1002/pssa.201900047.

[8] D. Cortes-Salinas *et al.*, "Synthesis and characterization of In2O3 micro- and nano-structures at low temperatures by the CSVT technique," *2013 10th Int. Conf. Electr. Eng. Comput. Sci. Autom. Control. CCE 2013*, pp. 386–390, 2013, doi: 10.1109/ICEEE.2013.6676013.

[9] J. M. Arroyo, L. Kratena, F. Chávez, and F. de Anda, "Photoluminescence of epitaxial GaAs grown by close space vapor transport method," *Solid State Commun.*, vol. 49, no. 10, pp. 939–942, 1984, doi: 10.1016/0038-1098(84)90298-9.

[10] C. Felipe, F. Chávez, C. Ángeles-Chávez, E. Lima, O. Goiz, and R. Peña-Sierra, "Morphology of nanostructured GaP on GaAs: Synthesis by the close-spaced vapor transport technique," *Chem. Phys. Lett.*, 2007, doi: 10.1016/j.cplett.2007.03.072.

[11] F. Chávez *et al.*, "Sensing performance of palladium-functionalized WO 3 nanowires by a drop-casting method," 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.01.145.

[12] F. Chávez, C. Felipe, E. Lima, V. Lara, C. Ángeles-Chávez, and M. A. Hernandez, "Preparation of self-organized porous tungsten oxide using HFCVD technique," *Mater. Chem. Phys.*, 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.10.017.

[13] O. Goiz, F. Chávez, C. Felipe, R. Peña-Sierra, and N. Morales, "CSVT as a technique to obtain

nanostructured materials: WO3-x," *J. Nano Res.*, vol. 9, 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.9.31.
[14] CANAINTEX, "Textil y de la confeccion," *Colección Estud. Sect. y Reg.*, p. 2018, 2021.
[15] G. Whitesides and P. Alivisatos, "Fundamental Scientific Issues for Nanotechnology," in *Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report*, Springer Netherlands, 2000, pp. 1–24.
[16] E. Mansfield, D. L. Kaiser, D. Fujita, and M. Van De Voorde, *Metrology and Standardization of Nanotechnology*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
[17] E. Roduner, "Size matters: Why nanomaterials are different," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, no. 7, pp. 583–592, Jun. 2006, doi: 10.1039/b502142c.
[18] B. S. Shim, W. Chen, C. Doty, C. Xu, and N. A. Kotov, "Smart electronic yarns and wearable fabrics for human biomonitoring made by carbon nanotube coating with polyelectrolytes," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 12, pp. 4151–4157, Dec. 2008, doi: 10.1021/nl801495p.
[19] B. S. Shim, W. Chen, C. Doty, C. Xu, and N. A. Kotov, "Smart electronic yarns and wearable fabrics for human biomonitoring made by carbon nanotube coating with polyelectrolytes," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 12, pp. 4151–4157, Dec. 2008, doi: 10.1021/nl801495p.
[20] X. Li *et al.*, "Multifunctional graphene woven fabrics," *Sci. Rep.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–8, May 2012, doi: 10.1038/srep00395.
[21] Y. Yu, Q. Yang, D. Teng, X. Yang, and S. Ryu, "Reticular Sn nanoparticle-dispersed PAN-based carbon nanofibers for anode material in rechargeable lithium-ion batteries," *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 9, pp. 1187–1190, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.elecom.2010.06.015.
[22] S. H. Jeong, S. Y. Yeo, and S. C. Yi, "The effect of filler particle size on the antibacterial properties of compounded polymer/silver fibers," in *Journal of Materials Science*, Oct. 2005, vol. 40, no. 20, pp. 5407–5411, doi: 10.1007/s10853-005-4339-8.
[23] J. Van Rie and W. Thielemans, "Cellulose-gold nanoparticle hybrid materials," *Nanoscale*, vol. 9, no. 25, pp. 8525–8554, 2017, doi: 10.1039/c7nr00400a.
[24] M. D. Teli and J. Sheikh, "Modified bamboo rayon-copper nanoparticle composites as antibacterial textiles," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 61, pp. 302–307, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2013.07.015.
[25] X. Yu, T. J. Marks, and A. Facchetti, "Metal oxides for optoelectronic applications," *Nat. Mater.*, vol. 15, no. 4, pp. 383–396, Mar. 2016, doi: 10.1038/nmat4599.
[26] D. Nunes, M. Vilarigues, J. B. Correia, and P. A. Carvalho, "Nickel-carbon nanocomposites: Synthesis, structural changes and strengthening mechanisms," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 2, pp. 737–747, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2011.10.012.
[27] M. J. Pitkethly, "Nanometerials - The driving force," *Mater. Today*, vol. 7, no. 12 SUPPL., pp. 20–29, 2004, doi: 10.1016/S1369-7021(04)00627-3.
[28] T. J. Athauda, P. Hari, and R. R. Ozer, "Tuning physical and optical properties of ZnO nanowire arrays grown on cotton fibers," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 13, pp. 6237–6246, 2013, doi: 10.1021/am401229a.
[29] S. S. Elnashaie, F. Danafar, and H. H. Rafsanjani, *Nanotechnology for chemical engineers*. 2015.
[30] K. Clement, A. Iseli, D. Karote, J. Cremer, and S. Rajagopalan, "Nanostructured materials: Industrial applications," in *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology: Twelfth Edition*, vol. 1–2, Springer US, 2012, pp. 265–306.
[31] B. D. Fahlman, *Materials Chemistry*. Springer Netherlands, 2018.
[32] *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*. Elsevier, 2020.
[33] L. Farzin, M. Shamsipur, L. Samandari, and S. Sheibani, "HIV biosensors for early diagnosis of infection: The intertwine of nanotechnology with sensing strategies," *Talanta*, vol. 206. Elsevier

B.V., Jan. 01, 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2019.120201.
[34] Y. Xia *et al.*, "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 5, pp. 353–389, Mar. 2003, doi: 10.1002/adma.200390087.
[35] P. Yang *et al.*, "Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 12, no. 5, p. 323, May 2002, doi: 10.1002/1616-3028(20020517)12:5<323::AID-ADFM323>3.0.CO;2-G.
[36] A. Carretero-Genevrier and N. Mestres, "Growth of 1-D Oxide Nanostructures," in *Encyclopedia of Nanotechnology*, Springer Netherlands, 2015, pp. 1–17.
[37] B. Haydon, *Nanomaterials and Their Applications in Textiles, Standards: Domestic Standardization for Canadian Manufacturers and Importers and International*. 2013.
[38] R. Paul, *Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection*. Elsevier Inc., 2014.
[39] C. Byrne, "Technical textiles market – an overview," in *Handbook of Technical Textiles*, Elsevier, 2000, pp. 1–23.
[40] B. Malhotra and M. A. Ali, *Nanomaterials for Biosensors: Fundamentals and Applications*. 2017.
[41] G. Ghosh, A. Sidpara, and P. P. Bandyopadhyay, "High efficiency chemical assisted nanofinishing of HVOF sprayed WC-Co coating," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 334, no. November 2017, pp. 204–214, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.11.041.
[42] E. Osman, "Nanofinished medical textiles and their potential impact to health and environment," in *Nanoparticles and their Biomedical Applications*, Springer Singapore, 2020, pp. 127–145.
[43] B. R. Babu, A. K. Parande, S. Raghu, and T. Prem Kumar, "Cotton textile processing: Waste generation and effluent treatment," *J. Cotton Sci.*, vol. 11, no. 3, pp. 141–153, 2007.
[44] S. Riaz *et al.*, "Functional finishing and coloration of textiles with nanomaterials," *Color. Technol.*, vol. 134, no. 5, pp. 327–346, 2018, doi: 10.1111/cote.12344.
[45] H. W. Kim, B. R. Kim, and Y. H. Rhee, "Imparting durable antimicrobial properties to cotton fabrics using alginate-quaternary ammonium complex nanoparticles," *Carbohydr. Polym.*, vol. 79, no. 4, pp. 1057–1062, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.10.047.
[46] L. Nicole, C. Laberty-Robert, L. Rozes, and C. Sanchez, "Hybrid materials science: A promised land for the integrative design of multifunctional materials," *Nanoscale*, vol. 6, no. 12, pp. 6267–6292, 2014, doi: 10.1039/c4nr01788a.
[47] J. Alongi, G. Brancatelli, and G. Rosace, "Thermal properties and combustion behavior of POSS- and bohemite-finished cotton fabrics," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 123, no. 1, pp. 426–436, Jan. 2012, doi: 10.1002/app.34476.
[48] M. E. · Y. K. R. N. · N. I. · Y.-J. K. J. M. H. · K. U. · T. Aoyagi, Y. Kim, and J. M. Hoffman, *Smart biomaterials*, vol. 1992, no. 22. 2014.
[49] Y. K. Kim, *Nanotechnology-based advanced coatings and functional finishes for textiles*. Elsevier Ltd, 2018.
[50] R. Greer, "The Reverse Roll Coater," *J. Coat. Fabr.*, vol. 24, no. 4, pp. 287–297, Apr. 1995, doi: 10.1177/152808379502400404.
[51] Z. Bilimis *et al.*, "Advances in Nanotechnology Based Functional, Smart and Intelligent Textiles: A Review," *Compr. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 2, pp. 253–290, 2018, doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.10471-0.
[52] N. Korkmaz and S. Alay Aksoy, "Enhancing the performance properties of ester-cross-linked cotton fabrics using Al_2O_3 -NPs," *Text. Res. J.*, vol. 86, no. 6, pp. 636–648, Apr. 2016, doi: 10.1177/0040517515592806.
[53] Oguz Dogan and Remzi Dag, "Application of Nano Coating (SiO2) on Textile Products," *J. Chem. Chem. Eng.*, vol. 11, no. 2, Feb. 2017, doi: 10.17265/1934-7375/2017.02.008.

[54] C. W. M. Yuen, S. K. A. Ku, C. W. Kan, Y. F. Cheng, P. S. R. Choi, and Y. L. Lam, "Using nano-TiO2 as co-catalyst for improving wrinkle-resistance of cotton fabric," *Surf. Rev. Lett.*, vol. 14, no. 4, pp. 571–575, 2007, doi: 10.1142/S0218625X07009864.
[55] E. Hontañón *et al.*, "A Sustainable Route for Antibacterial Nanofinishing of Textiles," *Int. J. Theor. Appl. Nanotechnol.*, 2016, doi: 10.11159/ijtan.2016.003.
[56] S. Kathirvelu, L. D'Souza, and B. Dhurai, "UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles," *Indian J. Fibre Text. Res.*, 2009.
[57] M. Saito, "Antibacterial, Deodorizing, and UV Absorbing Materials Obtained with Zinc Oxide (ZnO) Coated Fabrics," *J. Coat. Fabr.*, vol. 23, no. 2, pp. 150–164, Oct. 1993, doi: 10.1177/152808379302300205.
[58] J. H. Xin, W. A. Daoud, and Y. Y. Kong, "A New Approach to UV-Blocking Treatment for Cotton Fabrics," *Text. Res. J.*, vol. 74, no. 2, pp. 97–100, Feb. 2004, doi: 10.1177/004051750407400202.
[59] H. Yang, S. Zhu, and N. Pan, "Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme," *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, doi: 10.1002/app.20327.
[60] Y. Rilda, S. Syukri, D. Ferlinda, A. Iasa, and A. Agustien, "The Function of Cross Linker Carboxylic Acid for TiO2/Chitosan/SiO2 Coated as Self Cleaning Fabrics," *Orient. J. Chem.*, vol. 34, no. 6, pp. 2942–2947, Dec. 2018, doi: 10.13005/ojc/340633.
[61] Z. H. Lim, Z. X. Chia, M. Kevin, A. S. W. Wong, and G. W. Ho, "A facile approach towards ZnO nanorods conductive textile for room temperature multifunctional sensors," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 151, no. 1, pp. 121–126, 2010, doi: 10.1016/j.snb.2010.09.037.
[62] X. Lu, Y. Sun, Z. Chen, and Y. Gao, "A multi-functional textile that combines self-cleaning, water-proofing and VO2-based temperature-responsive thermoregulating," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2016.08.020.
[63] W. Duan *et al.*, "Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics with UV protection based on CeO2 particles," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 8, pp. 4441–4445, Apr. 2011, doi: 10.1021/ie101924v.
[64] M. Radetić and D. Marković, "Nano-finishing of cellulose textile materials with copper and copper oxide nanoparticles," *Cellulose*, vol. 26, no. 17. Springer Netherlands, pp. 8971–8991, Nov. 01, 2019, doi: 10.1007/s10570-019-02714-4.
[65] Ö. Altun and N. Becenen, "Antioxidant, antibacterial and UV-resistant activities of undyed and dyed wool fabrics treated with CuO nanoparticles," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 17, no. 6, pp. 4204–4209, 2017, doi: 10.1166/jnn.2017.13119.
[66] "In-situ deposition of Cu2O micro-needles for biologically active textiles and their release properties - ScienceDirect." https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861717301649 (accessed Feb. 02, 2021).
[67] D. K. Subbiah, K. J. Babu, A. Das, and J. B. B. Rayappan, "NiOx Nanoflower Modified Cotton Fabric for UV Filter and Gas Sensing Applications," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 22, pp. 20045–20055, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b04682.
[68] Z. Ling *et al.*, "Continuous and rapid fabrication of photochromic fibers by facilely coating tungsten oxide/polyvinyl alcohol composites," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 50, pp. 28581–28587, 2018, doi: 10.1039/c8ra05170d.
[69] B. Zhang, R. Liu, Y. Pan, Q. Wang, and B. Liu, "Cellulose-Based WO3Nanocomposites Prepared by a Sol-Gel Method at Low Temperature," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 301, no. 1, pp. 0–5, doi: 10.1088/1757-899X/301/1/012075.

[70] T. Jiang and Z. Guo, “Robust superhydrophobic tungsten oxide coatings with photochromism and UV durability properties,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 387, pp. 412–418, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.06.125.
[71] M. Sun and K. Song, “Low temperature hydrothermal fabrication of tungsten trioxide on the surface of wood with photochromic and superhydrophobic properties,” *BioResources*, 2018, doi: 10.15376/biores.13.1.1075-1087.
[72] S. Stoenescu, S. Badilescu, T. Sharma, R. Brüning, and V.-V. Truong, “Tungsten oxide–cellulose nanocrystal composite films for electrochromic applications,” *Opt. Eng.*, 2016, doi: 10.1117/1.oe.55.12.127102.
[73] S. Yamazaki, H. Ishida, D. Shimizu, and K. Adachi, “Photochromic Properties of Tungsten Oxide/Methylcellulose Composite Film Containing Dispersing Agents,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 47, pp. 26326–26332, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b09310.
[74] W. Q. Du and Q. L. Su, “Photochromic Fabric of WO_3 and its Anti-UV Properties,” *Adv. Mater. Res.*, 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.156-157.1301.
[75] A. Azeem, M. Ashraf, U. Munir, Z. Sarwar, S. Abid, and N. Iqbal, “Synthesis of Tungsten Oxide Nanorod, Its Application on Textile Material, and Study of Its Functional Properties,” *J. Nanotechnol.*, 2016, doi: 10.1155/2016/3942613.
[76] A. Riva, I. M. Algaba, and M. Pepió, “Action of a finishing product in the improvement of the ultraviolet protection provided by cotton fabrics. Modelisation of the effect,” *Cellulose*, vol. 13, no. 6, pp. 697–704, Dec. 2006, doi: 10.1007/s10570-006-9085-9.
[77] H. Kargarzadeh *et al.*, “Advances in cellulose nanomaterials,” *Cellulose*. 2018, doi: 10.1007/s10570-018-1723-5.
[78] M. Granström, *Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications*, no. May. 2009.
[79] J. Koh, *Dyeing of cellulosic fibres*. Woodhead Publishing Limited, 2011.
[80] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, and J. Youngblood, *Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites*, vol. 40, no. 7. 2011.
[81] A. L. Mohamed and A. G. Hassabo, “Flame Retardant of Cellulosic Materials and Their Composites,” Springer, Cham, 2015, pp. 247–314.
[82] A. C. O’Sullvian, “Cellulose: the structure slowly unravels,” *Cellulose*, vol. 4, no. 3, pp. 173–207, 1997, [Online]. Available: http://link.springer.com/article/10.1023/A:1018431705579.
[83] G. Gürdaɨ and S. Sarmad, “Cellulose graft copolymers: Synthesis, properties, and applications,” in *Polysaccharide Based Graft Copolymers*, 2013.
[84] S. Gordon and Y. L. Hsieh, *Cotton: Science and technology*. 2006.
[85] A. Gumrah Dumanli, “Nanocellulose and its Composites for Biomedical Applications,” *Curr. Med. Chem.*, vol. 24, no. 5, pp. 512–528, 2016, doi: 10.2174/0929867323666161014124008.
[86] H. Golmohammadi, E. Morales-Narváez, T. Naghdi, and A. Merkoçi, “Nanocellulose in Sensing and Biosensing,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 13, pp. 5426–5446, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b01170.
[87] R. Sinclair, *Textiles and Fashion: Materials, Design and Technology*. 2014.
[88] T. J. Pastor and V. J. Vajgand, “The behaviour of tungsten electrodes in a mixture of acetic acid and acetic anhydride,” *Mikrochim. Acta*, vol. 66, no. 1–2, pp. 85–94, Jan. 1976, doi: 10.1007/BF01257098.
[89] D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, and V. E. Borisenko, “Tungsten oxides. II. the metallic nature of Magńli phases,” *J. Appl. Phys.*, 2010, doi: 10.1063/1.3505689.
[90] X. Gao, F. Xiao, C. Yang, J. Wang, and X. Su, “Hydrothermal fabrication of W18O49 nanowire networks with superior performance for water treatment,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 19, pp. 5831–5834, 2013, doi: 10.1039/c3ta10724h.

[91] S. K. Deb, “Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide,” *Philos. Mag.*, 1973, doi: 10.1080/14786437308227562.
[92] Z. F. Huang, J. Song, L. Pan, X. Zhang, L. Wang, and J. J. Zou, “Tungsten oxides for photocatalysis, electrochemistry, and phototherapy,” *Advanced Materials*, vol. 27, no. 36. Wiley-VCH Verlag, pp. 5309–5327, Sep. 01, 2015, doi: 10.1002/adma.201501217.
[93] M. Gillet, K. Aguir, C. Lemire, E. Gillet, and K. Schierbaum, “The structure and electrical conductivity of vacuum-annealed WO3 thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 467, no. 1–2, pp. 239–246, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2004.04.018.
[94] P. Ashrit, *Introduction to Transition Metal Oxides and Thin Films*. 2017.
[95] K. Kalantar-zadeh, R. B. Kaner, H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, and A. Mitchell, “Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 12, pp. 2175–2196, 2011, doi: 10.1002/adfm.201002477.
[96] A. Polaczek, M. Pekala, and Z. Obuszko, “Magnetic susceptibility and thermoelectric power of tungsten intermediary oxides,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 6, no. 39, pp. 7909–7919, Sep. 1994, doi: 10.1088/0953-8984/6/39/011.
[97] M. Weil and W.-D. Schubert, “The Beautiful Colours of Tungsten Oxides,” *ITIA Newsletter*, 2013.
[98] A. Hjelm, C. G. Granqvist, and J. M. Wills, “Electronic structure and optical properties of, and,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, no. 4, pp. 2436–2445, Jul. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.2436.
[99] M.-T. Chang *et al.*, “Nitrogen-Doped Tungsten Oxide Nanowires: Low-Temperature Synthesis on Si, and Electrical, Optical, and Field-Emission Properties,” *Small*, vol. 3, no. 4, pp. 658–664, Apr. 2007, doi: 10.1002/smll.200600562.
[100] H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, and K. Kalantar-zadeh, “Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 12, pp. 2175–2196, Jun. 2011, doi: 10.1002/adfm.201002477.
[101] P. Ashrit, “Transition Metal Oxide Thin Film-Based Chromogenics and Devices,” *Elsevier*, p. 357, 2017.
[102] C. M. Lampert, “Smart switchable glazing for solar energy and daylight control,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 52, no. 3–4, pp. 207–221, Apr. 1998, doi: 10.1016/S0927-0248(97)00279-1.
[103] C. M. Lampert, C. G. Granqvist, and Society of Photo-optical Instrumentation Engineers., *Large-area chromogenics : materials and devices for transmittance control*. SPIE Optical Engineering Press, 1990.
[104] K. Bange, “Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1999, doi: 10.1016/S0927-0248(98)00196-2.
[105] K. Thummavichai, Y. Xia, and Y. Zhu, “Recent progress in chromogenic research of tungsten oxides towards energy-related applications,” *Progress in Materials Science*. 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.003.
[106] S. Bourbigot, E. Devaux, M. Rochery, X. Flambard, and J. H. Koo, “Nanocomposite textiles: New route for flame retardancy,” *Int. SAMPE Symp. Exhib.*, vol. 47, pp. 1108–1118, Jan. 2002.
[107] J. Hu, *Active coatings for smart textiles*. 2016.
[108] Y. Indi, R. H. Deshpande, and A. Pohane, “Multi-functional finishing of textiles,” *Asian Dye.*, vol. 10, pp. 44–50, Nov. 2014.
[109] X.-Q. Tan, J.-Y. Liu, J.-R. Niu, J.-Y. Liu, and J.-Y. Tian, “Recent Progress in Magnetron Sputtering Technology Used on Fabrics,” *Materials (Basel).*, 2018, doi: 10.3390/ma11101953.
[110] S. Yoon, S. G. Woo, K. N. Jung, and H. Song, “Conductive surface modification of cauliflower-

like WO3 and its electrochemical properties for lithium-ion batteries," *J. Alloys Compd.*, vol. 613, pp. 187–192, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.06.010.
[111] H. Park *et al.*, "Growth of nanostructured ZnO on wearable fabrics for functional garment," *Mater. Lett.*, vol. 118, pp. 47–50, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2013.12.041.
[112] S. C. Bhatia and S. Devraj, *Pollution Control in Textile Industry*. WPI India, 2017.
[113] W. Kang, B. Cheng, Q. Li, X. Zhuang, and Y. Ren, "A new method for preparing alumina nanofibers by electrospinning technology," *Text. Res. J.*, vol. 81, no. 2, pp. 148–155, 2011, doi: 10.1177/0040517510377831.
[114] P. Rivero, J. Garcia, I. Quintana, and R. Rodriguez, "Design of Nanostructured Functional Coatings by Using Wet-Chemistry Methods," *Coatings*, 2018, doi: 10.3390/coatings8020076.
[115] N. M. G. Parreira, N. J. M. Carvalho, and A. Cavaleiro, "Synthesis, structural and mechanical characterization of sputtered tungsten oxide coatings," *Thin Solid Films*, 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2005.12.299.
[116] M. C. Popescu *et al.*, "Antibacterial efficiency of cellulose-based fibers covered with ZnO and Al 2 O 3 by Atomic Layer Deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 481, no. March, pp. 1287–1298, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.268.
[117] R. W. Johnson, A. Hultqvist, and S. F. Bent, "A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications," *Mater. Today*, vol. 17, no. 5, pp. 236–246, 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2014.04.026.
[118] P. O. Oviroh, R. Akbarzadeh, D. Pan, R. A. M. Coetzee, and T.-C. Jen, "New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 465–496, Dec. 2019, doi: 10.1080/14686996.2019.1599694.
[119] M. H. Malakooti, H. S. Hwang, N. C. Goulbourne, and H. A. Sodano, "Role of ZnO nanowire arrays on the impact response of aramid fabrics," *Compos. Part B Eng.*, vol. 127, pp. 222–231, 2017, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.05.084.
[120] Z. S. Houweling, J. W. Geus, M. De Jong, P. P. R. M. L. Harks, K. H. M. Van Der Werf, and R. E. I. Schropp, "Growth process conditions of tungsten oxide thin films using hot-wire chemical vapor deposition," *Mater. Chem. Phys.*, 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.09.059.
[121] F. Mendoza, T. B. Limbu, B. R. Weiner, and G. Morell, "Hot Filament Chemical Vapor Deposition: Enabling the Scalable Synthesis of Bilayer Graphene and Other Carbon Materials," in *Chemical Vapor Deposition - Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices*, InTech, 2016.
[122] F. Mendoza, T. B. Limbu, B. R. Weiner, and G. Morell, "Hot Filament Chemical Vapor Deposition: Enabling the Scalable Synthesis of Bilayer Graphene and Other Carbon Materials," *Chem. Vap. Depos. - Recent Adv. Appl. Opt. Sol. Cells Solid State Devices*, no. September, pp. 93–107, 2016, doi: 10.5772/63921.
[123] I. M. Algaba, M. Pepió, and A. Riva, "Correlation between the ultraviolet protection factor and the weight and thickness of undyed cellulosic woven fabrics," *Fibres Text. East. Eur.*, 2008.
[124] D. A. Clauss, R. M. Ralich, and R. D. Ramsier, "Hysteresis in a light bulb: Connecting electricity and thermodynamics with simple experiments and simulations," *Eur. J. Phys.*, 2001, doi: 10.1088/0143-0807/22/4/313.
[125] J. K. P. K and A. Padmajeeth, "Resistivity Variation and Temperature of a Tungsten," no. 4, pp. 301–307.
[126] P.D. Desai, T.K. Chu, H.M. James, and C.Y. Ho, "elecrical resistivity of Ta, Mo, Hf, W, and Zn.," *J. Phys. Ref. Data*, vol. 13. p. 1069, 1954.
[127] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 2017.

[128] J. L. Japan, “Scanning Electron Microscope A To Z,” *SEM Scanning Electron Microsc.*, 2012, doi: 10.1017/S1431927605507797.
[129] D. Titus, E. James Jebaseelan Samuel, and S. M. Roopan, *Nanoparticle characterization techniques*. Elsevier Inc., 2019.
[130] T. Mulvey, “Electron Microscopy and Analysis 1995,” *Meas. Sci. Technol.*, 1996, doi: 10.1088/0957-0233/7/4/036.
[131] S. Ebnesajjad, *Surface and Material Characterization Techniques*. 2014.
[132] J. H. Whallon, S. L. Flegler, and K. L. Klomparens, “Energy-Dispersive X-Ray Microanalysis,” *Bioscience*, 2006, doi: 10.2307/1311163.
[133] M. A. O’Keefe, P. R. Buseck, and S. Iijima, “Computed crystal structure images for high resolution electron microscopy,” *Nature*, vol. 274, no. 5669, pp. 322–324, 1978, doi: 10.1038/274322a0.
[134] M. Joshi, A. Bhattacharyya, and S. W. Ali, “Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles,” 2008.
[135] H. Stanjek and W. Häusler, “Basics of X-ray Diffraction,” *Hyperfine Interact.*, vol. 154, no. 1, pp. 107–119, 2004, doi: 10.1023/B:HYPE.0000032028.60546.38.
[136] G. S. Bumbrah and R. M. Sharma, “Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse,” *Egyptian Journal of Forensic Sciences*. 2016, doi: 10.1016/j.ejfs.2015.06.001.
[137] R. R. Jones, D. C. Hooper, L. Zhang, D. Wolverson, and V. K. Valev, “Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 14, no. 1, 2019, doi: 10.1186/s11671-019-3039-2.
[138] V. S. Raghuwanshi and G. Garnier, “Cellulose Nano-Films as Bio-Interfaces,” *Front. Chem.*, vol. 7, p. 535, Jul. 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00535.
[139] M. Taha, M. Hassan, S. Essa, and Y. Tartor, “Use of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectroscopy for rapid and accurate identification of Yeasts isolated from human and animals,” *Int. J. Vet. Sci. Med.*, vol. 1, no. 1, pp. 15–20, 2013, doi: 10.1016/j.ijvsm.2013.03.001.
[140] PerkinElmer, “F T- I R S P E C T R O S C O P Y,” *FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR)*. 2005.
[141] A. Hernández-Ramírez and I. Medina-Ramírez, *Photocatalytic semiconductors: Synthesis, characterization, and environmental applications*. 2015.
[142] P. Kubelka and F. Munk, “The Kubelka-Munk Theory of Reflectance Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche,” *Zeitschrift für Tech. Phys.*, 1931, doi: 10.4236/msce.2014.28004.
[143] U. P. A. Escobedo Morales, E. Sanchez Mora, “Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures,” *Rev. Mex. F´ISICA*, 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2014.04.019.
[144] A. Tarbuk, A. M. Grancarić, M. Situm, and M. Martinis, “UV clothing and skin cancer.,” *Coll. Antropol.*, 2010.
[145] P. Gill, “Examining the Effect of Natural and Synthetic UV Absorbers,” no. April, 2020.
[146] A. Majumdar, V. K. Kothari, A. K. Mondal, and P. Hatua, “Effect of weave, structural parameters and ultraviolet absorbers on,” *In Vitro*, pp. 58–67, 2012.
[147] M. Joshi and B. Adak, “Advances in nanotechnology based functional, smart and intelligent textiles: A review,” in *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 1–5, Elsevier, 2019, pp. 253–290.
[148] A. R. Webb, H. Slaper, P. Koepke, and A. W. Schmalwieser, “Know your standard: Clarifying the CIE erythema action spectrum,” *Photochem. Photobiol.*, vol. 87, no. 2, pp. 483–486, 2011, doi: 10.1111/j.1751-1097.2010.00871.x.

[149] RA106, "183-2010 Transmittance or Blocking of Erythemally Weighted Ultraviolet Radiation through Fabrics," *AATCC Tech. Man. 2010*, pp. 318–321, 2004.
[150] O. K. Alebeid and T. Zhao, "Review on : developing UV protection for cotton fabric," *J. Text. Inst.*, no. March, pp. 1–13, 2017, doi: 10.1080/00405000.2017.1311201.
[151] T. Tsuzuki and X. Wang, "Nanoparticle Coatings for UV Protective Textiles," *Res. J. Text. Appar.*, 2010, doi: 10.1108/RJTA-14-02-2010-B002.
[152] D. GIES, P., ROY, C., TOOMEY, S., & TOMLINSON, "Sun protective clothing-Evaluation and classification. Sydney Sun protective clothing-Evaluation and classification," *J. Epidemiol.*, vol. 9(6), pp. S115–S122, 1999.
[153] D. Saravanan, "UV PROTECTION TEXTILE MATERIALS," *AUTEX Res. J.*, vol. 7, no. 1, 2007, Accessed: Jul. 05, 2019. [Online]. Available: http://www.autexrj.org/No1-2007/0192.pdf.
[154] P. Crews and G. Hustvedt, "The Ultraviolet Protection Factor of Naturally-pigmented Cotton," *J. Cott. Sci.*, vol. 9, Jan. 2005.
[155] G. F. Pérez-Sánchez *et al.*, "Tungsten nanostructured thin films obtained via HFCVD," in *Nanostructured Thin Films IV*, 2011, vol. 8104, no. September 2011, p. 810415, doi: 10.1117/12.893850.
[156] V. Jadkar *et al.*, "Synthesis of γ-WO3 thin films by hot wire-CVD and investigation of its humidity sensing properties," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 214, no. 5, 2017, doi: 10.1002/pssa.201600717.
[157] G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, K. Giannakopoulos, M. Vasilopoulou, and D. Davazoglou, "Porous hot-wire deposited WO3 films with high optical transmission," in *Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 109, no. 10, pp. 1–8, doi: 10.1063/1.3585839.
[158] S. H. Mousavi Anijdan, M. Sabzi, M. Asadian, and H. R. Jafarian, "Effect of sub-layer temperature during HFCVD process on morphology and corrosion behavior of tungsten carbide coating," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2019, doi: 10.1111/ijac.13087.
[159] M. Vančo, J. Krmela, and F. Pešlová, "The use of PVD coating on natural textile fibers," 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.01.220.
[160] B. Deng, "Recent Progress and Future Challenges of Functional Textiles Fabricated by Atomic Layer Deposition," *Curr. Trends Fash. Technol. Text. Eng.*, 2017, doi: 10.19080/ctftte.2017.01.555561.
[161] K. Kafle, K. Greeson, C. Lee, and S. H. Kim, "Cellulose polymorphs and physical properties of cotton fabrics processed with commercial textile mills for mercerization and liquid ammonia treatments," *Text. Res. J.*, 2014, doi: 10.1177/0040517514527379.
[162] J. E. Flores-Mena, J. Díaz-Reyes, and J. A. Balderas-López, "Structural properties of WO3 dependent of the annealing temperature deposited by hot-filament metal oxide deposition," *Rev. Mex. Fis.*, vol. 58, no. 6, pp. 504–509, 2012.
[163] S. Pal and C. Jacob, "Novel technique for large scale production of spherical tungsten oxide nanoparticles," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 17, pp. 5429–5432, 2006, doi: 10.1007/s10853-006-0270-x.
[164] M. Cuiffo *et al.*, "Thermochemical degradation of cotton fabric under mild conditions," *Fash. Text.*, vol. 8, no. 1, 2021, doi: 10.1186/s40691-021-00263-8.
[165] L. Cabrales, N. Abidi, and F. Manciu, "Characterization of developing cotton fibers by confocal Raman microscopy," *Fibers*, 2014, doi: 10.3390/fib2040285.
[166] D. Y. Lu, J. Chen, S. Z. Deng, N. S. Xu, and W. H. Zhang, "The most powerful tool for the structural analysis of tungsten suboxide nanowires: Raman spectroscopy," *J. Mater. Res.*, 2008, doi: 10.1557/jmr.2008.0056.
[167] K. Thummavichai, N. Wang, F. Xu, G. Rance, Y. Xia, and Y. Zhu, "In situ investigations of the

phase change behaviour of tungsten oxide nanostructures," *R. Soc. Open Sci.*, vol. 5, no. 4, 2018, doi: 10.1098/rsos.171932.
[168] C. Ángeles-Chávez *et al.*, "HFCVD and CSVT techniques working together to produce nanostructured tungsten oxide," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 26, pp. 4191–4194, 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2008.06.038.
[169] N. E. Stankova, P. A. Atanasov, T. J. Stanimirova, A. O. Dikovska, and R. W. Eason, "Thin (0 0 1) tungsten trioxide films grown by laser deposition," *Appl. Surf. Sci.*, 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.01.057.
[170] A. Palla-Papavlu *et al.*, "Direct laser deposition of nanostructured tungsten oxide for sensing applications," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 20, p. 205101, May 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/20/205101.
[171] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, and V. A. Skryshevsky, *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*. 2003.
[172] M. Poletto, V. Pistor, and A. J., "Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose," in *Cellulose - Fundamental Aspects*, 2013.
[173] S. Zhang *et al.*, "High-performance electrochromic device based on nanocellulose/polyaniline and nanocellulose/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composite thin films," *Opt. Eng.*, vol. 56, no. 7, p. 077101, Jul. 2017, doi: 10.1117/1.OE.56.7.077101.
[174] M. Hazwan Hussin, N. A. Husin, I. Bello, N. Othman, M. A. Bakar, and M. K. M. Haafiz, "Isolation of Microcrystalline Cellulose (MCC) from Oil Palm Frond as Potential Natural Filler for PVA-LiClO 4 Polymer Electrolyte," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 13, pp. 3356–3371, 2018, doi: 10.20964/2018.04.06.
[175] F. Carrillo, X. Colom, J. J. Suñol, and J. Saurina, "Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres," *Eur. Polym. J.*, 2004, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.05.003.
[176] J. Díaz-Reyes, V. Dorantes-García, A. Perez-Benitez, and J. A. Balderas-Lopez, "Obtaining of films of tungsten trioxide (WO3) by resistive heating of a tungsten filament," *Superf. y Vacio*, vol. 21, no. 2, pp. 12–17, 2008, [Online]. Available: http://www.scielo.org.mx/pdf/sv/v21n2/v21n2a3.
[177] V. H. Tran Thi and B. K. Lee, "Development of multifunctional self-cleaning and UV blocking cotton fabric with modification of photoactive ZnO coating via microwave method," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2017, doi: 10.1016/j.jphotochem.2017.01.020.
[178] K. Lefatshe, C. M. Muiva, and L. P. Kebaabetswe, "Extraction of nanocellulose and in-situ casting of ZnO/cellulose nanocomposite with enhanced photocatalytic and antibacterial activity," *Carbohydr. Polym.*, vol. 164, pp. 301–308, May 2017, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2017.02.020.
[179] P. Palanisamy *et al.*, "Investigating the synergistic effect of hybridized WO3-ZnS nanocomposite prepared by microwave-assisted wet chemical method for supercapacitor application," *J. Electroanal. Chem.*, 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.11.026.
[180] I. Ford *et al.*, "Analysis of ATR-FTIR Absorption-Reflection Data from 13 Polymeric Fabric Materials Using Chemometrics," *Am. J. Anal. Chem.*, vol. 6, pp. 305–312, 2015, doi: 10.4236/ajac.2015.64029.
[181] C. Chung, M. Lee, and E. K. Choe, "Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy," *Carbohydr. Polym.*, 2004, doi: 10.1016/j.carbpol.2004.08.005.
[182] A. Wang and T. Zhang, "One-pot conversion of cellulose to ethylene glycol with multifunctional tungsten-based catalysts," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 7, pp. 1377–1386, 2013, doi: 10.1021/ar3002156.
[183] T. C. Chang, P. T. Liu, S. T. Yan, and S. M. Sze, "Electron charging and discharging effects of tungsten nanocrystals embedded in silicon dioxide for low-voltage nonvolatile memory

technology," *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, doi: 10.1149/1.1859674.
[184] Y. Wang *et al.*, "Simultaneous Synthesis of WO 3−x Quantum Dots and Bundle-Like Nanowires Using a One-Pot Template-Free Solvothermal Strategy and Their Versatile Applications," *Small*, 2017, doi: 10.1002/smll.201603689.
[185] B. Zhou, W. Feng, G. Gao, G. Wu, Y. Chen, and W. Li, "A low cost preparation of WO_3 nanospheres film with improved thermal stability of gasochromic and its application in smart windows," *Mater. Res. Express*, vol. 4, no. 11, p. 115702, Nov. 2017, doi: 10.1088/2053-1591/aa955c.
[186] Z. S. Houweling, J. W. Geus, M. De Jong, P. P. R. M. L. Harks, K. H. M. Van Der Werf, and R. E. I. Schropp, "Growth process conditions of tungsten oxide thin films using hot-wire chemical vapor deposition," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 1–2, pp. 375–386, Dec. 2011, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2011.09.059.
[187] S. Wei, Y. Ma, Y. Chen, L. Liu, Y. Liu, and Z. Shao, "Fabrication of WO3/Cu2O composite films and their photocatalytic activity," *J. Hazard. Mater.*, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.096.
[188] G. Balasubramanian, *Advances in Nanomaterials : Fundamentals, Properties and Applications*. .
[189] S. Wang, W. Fan, Z. Liu, A. Yu, and X. Jiang, "Advances on tungsten oxide based photochromic materials: Strategies to improve their photochromic properties," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, no. 2. Royal Society of Chemistry, pp. 191–212, 2018, doi: 10.1039/c7tc04189f.
[190] R. S. Wagner and W. C. Ellis, "VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM OF SINGLE CRYSTAL GROWTH," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 4, no. 5, p. 89, Dec. 2004, doi: 10.1063/1.1753975.
[191] Z. Shen, Z. Zhao, J. Qian, Z. Peng, and X. Fu, "Synthesis of WO3-x nanomaterials with controlled morphology and composition for highly efficient photocatalysis," *J. Mater. Res.*, vol. 31, no. 8, pp. 1065–1076, Apr. 2016, doi: 10.1557/jmr.2016.106.
[192] H. Yu and W. E. Buhro, "Solution–Liquid–Solid Growth of Soluble GaAs Nanowires," *Adv. Mater.*, vol. 15, pp. 416–419, Mar. 2003, doi: 10.1002/adma.200390096.
[193] M. F, M. SA, F. A, and J. S, "Screw dislocation driven growth of nanomaterials.," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 7, pp. 1616–1626, Jun. 2013, doi: 10.1021/AR400003Q.
[194] J. Thangala *et al.*, "Large-Scale , Hot-Filament-Assisted Synthesis of Tungsten Oxide and Related Transition Metal Oxide Nanowires," vol. 40292, pp. 890–896, 2007, doi: 10.1002/smll.200600689.
[195] S. Vaddiraju, H. Chandrasekaran, and M. K. Sunkara, "Vapor phase synthesis of tungsten nanowires," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 36, pp. 10792–10793, 2003, doi: 10.1021/ja035868e.
[196] L. Sha and Z. J. Qiu, "Thermodynamic calculation on reduction of tungsten oxide in H2 atmosphere," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 26, no. 4, pp. 362–366, 2008, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2007.08.010.
[197] M. Vasilopoulou *et al.*, "Hot-wire substoichiometric tungsten oxide films deposited in hydrogen environment with n-type conductivity," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 44, p. 445101, 2012, doi: 10.1088/0022-3727/45/44/445101.
[198] A. Rothschild, J. Sloan, and R. Tenne, "Growth of WS2 nanotubes phases," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 21, pp. 5169–5179, 2000, doi: 10.1021/ja994118v.