



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla



Instituto de Ciencias

Maestría en Tecnologías en Materiales Avanzados

Estudio de las propiedades de sensado al H₂ de
nanoalambres de WO₃ sintetizados por CSVT

Tesis que presenta:

Ing. José Mijaíl Pérez Porras

Para obtener el grado de Maestro en Ciencias en:

Tecnologías en Materiales Avanzados

Directores de Tesis:

Dr. Gerardo Francisco Pérez Sánchez

Dr. Fernando Chávez Ramírez

Puebla, México

14 de octubre del 2022

Índice de contenido

Objetivo general.....	7
Objetivos específicos.....	7
Capítulo 1.- Introducción.....	8
1.1 Introducción	8
1.2 Importancia de los sensores de gas	8
1.3 Óxidos metálicos nanoestructurados usados en sensores	9
1.4 Revisión de tipos de sensores	12
1.4.1 Sensores conductimétricos	13
1.5 Sensores de gas a base de nanoalambres de trióxido de tungsteno	13
Capítulo 2.- Marco teórico.....	15
2.1 Propiedades del óxido de tungsteno	15
2.1.1 Trióxido de tungsteno (WO_3)	16
2.2 Componentes de los sensores conductimétricos	18
2.3 Propiedades del gas de hidrógeno (H_2).....	19
2.4 Detección de los óxidos metálicos a gases.....	20
2.4.1 Conductividad del trióxido de Tungsteno en función de la temperatura	21
2.4.2 Respuesta de un sensor conductimétrico	22
2.5 Modelo de Langmuir para la adsorción y desorción	24
2.6 La ecuación de Arrhenius.....	27
2.7 La ecuación de ley de potencias.....	27
2.8 Métodos de síntesis para nanopartículas	28
2.8.1 Rutas químicas.....	30
2.8.2 Rutas físicas	31
2.9 Técnicas de caracterización	31
2.9.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	31
2.9.2 Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM).....	32
2.9.3 Difracción de rayos X	32
2.9.4 Espectroscopia Raman	33
Capítulo 3.- Metodológico.....	35
3.1 Técnica de transporte químico en fase vapor en espacio cercano	35
3.2 Descripción del sistema CSVT	35
3.3 Oxidación térmica de la lámina de tungsteno.....	37
3.3.1 Fuente de óxido de tungsteno	38

3.4 Preparación y limpieza del sustrato de cuarzo	39
3.5 Depósito de nanoalambres por la técnica CSVT	39
3.6 Características del sensor conductimétrico	40
3.7 Sistema de caracterización de sensor	41
3.7.1 Protocolo de medición de la conductancia transitoria	43
Capítulo 4.- Resultados y discusión	45
4.1 Análisis morfológico y estructural de la fuente de óxido de tungsteno	45
4.1.1 Propuesta del mecanismo de crecimiento sobre la fuente de óxido	46
4.2 Técnicas de caracterización mediante SEM, DRX, RAMAN y HR-TEM de los nanoalambres de óxido de tungsteno por CSVT.....	47
4.2.1 Análisis e interpretación de microscopia electrónica de barrido (SEM)	47
4.2.2 Mecanismo de crecimiento de los nanoalambres de óxido de tungsteno.....	48
4.2.3 Análisis e interpretación de difracción de rayos X (DRX).....	49
4.2.4 Análisis e interpretación de Raman	50
4.2.5 Análisis e interpretación de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)	51
4.3 Fabricación del sensor conductimétrico.....	52
4.4 Mediciones de la conductancia transitoria del sensor a base de nanoalambres de WO ₃ ... 54	
4.4.1 Análisis de la dependencia del tiempo de respuesta y recuperación en función de las temperaturas de operación	57
4.4.1.2 Obtención de la energía de activación de los nanoalambres de WO ₃	60
4.4.2 Análisis de la dependencia del tiempo de respuesta y recuperación en función de la concentración de H ₂	61
4.4.3 Sensibilidad del sensor en función de las C _{H2} y T _{oper}	64
Capítulo 5.- Conclusiones	67
5.1 Conclusiones.....	67
Bibliografía	68

Índice de figuras

Figura 1. Diferentes dimensiones (-D) de nanoestructuras: a) estructuras 0-D, b) estructuras 1-D, c) estructuras 2-D, d) estructuras 3-D.	10
Figura 2. Nanoestructuras a base de óxidos metálicos.....	11
Figura 3. Sensor conductimétrico: a) concepto básico y b) electrodos interdigitales.....	13
Figura 4. Numero de publicaciones vs. años, en el campo de sensores de gas a base de WO_3	14
Figura 5. Estructura cristalina de la fase $W_{18}O_{49}$, la dirección cristalográfica [0 1 0].	15
Figura 6. Aplicaciones del óxido de tungsteno para dispositivos electrónicos y descomposición de gases.....	16
Figura 7. Vistas frontal y superior del γ - WO_3	17
Figura 8. Componentes de un sensor de gas.	18
Figura 9. Estructura para un sensor conductimétrico.	19
Figura 10. Interacción del O_2 e H_2 en superficies de MO_x	20
Figura 11. Cambio de la resistencia del sensor tras la exposición al gas objetivo en los casos de sensores MO_x tipo-n y tipo-p.	21
Figura 12. Comportamiento de los electrones de un óxido metálico a temperatura ambiente (T_A) y temperatura de operación (T).	22
Figura 13. Respuesta dinámica de un sensor conductimétrico.....	26
Figura 14. Métodos de arriba-abajo y de abajo-arriba para obtener nanopartículas.	28
Figura 15. Métodos de síntesis de nanopartículas por las vías Gas/Líquido.....	30
Figura 16. Procesos físicos para la obtención de nanoestructuras.	31
Figura 17. Esquema del microscopio HR-TEM y enfoque del haz de e^- por lentes magnificadoras.	32
Figura 18. Representación gráfica de la ley de Bragg	33
Figura 19. Esquema del proceso de interacción Raman.	34
Figura 20. Diagrama del sistema de crecimiento CSVT.....	36
Figura 21. Reactor de cuarzo para la oxidación térmica.....	37
Figura 22. Comparación de láminas de tungsteno.	38
Figura 23. Arreglo sobre el calefactor de grafito: fuente oxidante, anillo de cuarzo y sustrato de acuarzo.....	39
Figura 24. Diseño de los electrodos de oro sobre nanoalambres de WO_3	41
Figura 25. Diagrama del sistema de sensado y sus componentes.	42
Figura 26. Diagrama de la cámara de sensado de gases.....	44
Figura 27. a) Imagen de SEM de la fuente de $WO_{2.72}$ y b) patrón de DRX.	45
Figura 28. Modelo de crecimiento.....	46
Figura 29. Micrográficas SEM de nanoalambres crecidos a), c) y e) y después del tratamiento térmico corresponden a b), d) y f).	48
Figura 30. Patrones de difracción de rayos X de los nanoalambres	49
Figura 31. Espectro de Raman.....	50
Figura 32. Conjunto de imágenes de HR-TEM, a) imagen HR-TEM a escala de 5 nm, b) imagen de baja resolución de un ramillete de nanoalambre a 100 nm y c) transformada de Fourier, imagen de alta resolución.	51

Figura 33. Conjunto de imágenes de HR-TEM, a) imagen de HR-TEM a una escala de 5 nm, b) imagen de baja resolución de un solo nanowire, a escala de 1 μm y c) transformada de Fourier, imagen de alta resolución.	Error! Bookmark not defined.
Figura 34. Conjunto de imágenes de SEM del depósito de electrodos de oro, a) vista superior, b) recubrimiento de oro, c) vista transversal y d) representación de sensor finalizado.....	53
Figura 35. Conductancia transitoria del sensor de nanowires de WO_3 a diferentes T_{oper} y CH_2	56
Figura 36. Ajuste de la conductancia transitoria para la respuesta y recuperación del sensor de WO_3 , para la C_{H_2} a 1492 ppm a diferentes T_{oper}	56
Figura 37. Constantes de tiempo para la respuesta vs. T_{oper} del sensor de WO_3 , a) tiempo de respuesta rápida, b) tiempo de respuesta lenta.	58
Figura 38. Constantes de tiempo para la recuperación vs. T_{oper} del sensor de WO_3 , a) tiempo de recuperación rápida, b) tiempo de recuperación lenta.	59
Figura 39. Ajuste de Arrhenius para calcular la energía de activación en función de las concentraciones de H_2	61
Figura 40. Constantes de tiempo para la respuesta del sensor de WO_3 vs. la C_{H_2} a diferentes T_{oper} , a) tiempo de respuesta rápida, b) tiempo de respuesta lenta.....	62
Figura 41. Constantes de tiempo de recuperación del sensor de WO_3 vs. la C_{H_2} a diferentes T_{oper} , a) tiempo de recuperación rápida, b) tiempo de recuperación lenta.	63
Figura 43. Sensibilidad vs. temperatura de operación.	65
Figura 44. Modelo de los procesos superficiales (P_1) y difusivos (P_2) involucrados durante las fases de respuesta (área rosa) y de recuperación (área amarilla)	Error! Bookmark not defined.

Índice de tablas

Tabla 1. Principales gases de efecto invernadero liberados anualmente (2020), observación por la red de Global Atmospher Watch de la Greenhouse Gas.	9
Tabla 2. Tipos de sensores de gas, funcionamiento, ventajas y desventajas.....	12
Tabla 3. Subóxidos de tungsteno más comunes de obtener en procesos de oxidación.....	16
Tabla 4. Fases cristalinas de WO_3 , sensibilidad a diversos gases y temperatura de formación cristalina.	17
Tabla 5. Propiedades de detección de sensores basados en WO_3	29
Tabla 7. Se muestran las T_{oper} y las C_{H_2}	43
Tabla 8. Parámetros ajustados para los tiempos de respuesta y recuperación en función de la concentración de H_2 en el rango de temperatura de operación de 150 a 400 $^{\circ}\text{C}$	56
Tabla 9. Energías de activación extraídas de la conductancia del sensor para el proceso rápido en función de la concentración de H_2	61

Resumen

En el presente trabajo se discute el mecanismo de detección del hidrógeno por medio de un sensor fabricado a base de nanoalambres de trióxido de tungsteno (WO_3). Los nanoalambres de trióxido de tungsteno se obtuvieron mediante dos simples procesos; primero se obtuvieron nanoalambres de óxido sub-estequiométrico mediante la técnica de transporte de la fase vapor a corta distancia, seguido de un tratamiento térmico (oxidación térmica) en aire a presión atmosférica para obtener WO_3 . Los resultados de las caracterizaciones morfológicas y estructurales mostraron que los nanoalambres de WO_3 poseen una alta calidad cristalina con razones de aspecto de hasta 600. Después de la fabricación de sensor se realizaron caracterizaciones mediante la conductancia transitoria en función de la concentración de hidrógeno y a temperaturas moderadas (150-400C). Es a partir de la medición de la conductancia transitoria que se modelaron los tiempos de respuesta y recuperación empleando dos isotermas de Langmuir. El tiempo de respuesta asociado a los procesos de adsorción-desorción rápidos, se encontraron en el rango de tiempo de 662 a 146, 232 a 44, 164 a 62, 174 a 46, 99 a 41 y 84 a 53 en segundos, mientras que el caso para los tiempos de recuperación rápidos se encontró en el rango de tiempo de 7 a 135, 29 a 90, 35 a 77, 16 a 79, 13 a 66 y 19 a 118 segundos. Se estimaron las energías de activación para los tiempos rápidos y se encontró una dependencia que varía inversamente con el incremento de la concentración de hidrógeno. Finalmente, se mostró que los tiempos de respuesta y recuperación para los procesos lentos se encontraron en los intervalos de 314 a 297 y 498 a 367 segundos y 1952 a 1447, 1068 a 1375, 2209 a 2220, 2095 a 2846, 2367 a 2648 y 2596 a 2039 segundos, respectivamente. Se plantea el mecanismo de sensado de la capa activa al hidrógeno en función de los procesos superficiales de las especies de oxígeno adsorbidas (constantes de tiempo rápidas), así como los procesos de difusión y generación de vacancias de oxígeno (constancias de tiempo lentas).

Objetivo general

Estudiar el mecanismo de sensado de nanoalambres de trióxido de tungsteno al hidrógeno obtenidos por la técnica de transporte de la fase vapor a corta distancia, mediante la medición de la *conductancia transitoria*.

Objetivos específicos

- Sintetizar capas nanoestructuradas de trióxido de tungsteno por la técnica de transporte de la fase vapor en espacio cercano.
- Explicar el mecanismo de crecimiento de nanoalambres de trióxido de tungsteno.
- Caracterización morfológica por las técnicas microscopia electrónica de barrido, Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, Difracción de rayos X y espectroscopia Raman.
- Fabricar un sensor empleando los nanoalambres de trióxido de tungsteno y caracterizar su rendimiento en la detección de Hidrogeno mediante la *conductancia transitoria*; variando la temperatura de operación y la concentración de hidrógeno.
- Explicar el mecanismo de sensado de la capa a base de nanoalambres de trióxido de tungsteno al hidrógeno en base al modelo de Langmuir.

Justificación

A pesar de la importancia de mejorar el rendimiento de sensor a base de nanoestructuras de WO_3 , en la literatura no hay suficiente información respecto a la interpretación de la forma de conductancia transitoria con los procesos químicos que ocurren en la superficie del nanomaterial que funge como capa activa del dispositivo con el hidrógeno, a fin de identificar cual es el proceso dominante en el mecanismo de sensado. En este trabajo se plantea dilucidar el mecanismo de sensado mediante la determinación de las energías de activación, para un amplio intervalo de temperaturas de operación y concentración de hidrógeno, asociados a procesos superficiales y volumétricos.

Como en el trabajo de Junghwan Huh y su equipo quienes trabajaron con óxido de zinc nanoestructurado en nanorods con altamente sensible a la detección de hidrógeno, utilizando solución auto catalítica asistido por el método litográfico. Obteniendo su energía de activación calculado por la ecuación de Arrhenius obteniendo el valor de 0.32 eV para el óxido de zinc.⁹⁹

Y también por G. Mineo quien trabajó con nanorods para la detección de hidrógeno con sensores de efecto químico resistivo, llegando a obtener nanoestructuras de dimensiones de 400 nm y 50 nm de largo y ancho respectivamente, obtenidas por el metro hidrotermal. Y calculando con la ecuación de Arrhenius la energía de activación de 0.46 eV para el trióxido de tungsteno.¹⁰⁰

Capítulo 1.- Introducción

1.1 Introducción

Los sensores de gas son una de las múltiples aplicaciones que tiene la nanotecnología, además de que su impacto en los sectores tales como el medio ambiente, salud y seguridad esto es debido al desarrollo de los dispositivos conocidos como sensores. Un sensor es un dispositivo analítico capaz de detectar determinadas especies químicas de manera continua y reversible,¹ el cual consta de un transductor o electrodo (suelen ser metales conductores) acoplado a una capa activa que es químicamente selectiva, la información química adquirida se transforma en energía medible por el transductor. Este dispositivo es capaz de transformar la energía que lleva la información química de la muestra en una señal analítica esa es la estructura básica del funcionamiento de un sensor.² Considerando el origen de la información química que se genera en la capa del sensor y las características del transductor que lo conforman.

En este trabajo se expone el uso de películas a base de nanoalambres de trióxido de tungsteno (WO_3) como capa activa en sensores de tercera generación para la detección del hidrógeno. El material nanoestructurado fue sintetizado por la técnica de crecimiento conocida como transporte en la fase vapor a corta distancia o CSVT por sus siglas en inglés de close spaced vapor transport. Esta ruta ha mostrado ser simple y de bajo costo para la obtención de diferentes óxidos metálicos nanoestructurados con propiedades que permiten su uso en aplicación de sensores de gas. Así mismo, este trabajo se enfoca en hacer un estudio de las propiedades de detección al hidrógeno mediante el modelado de la conductancia transitoria por medio de un sensor, empleando el modelo de Langmuir, con el propósito de dilucidar el mecanismo de sensado de los nanoalambres de WO_3 con el hidrógeno.

1.2 Importancia de los sensores de gas

La contaminación del aire es un tema que ha tomado mayor importancia en este siglo y no solo eso, sino que es un tema de discusión en todo el mundo, el cual abarca desde la fuente del problema hasta su manejo. El aire está contaminado por algunos gases los que han llegado a ser un riesgo para la salud de los seres vivos, además de empeorar la calidad del aire que se respira, estos gases llegan a ser tóxicos y hasta inflamables/explosivos debido a sus propiedades químicas.³

Según el boletín de gases de efecto invernadero de la Organización Meteorológica Mundial (OMM). La concentración de dióxido de carbono (CO_2) en la atmosfera, el gas de efecto invernadero más importante, alcanzó las 413.2 partes por millón (ppm) en 2020 y los niveles preindustriales alcanzan el 149%, en la tabla 1 se muestran los datos de los niveles que alcanzaron los gases en el año 2020.⁴ El metano (CH_4) se ha incrementado 262% y el

óxido nitroso (N₂O) en 123% estos niveles se toman en cuenta desde el año 1750 cuándo las actividades humanas comenzaron a alterar el equilibrio natural de la tierra. Las unidades de fracciones molares en el aire seco y el límite de incertidumbre son de confianza en un 68%. El método para determinar el promedio se describe en el informe Global Atmospher Watch (GAW) No. 184.⁵

Tabla 1. Principales gases de efecto invernadero liberados anualmente (2020), observación por la red de GAW de la Greenhouse Gas.⁵

	CO ₂	CH ₄	N ₂ O
Liberación anual de gases de efecto invernadero (2020)	413.2 ± 0.2 ppm	1889 ± 2 ppb	33.2 ± 0.1 ppb
Incremento de gases de efecto invernadero del año 1750 a 2020	149 %	262 %	123 %
Incremento total 2019-20	2.5 ppm	11 ppb	1.2 ppb
Aumento relativo 2019-20	0.61 %	0.59 %	0.36 %
Aumento total anual en los últimos 10 años	2.4 ppm/año	8 ppb/año	0.99 ppb/año

El desarrollo de los sensores para la monitorización de gases tóxicos podría ser una forma para regular la contaminación del aire. Varios gases contaminantes que son dañinos para los humanos, tales como son el óxido de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO₂), ácido sulfhídrico (H₂S), acetona, hidrógeno (H₂), amoníaco y los compuestos orgánicos volátiles (COV).⁶ Estos últimos se pueden formar como resultado de los residuos de la reacción química en las industrias, también se pueden producir con productos caseros, incluso algunos otros se forman naturalmente sin intervención humana.^{7,8}

Algunos de los sensores de gas basados en óxidos metálicos han sido comercializados durante años, pero todavía hay que resolver muchos problemas para mejorar la sensibilidad, selectividad y estabilidad. Se seleccionó al hidrógeno como gas a estudiar, debido a que es un gas que ha tomado mayor importancia en la actualidad, pero también es un gas peligroso que actúa como un agente reductor para muchos elementos, además de tener una alta permeabilidad a muchos materiales lo que exige precauciones especiales. Debido a que el hidrógeno es un gas inflamable, incoloro, inodoro e insípido y no puede ser detectado por los sentidos humanos. Es por ello por lo que se requieren otros medios para detectar su presencia y cuantificar su concentración.

1.3 Óxidos metálicos nanoestructurados usados en sensores

Es sabido que los sensores fabricados a base de óxidos metálicos (MO_x) son materiales usados en la detección de agentes químicos. Se ha reportado que entre los óxidos metálicos existen diferencias en sus propiedades eléctricas (semiconductoras), las cuales los separan en 2 categorías como tipo n y p.

Para el caso de los tipo-n, los óxidos tales como: ZnO,⁹ SnO₂,¹⁰ WO₃,¹¹ In₂O₃,¹² y Fe₂O₃,¹³ exhiben un gran rendimiento en la detección tanto de gases reductores como oxidantes. Esto es debido a que los portadores mayoritarios de carga son los electrones, mientras que los portadores de carga minoritarios serían los huecos, en otras palabras, la densidad de los electrones es mucho mayor que la densidad de los huecos. Aquí tenemos que el nivel del donante se encuentra más cerca de la banda de conducción. En comparación con los sensores basados en óxidos tipo-p, tales como, NiO,¹⁴ CuO,¹⁵ y Co₃O₄,¹⁶ sus propiedades de detección son limitadas debido a la muy baja sensibilidad a los gases. Esto se debe a que los portadores mayoritarios de carga son los huecos y los portadores minoritarios de cargas son los electrones.

Las morfologías empleadas en sensores se categorizan a partir de diferentes dimensiones, tales como los ejemplos en la figura 1.

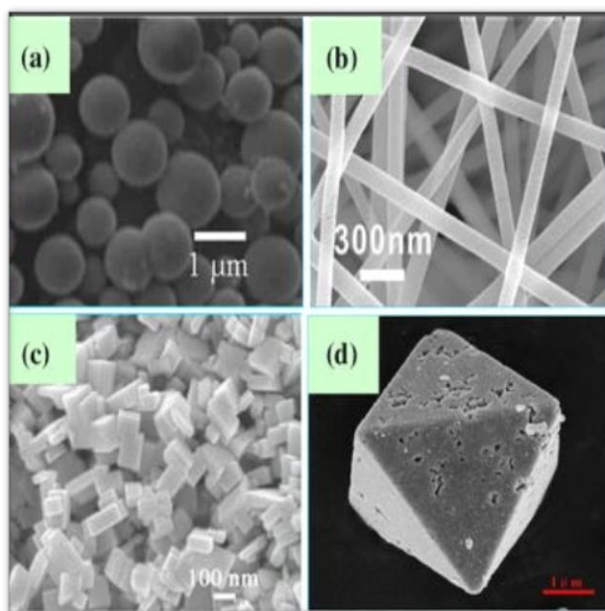


Figura 1. Diferentes dimensiones (-D) de nanoestructuras: a) estructuras 0-D, b) estructuras 1-D, c) estructuras 2-D, d) estructuras 3-D.¹⁷

- Nanopartículas 0-D son diferentes tamaños de partículas.¹⁸
- Estructuras 1-D (varillas,¹⁹ alambres,²⁰ correas,²¹ tubos²²).
- Estructuras 2-D (láminas,²³ discos,²⁴ escamas²⁵).
- Estructuras 3-D (flores,²⁶ cubos,²⁷ jaulas,²⁸ erizos²⁹).

Nanoestructuras 0-D: los materiales nanoestructurados en 0-D se refieren a los materiales con todas las dimensiones dentro de la escala nanométrica, incluidos principalmente los MOx, metales nobles y puntos cuánticos (PQ).³⁰ La mayoría de los materiales 0-D se anclan selectivamente en las superficies de otros nanomateriales de dimensiones 1-D, 2-D y 3-D para proporcionar una funcionalidad especial.

Nanoestructuras 1-D: los nanomateriales en 1-D son los que tienen 2 de sus dimensiones dentro de la escala de longitud nanométrica.³⁰ Los materiales de detección que se han reportado adquieren morfologías que pueden variar entre varillas, alambres, correas, tubos, etc.

Nanoestructuras 2-D: los 2-D han emergido como nanomateriales funcionales avanzados, en los últimos años debido a sus excelentes propiedades químicas, físicas y eléctricas.³¹ Tanto en el rendimiento de detección como en la compatibilidad en la integración en dispositivos, la aplicación de varios materiales en 2-D, incluidos MO_x , grafeno, dicalcogenuros metálicos, MXenes, $g-C_3N_4$.

Nanoestructuras 3-D: en el caso de las nanoestructuras en 3-D se ensambla a partir de nanopartículas, nanoplacas, nanovarillas y nanoláminas para formar estructuras jerárquicas, que generalmente aparecen como microsferas, microflores, erizos, y otras formas irregulares.³⁰ Debido a la gran relación de superficie volumen, alta porosidad y morfologías complejas que pueden formar, se ha informado que estas logran altas propiedades de detección para varios tipos de gases.

También se han desarrollado estructuras aún más complejas, conocidas como multicapa, núcleo-capa, compuestos y deposición de metales nobles, las cuales proporcionan un área de superficie grande y más sitios químicamente activos; cuestiones de gran importancia en el desarrollo de sensores de gas altamente eficientes.³¹ A continuación en la figura 2 se muestran los tipos de óxidos metálicos modificados y diferentes compuestos, los méritos a destacar de estos arreglos es la alta sensibilidad y velocidad de respuesta rápida.

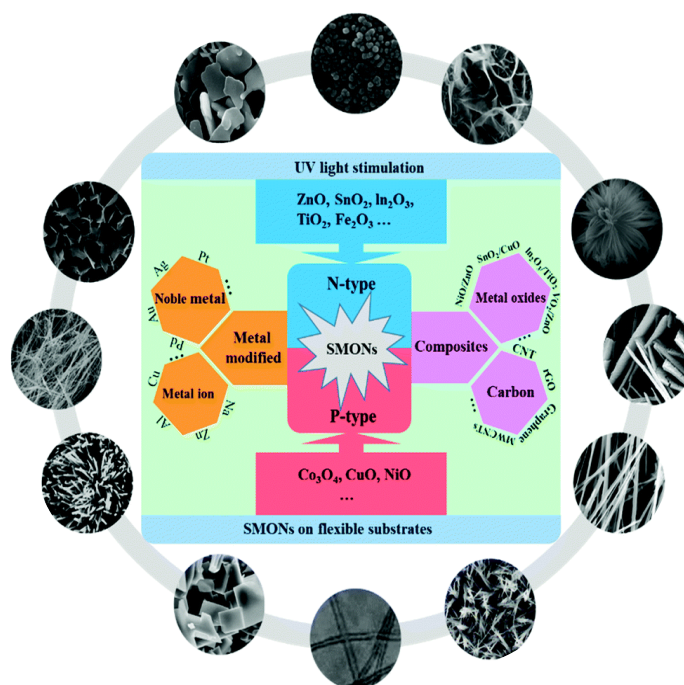


Figura 2. Nanoestructuras a base de óxidos metálicos.³²

Sin embargo, la temperatura de operación para este tipo de materiales típicamente se sitúa en el intervalo de 150 a 500 °C, en consecuencia, lo que se busca con estos elementos adicionales es precisamente disminuir la temperatura de operación, ya que el manejo a altas temperaturas pueden causar inestabilidad en su sensibilidad, exceso en el consumo de energía y dificultades para la compatibilidad con la tecnología microelectrónica, las cuales son características poco deseadas en un sensor de gas de estado sólido.

1.4 Revisión de tipos de sensores

Es importante entender que los sensores son dispositivos conformados por materiales sensibles, que al interactuar con un gas modifican sus propiedades eléctricas, químicas u ópticas. De acuerdo con el tipo de respuesta o tecnología aplicada, los sensores se pueden clasificar en 5 categorías conocidas como conductimétricos, ópticos, catalíticos, electroquímicos o termo conductivos. Para una descripción más detallada contamos con la información de la tabla 2.³³

Tabla 2. Tipos de sensores de gas, funcionamiento, ventajas y desventajas.³³

Tipo de sensor	Principio de funcionamiento	Ventajas	Desventajas	Ejemplo
Conductimétrico	Cambio de conductividad eléctrica	Tiempos de respuesta cortos.	Susceptible a contaminación y cambios debido a condiciones ambientales.	Detección de H ₂ S
Óptico	Cambio en los índices de refracción y coeficientes de absorción.	Fácil de operar en ausencia de oxígeno, no es afectado por interferencias electromagnéticas, áreas de monitoreo muy amplias.	Afectado por la interferencia de luz que se presente en el ambiente.	Detección de benceno, tolueno y xileno
Catalítico	Cambios de temperatura derivados de la reacción de un gas combustible con oxígeno.	Tecnología de bajo costo, medición de gases inflamables.	Impurezas en el gas pueden reducir drásticamente las actividades catalíticas.	Detección de H ₂
Electroquímico	Medición en la concentración de iones y especies neutras.	Mide gases tóxicos en concentraciones bajas, amplio rango de gases detectados.	Las fallas no son reveladas a menos que se use una técnica avanzada de monitoreo	Detección de H ₂
Termo conductivo	Cambios de temperatura en reacciones exotérmicas o endotérmicas.	Robusto, pero de construcción simple, fácil de operar en ausencia de oxígeno, rango de medición muy amplio.	Preciso, selectividad y sensibilidad.	Detección de H ₂

Para este caso se trabajó con los sensores de tipo conductimétrico, con el propósito de la detección de hidrógeno por medio de una película nanoestructurada de óxido de tungsteno (WO_x), el cual tienen buena compatibilidad para la construcción de sensores, alta sensibilidad y tiempos cortos tanto para la respuesta como la recuperación.³⁴

1.4.1 Sensores conductimétricos

Los sensores conductimétricos están basados en materiales conductores o semiconductores, los cuales tienen un aumento o disminución en su resistencia eléctrica debido a una interacción con alguna especie química. Existen diversos métodos para depositar los electrodos sobre la capa activa que generalmente son MO_x y algún metal conductor, el arreglo que se suele usar es el de forma de peine como se representa en la siguiente figura 3.

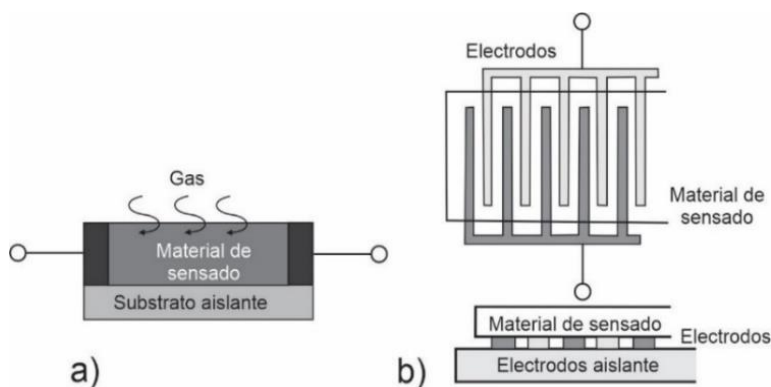


Figura 3. Sensor conductimétrico: a) concepto básico y b) electrodos interdigitales(transductor).³⁵

La interacción de este tipo de sensores funciona con la capa activa que se encarga de detectar al analito (gas de interés), los electrodos (transductor) se colocan por diferentes métodos, pero una vez estén en contacto con la capa activa será posible medir la resistencia del dispositivo (sensor). La configuración mostrada en el inciso b) tienen su mayor uso en sensores de gas.³⁵

1.5 Sensores de gas a base de nanoalambres de trióxido de tungsteno

En los últimos años los óxidos metálicos pertenecientes al grupo de semiconductores del tipo-n, entre ellos se incluyen los sub-óxidos del tungsteno y en particular la estequiometría del trióxido de tungsteno (WO_3), se han convertido en objeto de investigación por ser un material para fabricar sensores.³⁶ Entre todos los óxidos metálicos, el WO_3 es de los más estudiados, esto se debe a que el material es altamente sensible en entornos de altas temperaturas.³⁷ Debido a las características que posee tales como, alta sensibilidad, respuesta rápida y estabilidad diferentes compuestos químicos.³⁸ Lo que lo vuelven un material prometedor, para aplicaciones de sensado como han reportado otros autores.

Adib et al. informó que la morfología similar a un nanocono de WO_3 , tiene las características de un alto nivel de vacancia de oxígeno, lo que facilita el proceso de adsorción y la reacción de las moléculas de gas como el etano en la superficie de WO_3 .³⁹

Shendage y sus colegas informaron que las nanoplacas bidimensionales de WO_3 , poseen abundantes poros y gran área de superficie efectiva que sirve como punto de

absorción para el oxígeno, lo que reduce la concentración de electrones cerca de la superficie y las nanoplacas, aumenta la resistencia del material.⁴⁰ Para fabricar WO_3 , que es confiable para detectar gases tóxicos, se deben considerar varios factores, como su estructura polimórfica, porque hay la posibilidad que en procesó sufra de modificaciones.⁴¹

Empezando una tendencia de publicaciones con la palabra clave de sensor de gas basado en WO_3 , basada en Web of Science de 2000 a 2021,⁴² tiende a aumentar año tras año, como se ve en la figura 4.



Figura 4. Numero de publicaciones vs. años, en el campo de sensores de gas a base de WO_3 .⁴²

Desde 1967 el trabajo de Shaver presentó por primera vez el potencial de WO_3 como sensor de gas, en la que su investigación mostró que la capacidad de quimisorción del WO_3 contra el hidrógeno afectaba su conductividad, posteriormente, se realizaron varios estudios con otros diferentes gases como NO_x , CO , NH_3 y acetona. Asimismo, el estudio de Shaver encontró que la conductividad de WO_3 tiene una relación lineal con las concentraciones de H_2 .⁴³ Desde entonces, los investigadores se han centrado en la influencia de las concentraciones del gas en sus propiedades de conductividad. A medida que avanzaba la investigación, resultó que esta propiedad estaba muy influenciada por la reacción superficial entre el WO_3 y las moléculas de gas bajo prueba.⁴⁴

Los nanoalambres de WO_3 son candidatos para ser empleados como capa activa en sensores, ya que sin la necesidad de funcionalizar lo con nanopartículas metálicas a mostrando que posee buenas propiedades de detección hacia una variedad de gases, así como una fabricación simple, bajo costo de producción, portable, ecológico y de alto rendimiento.

Capítulo 2.- Marco teórico

2.1 Propiedades del óxido de tungsteno

Una de las propiedades del óxido de tungsteno (WO_x), es la fuerte dependencia de su conductividad eléctrica con relación a su estado de oxidación, la cual puede corresponder desde un semiconductor de banda prohibida indirecta como es el caso del trióxido de tungsteno (WO_3) hasta un conductor como es el dióxido de tungsteno (WO_2). Además, entre estas dos fases existen otras a las que se les conoce como sub-óxidos, donde el valor de x puede encontrarse entre 2 y 3. Estos óxidos difieren no solo en su composición sino también en su estructura cristalográfica, esta a su vez, a la morfología del material que definen al WO_x . Uno de los sub-óxidos de tungsteno más reportados es el $W_{18}O_{49}$ y en la figura 5 se muestra su una representación de su estructura cristalográfica.⁴⁵ Las esferas rojas representan átomos de oxígeno y las esferas negras a los átomos de tungsteno.

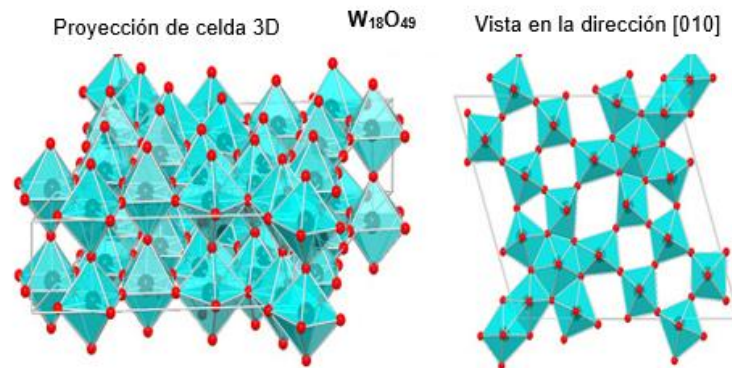


Figura 5. Estructura cristalina de la fase $W_{18}O_{49}$, la dirección cristalográfica $[0\ 1\ 0]$.⁴⁵

Los sub-óxidos se presentan en fases condensadas que se pueden obtener a partir de un proceso de reducción del WO_3 o bien por un proceso de oxidación de tungsteno (W), el cual puede ser reversible de acuerdo con el siguiente modelo:



Pero desde el punto de vista electrónico, una vacancia de oxígeno incrementa la densidad electrónica en los cationes metálicos adyacentes, es lo que genera la formación de estados donadores situados por debajo de la banda de conducción del óxido de tungsteno, el cual adquiere y presenta propiedades de semiconductor tipo-n.⁴⁶ Una guía general para la identificación de algunos sub-óxidos de WO_x es por su coloración, se ha sugerido una escala de coloración con respecto a los sub-óxidos tal y como se muestra en la Tabla 3.⁴⁷

Tabla 3. Sub-óxidos de tungsteno más comunes de obtener en procesos de oxidación.⁴⁷

Fórmula estequiometría	Razón O/W	Color del material
WO ₃	3.00	Amarillo
W ₂₀ O ₅₈	2.90	Azul-violeta
W ₁₈ O ₄₉	2.72	Violeta-rojizo
WO ₂	2.00	Marrón

2.1.1 Trióxido de tungsteno (WO₃)

El tungsteno tiene una relación particular con el oxígeno, ya que forma distintos sub-óxidos como son WO₃, WO_{2.9}, WO_{2.72}, o WO₂. De ellos, el WO₃ corresponde a la especie más estable, además de ser un óxido metálico de transición con aplicaciones muy amplias. Recientemente los intereses en su investigación se han visto renovados por el descubrimiento de su efecto electrocrómico.⁴⁸ Además de ser un semiconductor tipo-n con una banda prohibida de 2.5 a 3.2 eV, posee propiedades ferroeléctricas, fotoeléctricas y electrocrómicas,^{49,50} que han permitido su aplicación en el desarrollo de diversos dispositivos electrónicos,^{51,52} ventanas inteligentes,⁵³ fotocatalizadores,⁵⁴ celdas solares⁵⁵ y algunas aplicaciones biomédicas,⁵⁶ representados en la figura 6.



Figura 6. Aplicaciones del óxido de tungsteno para dispositivos electrónicos y descomposición de gases.⁵⁷

Las nanoestructuras de WO₃ pueden mejorar el desempeño al proporcionar propiedades que no existen en su forma en bulto entre las cualidades del WO₃ nanoestructurado se encuentran:

- **Proporción de área superficial:** se incrementa la relación superficie-volumen lo cual le proporciona más área para interacciones físicas y químicas.
- **Modificación de las energías en la superficie:** lo cual permite afinar las propiedades del material, los átomos en la superficie presentaran un diferente enlace de aquellos que están dentro del volumen.
- **Confinamiento cuántico:** debido al pequeño tamaño de los materiales nanoestructurados, los cuales tienen una influencia importante en el transporte de carga, estructura de bandas y propiedades ópticas.

La Tabla 4 muestran las diferentes estructuras del WO_3 , sus gases reactivos y temperatura de formación.

Tabla 4. Estructuras, temperatura de estabilidad y sensibilidad a gases.⁴⁵

Estructura	Temperatura de estabilidad (°C)	Gas
Tetragonal (α - WO_3)	>740	H_2S
Ortorrónica (β - WO_3)	320-750	NO
Monoclínica (γ - WO_3)	17-320	O_3 , SO_2 , CO, CH_4 , H_2
Triclínica (δ - WO_3)	-42-17	NH_3 , NO_2 , Alcohol
Monoclínica (ϵ - WO_3)	<-43	Acetona

Las estructuras del trióxido de tungsteno que se presentan en la tabla 4 son las que tienen más posibilidad de ser obtenidas por las diferentes técnicas de síntesis, además se busca cuáles son los factores que puedan mejorar el rendimiento para poder realizar mediciones a temperaturas por debajo de los 100 °C.⁵⁸ La estructura que suele usarse en la detección de gases es la resaltada en la tabla 4, ya que tiene diversidad de gases que puede detectar a continuación una representa tridimensional de la estructura monoclínica del γ - WO_3 en la figura 7.

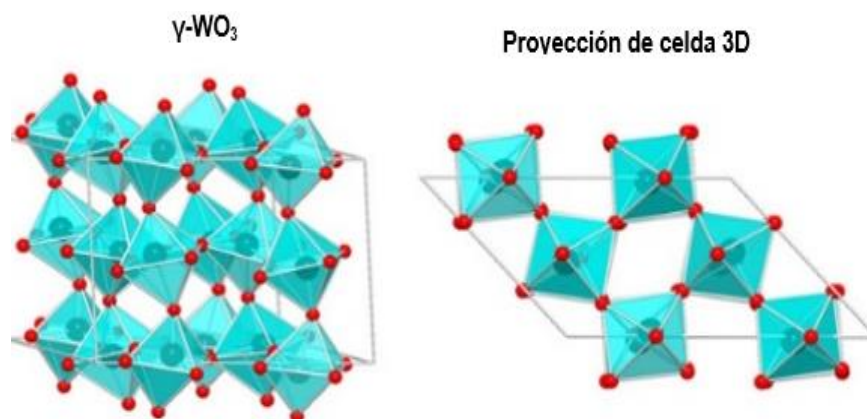


Figura 7. Vistas frontal y superior del γ - WO_3 .⁴³

2.2 Componentes de los sensores conductimétricos

La función de detección en un sensor conductimétrico se capta al entrar en contacto el analito (moléculas de gas) con la superficie del sensor (capa activa), la cual causa una señal eléctrica que se detecta e interpreta por un voltímetro que lo representa en forma de gráfica, como se muestra en la figura 8.

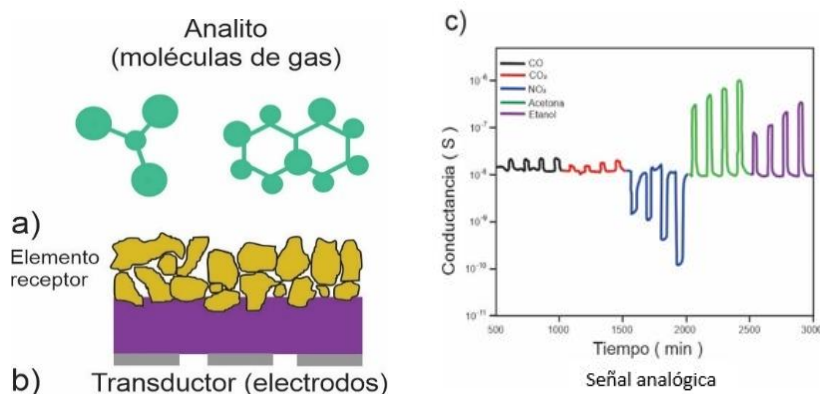


Figura 8. Componentes de un sensor de gas.³³

Los componentes se describen a continuación:

- Elemento receptor:** es la capa activa a base de algún óxido metálico que interactúa con las moléculas de gas.
- Transductor:** tiene la función de transformar el estímulo ambiental en señales eléctricas que se usan para generar una señal digital.
- Señal digital:** se representa en forma de gráfica y nos indica los cambios de conductividad.

Los sensores conductimétricos basan su funcionamiento en el cambio de la conductividad eléctrica, esto es debido a que los óxidos metálicos que tienen propiedades de semiconductores interactúan con las moléculas del gas (analito), este cambio depende de la naturaleza del semiconductor (pueda ser de tipo-n/p), pudiendo aumentar o disminuir la conductividad eléctrica, al interactuar con algunas especies de gases ya sean oxidantes o reductores.

De acuerdo con algunos estudios, se ha observado que a medida que se reduce el espesor de la capa del transductor (electrodo) puede aumentar la respuesta del sensor.⁵⁹ Los metales más utilizados para el depósito del electrodo son oro (Au), plata (Ag), aluminio (Al), platino (Pt) y paladio (Pd) debido a su alta conductividad. Algunas de las ventajas del uso de estos metales es que, los procesos de deposición son de bajo costo, fácil manipulación, amplia gama en la ionización de gases lo que suele mejorando los tiempos de respuesta/recuperación y buena resistencia a gases corrosivos.⁵⁹ En la figura 9 se muestra un esquema de la construcción de un sensor conductimétrico.

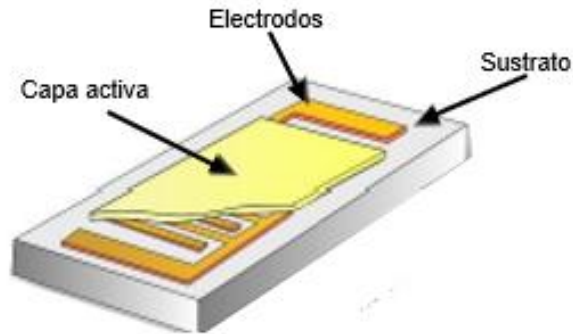


Figura 9. Estructura para un sensor conductimétrico.

- **Sustrato:** es un soporte en el cual se depositan los electrodos o la capa activa, estos por lo general son materiales aislantemente eléctricos con el fin de evitar interferencias de algún tipo durante la conducción eléctrica de los electrodos y la capa activa, además de soportar temperaturas elevadas durante los procesos a los que sea sometido el sensor.⁶⁰
- **Electrodos:** permiten medir los cambios eléctricos de la capa activa provocados por el analito por ello deben ser química y mecánicamente estables. La eficiencia de la configuración de los electrodos ha derivado en la generación de diferentes arreglos para su colocación como son: cilíndricos, disco, placas paralelas e interdigitados.⁶¹
- **Capa activa:** es el material utilizado para la detección del analito, se suelen utilizar óxidos metálicos debido a sus características semiconductoras y reacción con el oxígeno.⁶²

2.3 Propiedades del gas de hidrógeno (H₂)

El hidrógeno es un gas incoloro e inodoro y es sumamente explosivo, esto ocurre cuando su volumen de concentración se encuentra por encima del 4% en aire, (40000 ppm) por lo que debe ser monitoreado constantemente, en procesos donde puede ser expedido tales, como en reactores nucleares, procesos metalúrgicos y en plantas generadoras de energía.⁶³

En los últimos años se ha considerado al H₂, como una de las fuentes de energía más prometedoras porque está considerada como una energía limpia, por lo que se hace necesario contar con mecanismos que aseguren el transporte y almacenaje de este gas. Además, el mismo posee una serie de propiedades inusuales en comparación con otros gases y vapores combustibles (metano, propano o vapor de gasolina). Sus propiedades físicas incluyen una densidad muy baja (0.0899 kg/m³), un punto de ebullición también bajo (-252.76 °C) y combinados con un alto coeficiente de difusión (0.61 cm²/s en el aire). En cuanto a sus características de combustión, tiene una energía de ignición baja (0.017 mJ), un alto calor de combustión (142 kJ/g) y un amplio rango de inflamabilidad (4 a 75%), así como una alta velocidad de combustión, sensibilidad de detonación y una temperatura de ignición de 560 °C.⁶³

2.4 Detección de los óxidos metálicos a gases

Para los sensores del tipo conductimétrico, la detección del analito implica cambios en sus propiedades eléctricas, este proceso está estrechamente relacionado con la interacción entre las especies de oxígeno y algún gas (ya sea oxidante o reductor) adsorbidas en la superficie de la capa activa. En el aire, se encuentran una gran cantidad de moléculas de oxígeno las cuales, son adsorbidos en la superficie de los MOx y al introducir un gas reductor, como lo es el hidrógeno, captura los electrones de la superficie de la capa activa como se representa en la figura 10.

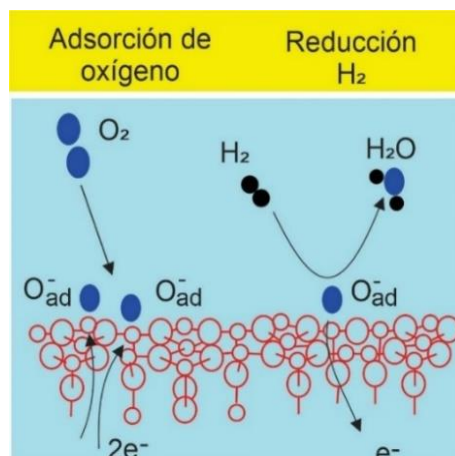
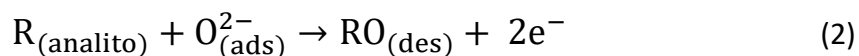
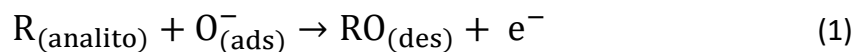


Figura 10. Interacción del O₂ e H₂ en superficies de MOx.⁶⁴

Las diferentes especies de oxígeno se ionizan a diferentes temperaturas tal como el O₂⁻ a temperaturas menores de 150 °C, O⁻ a temperaturas de entre 150 a 400 °C y O²⁻ a temperaturas mayores de 400 °C.⁶⁵ Por lo tanto, los sensores de gas basados en MOx generalmente requieren una temperatura de funcionamiento relativamente alta debido a que estas ligadas las diferentes especies de oxígeno. La transferencia de electrones (e⁻) en la banda de conducción de los MOx, se presenta al absorber las especies de oxígeno del ambiente, dando como resultado una disminución en la concentración de electrones, en consecuencia, un aumento en la resistencia del material.⁶⁶ Los mecanismos de detección para un gas reductor se pueden explicar a partir de las siguientes reacciones:



En donde R_(analito) corresponde al gas reductor y cuando la película óxido metálica se expone a un gas reductor como lo es el H₂, este reacciona con las especies de O⁻_(adsorbidas) en su superficie, inyectando e⁻ de regreso a la banda de conducción del material causando un cambio en su conducción como se representa en la figura 11. Este cambio ocasiona que la

resistencia aumente o disminuya cuando los sensores estén expuestos al analito esto es determinado principalmente por los siguientes factores:

- Por el portador de carga mayoritario ya sea electrón o hueco (tipo n/p).
- El gas que interactúe con la capa activa ya sea gas oxidante o reductor.

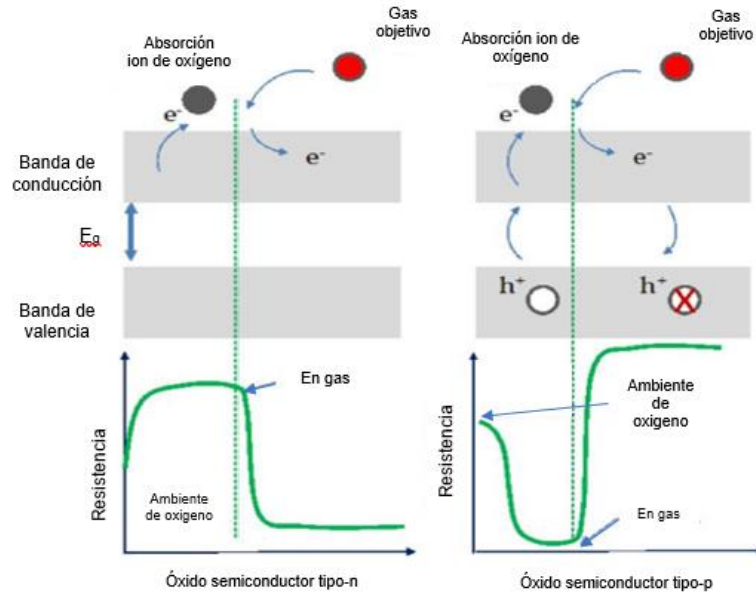


Figura 11. Cambio de la resistencia del sensor tras la exposición al gas objetivo en los casos de sensores MOx tipo-n y tipo-p.⁶⁷

Al exponerse óxidos metálicos de tipo-n a gases reductores como lo son el hidrógeno, acetona, etanol, formaldehído, etc., se inyectarán electrones dando lugar a disminución de su resistencia eléctrica, en cambio, los sensores de tipo-p aumentará. Por el contrario, el comportamiento en la resistencia cambiará de manera inversa en gases oxidantes como son O_3 , NO_x , SO_2 , etc.

2.4.1 Conductividad del trióxido de Tungsteno en función de la temperatura

El mecanismo de detección del WO_3 se está estrechamente relacionado con la presencia de electrones en la banda de conducción.⁶⁸ La energía requerida por los electrones para saltar desde la banda de valencia hasta la banda de conducción se asocia con la energía de activación, es decir, los e^- requieren una mínima energía que para casos de sensores conductimétricos dicha energía es proporcionada por la temperatura, así pudiendo superar la barrera energética.⁶⁹ En si lo que causa el aumento de la temperatura de operación (T_{oper}) es el aumento en la conductancia (disminución de la resistencia), de esta manera pudiendo trasladar los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción, esto se representa en la figura 12.

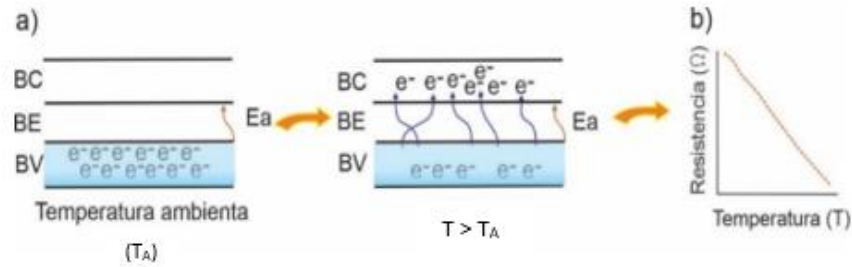


Figura 12. Comportamiento de los electrones de un óxido metálico a temperatura ambiente (T_A) y temperatura de operación (T).⁴²

En la figura 12 se explica como: a) transferencia de e^- de la banda de valencia hacia la banda de conducción y b) comportamiento de la resistencia en función de la temperatura.

2.4.2 Respuesta de un sensor conductimétrico

Los compuestos al entrar en contacto con la superficie de la capa activa pueden llegar a interactuar de diferentes formas: difusión, adsorción, catálisis o reacciones químicas. Pero lo que ve reflejado en esa interacción se muestra en la figura 13, cuando el analito toca la superficie del sensor, se produce una modificación de la resistencia que es medida a través de la variación del voltaje y produce una intensidad determinada de corriente eléctrica la cual es monitorizada y transformada en una medición representada en una gráfica de como variara su resistencia durante una prueba de sensado, resaltando los siguientes puntos importantes, tales como, la resistencia del aire (R_{air}), el tiempo de respuesta (τ_{res}) el que calcula a partir de que se introduce el gas analito, hasta que el cambio de resistencia (R_{gas}) el cual abarca casi el 90% del cambio total y el tiempo de recuperación (τ_{rec}), que se calcula a partir del cierre del flujo de gas hasta que el valor de la resistencia se recupera en un 90% del cambio total.

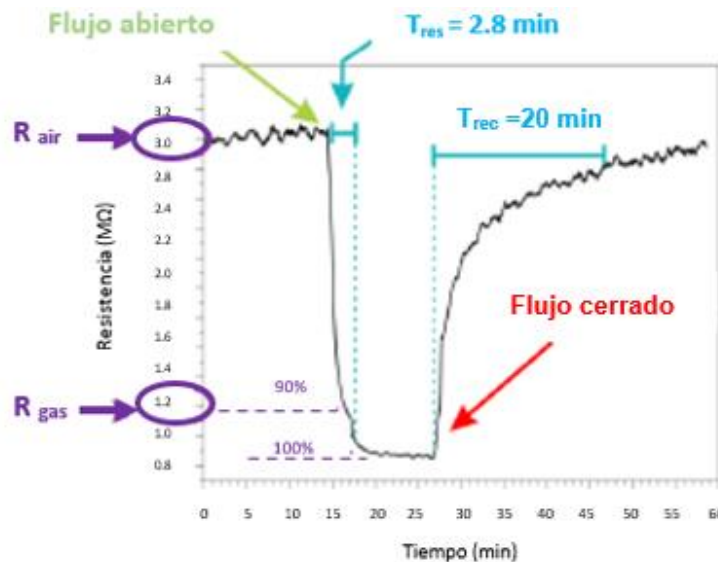


Figura 13. Respuesta dinámica de un sensor conductimétrico.³³

La caracterización de un sensor se basa en la evaluación de los siguientes parámetros:

- **Tiempo de vida:** el periodo de un dispositivo puede trabajar continuamente.
- **Estabilidad:** la capacidad de un sensor para mantener una señal de respuesta fija independientemente del tiempo.
- **Límite de detección:** cantidad gas que un sensor puede detectar.
- **Rango dinámico:** intervalo de concentración de gas que el sensor puede detectar.
- **Repetibilidad:** capacidad del sensor de repetir las mediciones en condiciones ambientales similares.
- **Reversibilidad:** capacidad del sensor para regresar a su estado inicial.
- **Ruido:** son las señales que afectan la respuesta del sensor.
- **Selectividad:** capacidad del sensor para detectar un determinado gas en una mezcla de gases.
- **Sensibilidad:** es la capacidad del sensor para detectar un gas.
- **Tiempo de respuesta:** tiempo que requiere el sensor para detectar la presencia de un gas.
- **Tiempo de recuperación:** tiempo requerido para que un sensor regrese a su estado inicial después de haber sido expuesto a un gas determinado.
- **Temperatura de operación:** rango de temperatura donde el sensor muestra una mejor señal de respuesta.

De los parámetros anteriores la sensibilidad (S) es el indicativo de un cambio en la capa activa en presencia de algún analito. Y se determina con la resistencia del sensor en una atmósfera controlada, donde R_g y R_a son la resistencia del sensor al analito y el aire, respectivamente.⁷⁰ Con la relación de resistencia se describe como:

$$S = \frac{R_g}{R_a} \quad (3)$$

Esta relación se usa para gases oxidante. En cambio, para medir la conductancia de se usa una relación similar donde R es remplazado por G quien sería la conductancia:

$$S = \frac{G_g}{G_a} \quad (4)$$

Y se usa para el caso de gases reductores.

Para este trabajo se usó la ecuación de sensibilidad la cual se define como una relación de cambio de la resistencia de gas y el aire $R_g - R_o$ (ΔR), cuando se expone a los gases objetivos y la resistencia de referencia (R_o) es el aire,⁷¹ como se plantea en la ecuación (Ec.) (5):

$$S = \frac{\Delta R}{R_o} \quad (5)$$

La sensibilidad de los sensores se ve significativamente afectada por la porosidad del material, temperatura de operación y presencia de dopantes.⁷² En consecuencia, los sensores de gas suelen funcionar en una atmósfera muy compleja, donde coexisten abundantes moléculas de diferentes gases que interfieren. Se espera que un sensor posea

alta sensibilidad, gran selectividad, velocidad de respuesta/recuperación rápida y estabilidad a largo plazo.

2.5 Modelo de Langmuir para la adsorción y desorción

La derivación de los procesos de adsorción en ciertas moléculas de gas sobre la superficie del sólido se puede explicar por el método de Langmuir desde 1918. En la literatura se han reportado resultados similares a los de Langmuir, con relación a la forma de la conductancia del sensor depende directamente de las diferentes interacciones químicas que tienen lugar en la superficie. Cada reacción tiene su característica temporal y el proceso dominante se puede estimar experimentalmente sobre el ajuste de las curvas transitorias. La cual se describe a continuación para el rango de desorción y de adsorción. Esto está basado en conceptos simples los cuales podemos suponer como características de la capa activa:

- La superficie tiene un número específico de sitios donde cada uno puede adsorber una molécula y cuando estos sitios están todos ocupados, no es posible adsorber más moléculas.
- Todos los sitios son equivalentes y la energía de una molécula adsorbida es independiente de la presencia de otras moléculas.

En general, el rango de adsorción depende del rango de colisión con la superficie (ϕ), el área superficial ocupada por una simple partícula adsorbida (S), una cierta función $f(\theta)$ de la cubierta fraccional θ . La fracción de moléculas que poseen la energía de activación para la adsorción E_A , dada por el factor de *Boltzmann*:

$$\exp\left(\frac{E_A}{kT}\right) \quad (6)$$

Y el coeficiente de condensación k_0 (la fracción de esas moléculas con energía mayor que E_A serán adsorbidas). La teoría cinética de los gases ideales da el valor para el rango de colisión ϕ a la presión P .

$$\phi = \frac{PN_0}{(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}}} \quad (7)$$

donde:

- N_0 : es el número de Avogadro
- M : la masa molar del gas
- R : la constante de los gases.

Por otro lado, el rango de desorción es dependiente del rango específico constante para desorción ν (frecuencia de la oscilación de las partículas absorbidas), algunas otras funciones de la fracción de cubierta $g(\theta)$, y la fracción de moléculas que poseen la energía de activación para la desorción E_D , en el caso más simple de adsorción molecular no disociativa $f(\theta)$, es la fracción de sitios vacantes, aunque $g(\theta)$ es la fracción de sitios ocupados ⁷³ en la ecuación (8):

$$f(\theta) = (1 - \theta), \quad g(\theta) = \theta \quad (8)$$

Entonces el proceso neto de adsorción es la diferencia entre el rango de adsorción y el rango de desorción:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{PN_0}{\sqrt{2\pi MRT}} S(1 - \theta)K_0 \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) - v\theta \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (9)$$

Si el gas reductor cubre la monocapa en la superficie del WO_3 se adsorbe con especies de oxígeno (O^-/O_2^-) se asume una constante temperatura, después asumiendo la cinética de adsorción de Langmuir⁷⁴ se puede escribir:

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a(1 - \theta)P_{H_2} - K_d\theta \quad (10)$$

Donde k_a y k_d son las constantes de adsorción y desorción y P_{H_2} es la presión parcial del hidrógeno. Integrando la ecuación (10) con la condición de frontera $t = 0, \theta = 0$.

$$\theta = \left(\frac{k_a P_{H_2}}{k_a P_{H_2} + k_d}\right) \{1 - \exp[-(k_a P_{H_2} + k_d)t]\} \quad (11)$$

La ecuación se puede simplificar como:

$$\theta = \left(\frac{K_1 - k_d}{K_1}\right) \{1 - \exp[-(K_1 t)]\} \quad (12)$$

donde:

$$K_1 = k_a P_{H_2} + k_d \quad (13)$$

El coeficiente de adsorción k_a puede ser definido como:

$$k_a = \left(\frac{SN_0 K_0}{(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)}\right) \quad (14)$$

Donde S es el área superficial del gas adsorbido, K_0 es el coeficiente de condensación, E_A es la energía de activación para la adsorción, N_0 es el número de Avogadro y R es la constante universal de los gases. El coeficiente de desorción (k_d) está dado por:

$$k_d = v \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (15)$$

Donde v es la frecuencia de oscilación de la molécula de gas adsorbida y E_D es la energía de activación para la desorción. Usando la relación (14) y (15), sustituyéndola en la ecuación (13) puede escribirse como:

$$K_1 = \frac{P_{H_2}(S N_0 K_0)}{(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) + v \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right)} \quad (16)$$

Definiendo $(S N_0 K_0) / (2\pi MRT)^{1/2} = v / b_0$, note que b y b_0 tienen dimensiones de

presión y K_1 tiene dimensiones de (tiempo⁻¹) donde:

$$b = b_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (17)$$

$$Q = E_D - E_A \quad (18)$$

Q es quien representa al calor de adsorción. Sustituyendo los valores en la ecuación (16) obtenemos:

$$K_1 = v \left[\frac{P_{H_2}}{b_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) + \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right)} \right] \quad (19)$$

Ahora una simplificación usando las ecuaciones (17) y (18), la ecuación (12) se puede reescribir:

$$\theta = \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2} + b} \right) \{1 - \exp[-(K_1 t)]\} \quad (20)$$

De la ecuación (20) cuando $t \rightarrow \infty$, obtenemos

$$\theta = \theta_0 = \left[\frac{P_{H_2}}{(P_{H_2} + b)} \right] \quad (21)$$

Y definiendo $K_1 \sim 1/\tau_1$, θ se puede escribir a continuación:

$$\theta = \theta_0 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) \right] \quad (22)$$

Como se describió anteriormente, asumiendo la dependencia funcional lineal entre $\theta(t)$ y $G(t)$ el comportamiento de respuesta de la conductancia del WO_3 como sensor siguiendo el modelo de Langmuir (asumiendo un único sito de adsorción) se puede escribir de la siguiente manera:

$$G(t)_{res} = G_0 + G_1 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_{1res}}\right) \right] \quad (23)$$

Donde G_0 es la base de la resistencia del material de sensado. Para la cinética de recuperación, $P_{H_2} = 0$ y de la ecuación (10) se puede escribir:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d \theta \quad (24)$$

Integrando la ecuación (20) con la condición de frontera $t=0, \theta=1$ se obtiene:

$$\theta = \theta_0 \exp(-k_d t) \quad (25)$$

En consecuencia, la conductancia para el proceso de recuperación estará dada por la ecuación:

$$G(t)_{rec} = G'_0 + G'_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_{1rec}}\right) \quad (26)$$

Así como lo reporto Mukherjee et al., el cual realizó un estudio de la conductancia transitoria de los sensores de gas basados en ferrita de zinc con este modelo.⁷⁵ Por otro lado, Berger et al., utilizó este estudio con el fin de interpretar las características dinámicas de un sensor de gas a base de WO₃, el modelo se basó en procesos de adsorción/desorción superficial junto con la difusión en el material.⁷⁶

2.6 La ecuación de Arrhenius

La ecuación de Arrhenius relaciona la constante de velocidad de reacción con la temperatura para una determinada reacción química.⁷⁷ Para el caso de determinar las energías de activación se usa una versión modificada de la ecuación de Arrhenius que toma la forma de una ecuación lineal:

$$\tau = (Ae^{\frac{-E_a}{kT}}) \quad (27)$$

$$\ln \tau = \ln \left(Ae^{\frac{-E_a}{kT}} \right) \quad (28)$$

$$\ln \tau = \ln A + \ln e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (29)$$

$$\ln \tau = \left(-\frac{E_a}{k} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (30)$$

donde:

- A: es la frecuencia con la que se producen las colisiones (mismas unidades que τ).
- E_a: energía de activación (kJ/mol), es la energía cinética mínima de la colisión.
- T: temperatura en Kelvin.
- K: cte. de los gases ideales (8,314 J/mol/K).
- τ : constante de velocidad.

2.7 La ecuación de ley de potencias

Teniendo en cuenta el área finita de los sitios disponibles para la detección de gas en la superficie del material, el proceso de equilibrio relacionará la reacción química del hidrógeno con el número de centros de reacción disponibles en la superficie. Esto puede demostrarse correlacionando la sensibilidad con la concentración de hidrógeno gaseoso.⁷⁸ La respuesta de reacción del sensor de gas para los óxidos metálicos se expresa empíricamente mediante la siguiente ecuación:

$$S_{gas} = A_{gas}(P_{gas})^\beta \quad (31)$$

donde:

- S_{gas}: es la relación relativa de la variación (sensibilidad) de la conductancia para el gas reductor o el cambio de resistencia para el analito.
- P_{gas}: la presión parcial del gas objetivo.
- β : el exponente característico de la dependencia de la concentración.

P_{gas} es proporcional a la concentración del analito y los valores de A_{gas} y β se obtienen empíricamente. Generalmente se sabe que el valor de β es 0.5 o 1 en un entorno de hidrógeno. Los valores de β no dependen del área de detección o de la distancia del canal entre los electrodos.⁷⁸

2.8 Métodos de síntesis para nanopartículas

Los métodos utilizados para sintetizar estructuras de tamaño nanométrico se pueden clasificar en 2 enfoques, se denominan arriba-abajo y abajo-arriba o conocidas en inglés como Top-Down y Bottom-up respectivamente. Estos métodos son usados en la síntesis de nanopartículas. A continuación, un diagrama esquemático de ambos métodos y sus diferentes procesos de fragmentación y aglomeramiento para la formación de nanoestructuras se muestra en la figura 14.

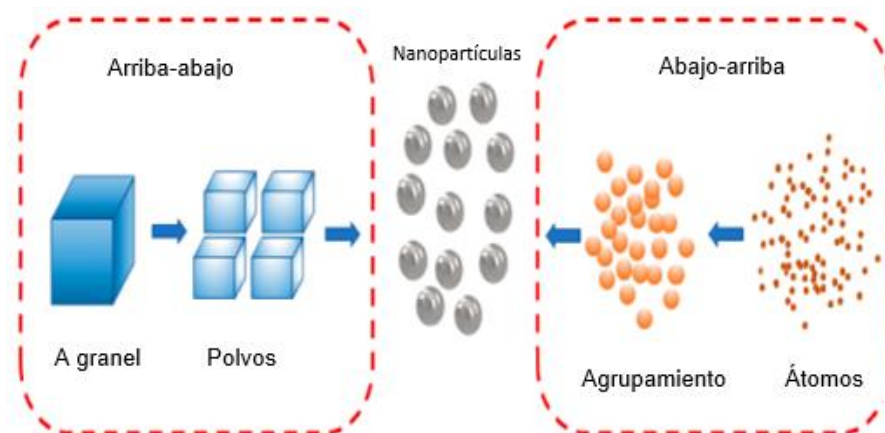


Figura 14. Métodos de arriba-abajo y de abajo-arriba para obtener nanopartículas.⁷⁹

Los métodos de arriba-abajo, en los que un material en bulto se descompone físicamente para formar moléculas más pequeñas incluyen, el fresado, la ablación por láser y la ablación por chispa.⁷⁹

Los métodos de abajo-arriba se basa en la nucleación de materiales de tamaño atómico en las eventuales nanopartículas. Si bien el método de síntesis exacto depende del material que se genera, algunos métodos incluyen, método de Turkevich (reducción de citrato), síntesis en fase gaseosa, síntesis de copolímeros en bloque y síntesis microbiana.⁷⁹ En la tabla 5 se presentas diferentes métodos de síntesis de nanoestructuras enfocado a sensores de WO_3 y algunos parámetros de detección.

Tabla 5. Propiedades de detección de sensores basados en WO₃.⁸⁰

Métodos de preparación	Material	Estructura	Sensibilidad	Concentración (ppm)	Temperatura de operación	Tiempo de respuesta (s)	Tiempo de recuperación (s)	Referencia
Energizado por gota	WO3	Nano partículas	8.9	100	RT	60	150	Jeevitha y Mangalaraj, (2019)
DC sputtering	WO3	Nano alambre	9.7	1500	250	7	8	Van hieu et al. (2011)
Electro hilado	WO3	Nano fibra	5.5	100	200	1	5	Leng et al (2011)
Hidrotermal	WO3	Nano varilla	4.64	5	250	24	32	Punetha y Pandey, (2019)
Hidrotermal	WO3	Nano varilla	192	250	50	10 min	2 min	Nguyen et al. (2016)
Deposito al vacío	WO3	Película delgada	9.8	100	400	6	40	Ramgir et al. (2012)
Hidrotermal	WO3: Pt	Nanopartículas	28.2	1000	175	39	300	Liet al. (2021)
Nano fundido	WO3: Pt	Meso poroso	13.6	200	125	43	272	Wang et al. (2016)
Vapor químico	WO3: Ni	Nano agujas	4.2	10	150	-	-	Vilic y Llobet (2016)
Hidrotermal	WO3: Ag	Nano varillas	300	100	450	100	45	Zhenyu Yuan et al. (2018)
Hidrotermal	WO3: rGO	Nano Compósito	4.35	10	RT	13	20	Punetha y Pandey (2019)
Polimerización	WO3: Polialinila	Nano flor	20.1	100	RT	13	49	Li et al. (2018)
Reactivación por sputtering	WO3-SnO	Por laser	7.1	250	300	12	58	Toan et al. (2017)
Sol-gel	WO3: Pani	Hibrido	83%	100	RT	36	386	Kulkarni et al. (2019)
Solidificación ultrasónica	WO3: Go(rGo)	Poroso	14.5	100	RT	18	24	Jeevitha et al. (2019)

Ya mencionados los métodos de obtención cabe aclarar que también se pueden separar por métodos de síntesis físicos o químicos, los cuales varía mucho en sus métodos para descomponer o agrupar el material (óxidos metálicos). Además, que la tabla 5 nos permite comparar las variaciones en las propiedades en el tiempo de respuesta/recuperación, temperatura de operación y sensibilidad del material.

2.8.1 Rutas químicas

En el procesamiento químico se utilizan soluciones precursoras y solventes en forma líquida o gaseosa para producir nanopartículas como se muestra en la figura 15. La síntesis química permite la manipulación de la materia a nivel molecular, lo que permite una buena homogeneidad química. La versatilidad en el diseño y la síntesis de nuevos materiales, que se pueden procesar y fabricar en diferentes productos. Algunos de estos procesos son: método coloidal, Reducción fotoquímica y radioquímica, Irradiación con microondas, Síntesis solvotermal, Método sol-gel, etc.⁸¹

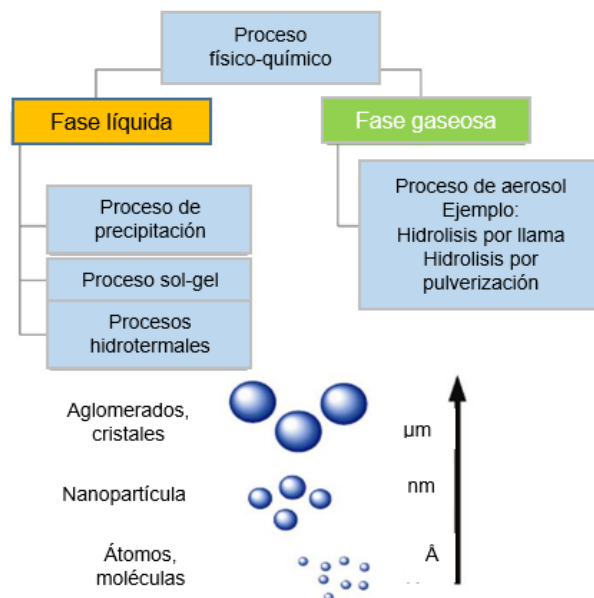


Figura 15. Métodos de síntesis de nanopartículas por las vías Gas/Líquido.⁸¹

- **Método sol-gel:** este método se utiliza principalmente para la fabricación de nanomateriales. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y poli condensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel.⁸²
- **Reducción fotoquímica y radioquímica:** la reducción fotoquímica (fotólisis) y la radicación química (radiólisis), difieren en el nivel de energía utilizado. La síntesis de nanopartículas metálicas modifica el sistema químico por medio de altas energías se asocia con la generación de reductores fuertes altamente activos como electrones, radicales y especies excitadas.⁸³
- **Irradiación con microondas:** la técnica de irradiación con microondas produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido. Los solventes polares se calientan y sus componentes moleculares se ven obligados a girar con el campo y pierden energía en colisiones.⁸⁴
- **Síntesis solvotermal:** la técnica consiste en un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una

presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). Cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces la síntesis solvotermal.⁸⁵

2.8.2 Rutas físicas

El procesamiento físico implica hacer pequeñas estructuras a partir del material en bulto mediante un proceso de grabado. Los métodos físicos comprenden algunas técnicas comunes representadas en la figura 16, tales como la pulverización y la evaporación, u otros métodos menos comunes, la deposición asistida por láser y la litografía.⁸⁶

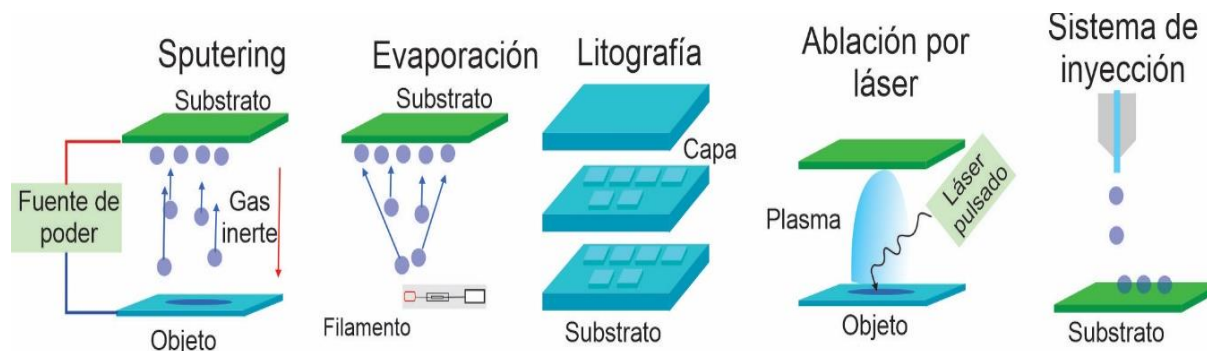


Figura 16. Procesos físicos para la obtención de nanoestructuras.⁸⁶

2.9 Técnicas de caracterización

La razón de caracterizar una muestra mediante distintos métodos tiene la finalidad de conocer propiedades, su constitución tanto a granel, superficial y qué transformaciones sufre como consecuencia de un tratamiento. La caracterización de una muestra nos proporciona algún tipo de información que podrían ser composición química, estructural, textura, propiedades mecánicas o selectividad catalítica.

2.9.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico fue diseñado para estudiar directamente las superficies de objetos sólidos, el cual emplea un haz de electrones (e^-) enfocados de energía relativamente baja como una sonda que escanea de manera regular sobre una muestra. La fuente de e^- y las lentes electromagnéticas que generan y enfocan el haz de electrones. La acción del haz estimula la emisión de los e^- retro dispersados de alta energía y los e^- secundarios de baja energía desde la superficie de la muestra y con ayuda del colector procesa esa información visualizando una imagen que llega a alcanzar hasta $2 \mu\text{m}$.⁸⁷

2.9.2 Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Es una técnica que tiene un principio similar a la técnica SEM, pero esta permite la formación de imágenes con una mayor resolución, además de poder observar la estructura cristalográfica de una muestra a una escala atómica. Debido a su alta resolución es una valiosa herramienta muy utilizada para el estudio de nanoestructuras de materiales cristalinos como los semiconductores y los metales. En la actualidad, se alcanza una resolución de 0.8 \AA (0.08 nm). A estas escalas tan pequeñas se pueden obtener imágenes, de átomos individuales y defectos cristalinos.⁸⁸ Como se muestra en la figura 17 se ve representado un esquema del funcionamiento de un equipo TEM, teniendo principios similares a HR-TEM el cual tienen mayor potencia de resolución.

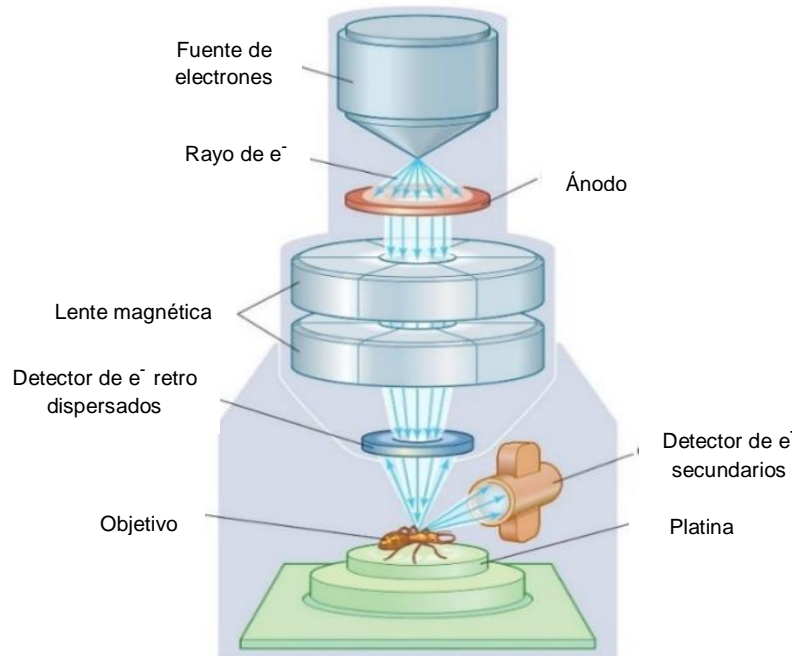


Figura 17. Esquema del microscopio HR-TEM y enfoque del haz de e^- por lentes magnificadoras.⁸⁹

- **Fuente de electrones:** produce el haz de e^- y el sistema condensador, que enfoca el haz en el objetivo.
- **El sistema produce imágenes:** consiste en lo enfocado por el objetivo de la lente, la etapa de muestra móvil, las lentes intermedias y de proyector, que enfocan los electrones que pasan a través de la muestra para formar una imagen real, altamente magnificada.
- **El sistema de grabación de imágenes:** convierte la imagen electrónica en alguna forma perceptible para el ojo humano.

2.9.3 Difracción de rayos X

Las técnicas que permite obtener la mayor información estructural, incluyendo el orden periódico, son las técnicas difracto métricas. La técnica más común que permite determinar las distancias y ángulos de enlace es la DRX. El análisis consiste en producir rayos X lo cual

se logra acelerando e^- desde un cátodo por medio de alto voltaje y hacerlos incidir sobre un ánodo. Los electrones acelerados que poseen suficiente energía chocan con los átomos del metal utilizado como blanco removiendo electrones de los niveles internos, ocasionando que los e^- de los niveles superiores cubran los lugares vacantes, emitiendo fotones de rayos X. Lo que muestra la presencia de planos cristalográficos con los que choca y planos con los que no. Cada vez que la radiación choca con una familia de planos en el ángulo θ apropiado se produce una interferencia constructiva (ondas en fase), el detector la lee para después generar un gráfico con picos conocido como difractograma o patrón de difracción de rayos X. Los difractogramas son únicos para cada tipo de sustancia son una huella dactilar, así que te permiten identificar la fase que tienes presente en la muestra, este fenómeno se resume en la Ley de Bragg representado en la figura 18.

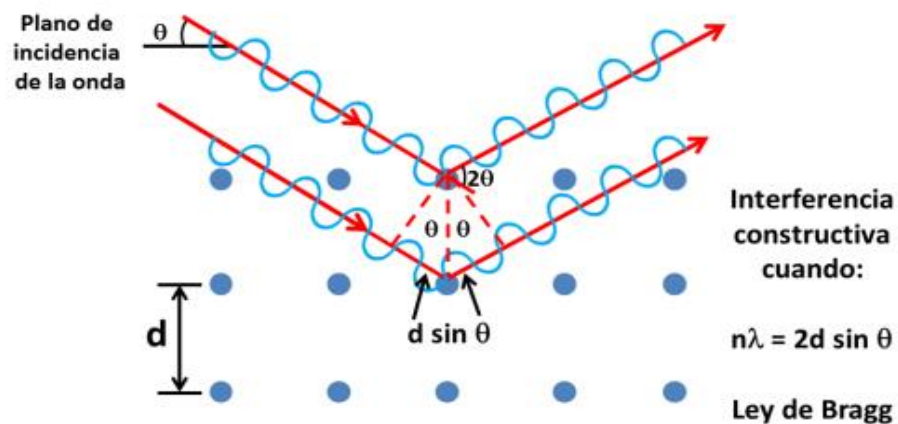


Figura 18. Representación gráfica de la ley de Bragg.⁹⁰

La información que se puede extraer de este patrón es la siguiente:

- **La posición de los picos:** expresa de manera general en valores de 2θ o de distancia interplanar (d), proporciona información de los planos cristalográfico ($h k l$), los cuales se difractan.
- **La intensidad de los picos:** denota la cantidad de átomos y el tipo de átomos que conforma la muestra, por esta razón es que se observan picos de diferentes intensidades.
- **La forma del pico:** cuando la muestra es completamente cristalina los picos son cerrados, esto indica que el hábito cristalino es homogéneo en el caso contrario si no hay homogeneidad en el hábito cristalino se observarían picos anchos.

2.9.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es un método de caracterización óptico no invasivo ni destructivo, el que se basa en la interacción inelástica entre la luz o fotones y la materia, dando como resultado información directa sobre las propiedades vibracionales de las moléculas que se analiza.⁹¹ El espectro vibracional de cualquier muestra ya sea gaseosa, líquida o sólida es único, y cualquier alteración molecular se ve reflejado en este. El fenómeno de interacción

radiación materia que da lugar a la espectroscopia Raman se muestra en la figura 19 con los siguientes puntos.

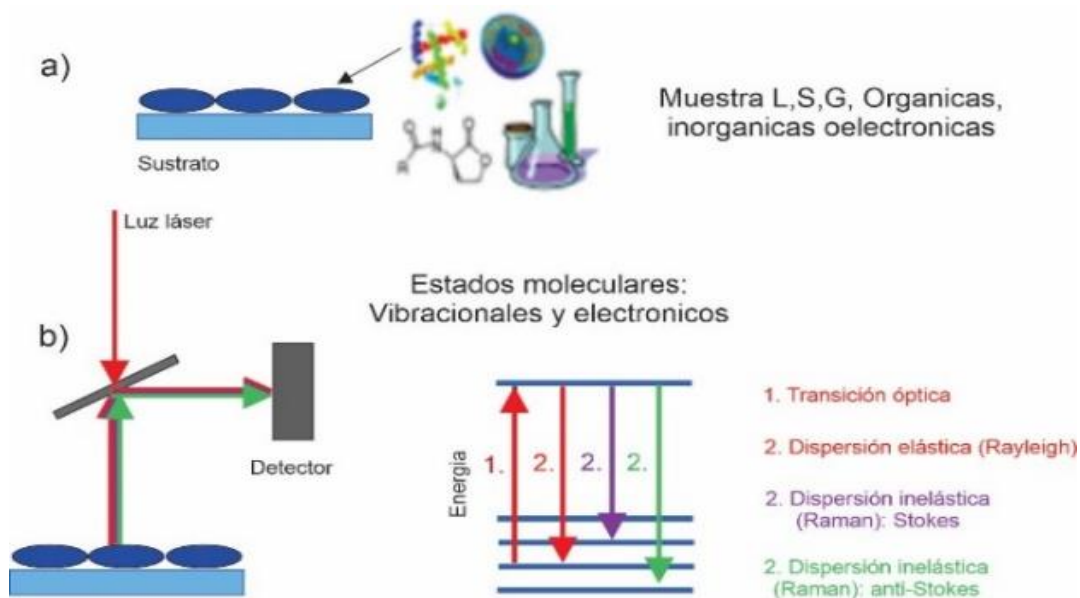


Figura 19. Esquema del proceso de interacción Raman.⁹¹

- Una muestra tiene un estado energético inicial conocido como el estado base (puede ser gaseosa, líquida o sólida).
- La muestra se estimula con el haz de láser el cual pasa por un filtro monocromático que deja pasar solamente aquella luz del láser cuya energía que difiere a la de excitación. Y así estimulando la muestra que puede inducir una transición óptica, la que decae provocando dispersión de la luz láser con energía igual (Rayleigh), menor (Stokes) o mayor (anti-Stokes) que la energía inicial del láser. La luz filtrada es la que guarda información sobre las propiedades moleculares.⁹²

Como se explica la espectroscopia Raman está formado por dispersión de Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh. Se distingue que la muestra al retornar a su estado inicial tendría estados vibracionales modificados energéticamente.

Capítulo 3.- Metodológico

3.1 Técnica de transporte químico en fase vapor en espacio cercano

Como se mencionó anteriormente se han obtenido materiales nanoestructurados mediante el uso de diferentes técnicas además de variedad de morfologías para el WO_3 (ver sección 2.7), mostrando así que es un material ideal no solo para el uso de sensores de gas, sino que también para fotocátalisis, celdas solares y la factibilidad de poder obtener crecimientos sobre diversos sustratos. Entre las técnicas mencionadas para el depósito de películas nanoestructuradas que involucran el transporte químico por vapor (conocido por sus siglas en inglés Chemical vapor of transport o CVT), se encuentra la llamada transporte químico en fase vapor en espacio cercano (CSVT).⁹³ Lo que caracteriza a esta técnica es la determinación de cortas distancias entre lo que sería la fuente de óxido y el sustrato, además de eso posee ventajas como son el uso de fuentes sólidas, requieren tiempos cortos de depósito y es variado en el uso de óxidos metálicos nanoestructurados ejemplos de ello son fosforo de galio (GaP), óxido de molibdeno (MoO_3) y óxido de tungsteno ($\text{WO}_{2.72}$).⁹³

3.2 Descripción del sistema CSVT

Como se ha mencionado en el capítulo 2.7 existen diferentes métodos de síntesis para obtener capas nanoestructuradas de WO_3 . A continuación se describe el sistema usado en este trabajo para realizar los procesos de oxidación y depósitos, es decir los crecimientos de las nanoestructuras. El equipo consiste en un sistema con líneas (tuberías) de acero inoxidable de diámetros de 1/4 de pulgada, de todo el sistema para la conducción de gases en la entrada-salida del reactor, además de válvulas de paso de acero inoxidable con diámetros de 1/4 de pulgada, las tuberías y válvulas son marca Swagelock. En la figura 20 podremos observar un diagrama del sistema CSVT y sus componentes principales se describen a continuación:

Reactor: dentro del reactor de cuarzo se encuentran 3 componentes importantes:

- Lámpara halógena.
- Cubo de grafito maquinado para alojar a la lámpara y la fuente.
- Calefactor/controlador.

Burbujeador: un depósito de líquidos al cual se le puede añadir diversos reactivos en forma líquida que funcionan como precursores en las reacciones.

Control de temperatura: la temperatura del calefactor se monitorea y controla por un termopar tipo K, un controlador de temperatura con precisión de ± 1 °C (marca: OMEGA, modelo CN740).

Bomba mecánica: se encarga de extraer todo el aire en el interior del reactor de cuarzo.

Cilindro de nitrógeno: se usa un gas inerte para remplazar el aire dentro del reactor de cuarzo, en este caso fue nitrógeno de ultra alta pureza adquirido de la marca INFRA y cuenta con una pureza de 99.999%.

Regulador de presión: ajustan el área de apertura para el flujo de nitrógeno y así asegurar que la presión de salida se mantenga a nivel constante.

Medidor de Flujo de gas: es un dispositivo con el objeto de medir el caudal o gasto volumétrico de un fluido o gasto másico a la salida del reactor.

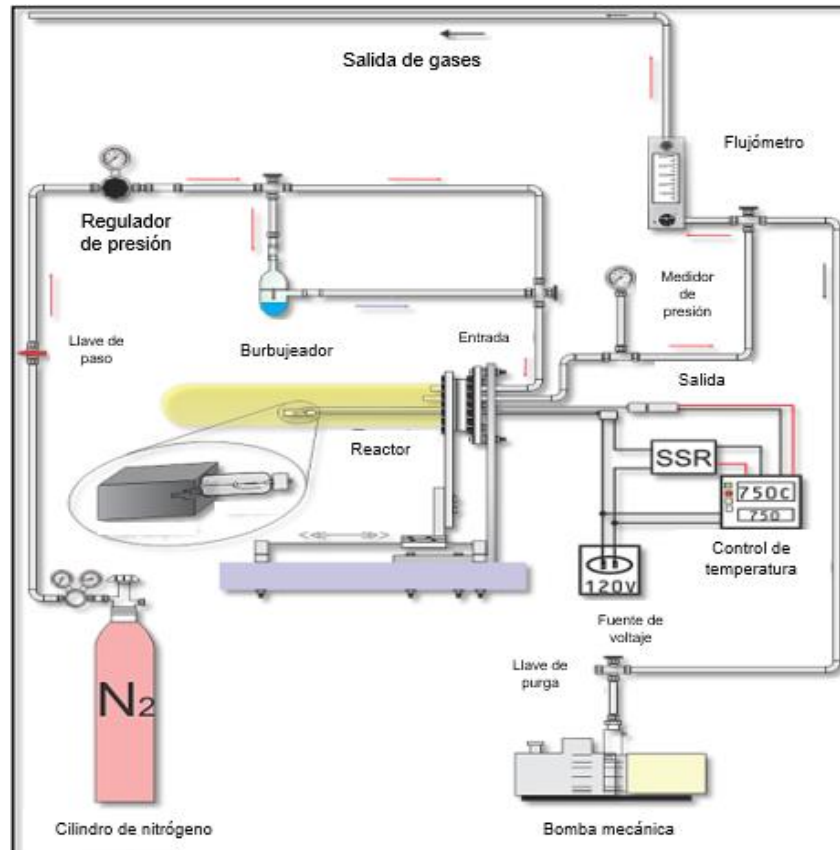


Figura 20. Diagrama del sistema de crecimiento CSVT.

Hay que tener en cuenta que los procesos de limpieza, tanto como para el interior de reactor, el soporte de grafito, así como para cualquier instrumento o componente externo que interactúe o se incorpore dentro del reactor, de haber contaminantes en el interior del reactor estos pueden causar interferencias en los procesos de oxidación térmica y depósitos. Por esto se deben usar guantes de látex al limpiar los instrumentos y emplear nitrógeno de alta pureza (99.995%) para asistir en el secado de los instrumentos y componentes (el gas usado es marca INFRA).

3.3 Oxidación térmica de la lámina de tungsteno

Para la preparación de la fuente se requirió una lámina de Tungsteno marca ALDRICH, la cual posee una pureza $\geq 99.9\%$, esta se cortó en tiras de 10 x 50 milímetros y luego en secciones de 10 x 10 milímetros, se requirió despuntar sus orillas para colocar la en el soporte de grafito dentro del reactor, el cual se describe como un tubo de 12 cm de diámetro y 30 cm de largo, con una tapa en uno de sus extremos por la cual se abre para permitir la introducción de las muestras, además de permitir la colocación de pasa muros eléctricos, termopar y líneas de entrada-salida de gases. A continuación, se describe una serie de pasos para llevar a cabo la oxidación térmica dentro del reactor de la figura 21.



Figura 21. Reactor de cuarzo para realiza la oxidación térmica.

1. Se aplanó la lámina de W para evitar el movimiento o vibraciones durante la oxidación térmica.
2. Se limpió la superficie en ambas caras de la lámina esto se realizó con guantes de látex propanol y un hisopo nuevo.
3. Usando un vaso de precipitado se lavó 3 veces en baño ultrasónico, durante 5 minutos con una solución diferente en cada limpieza, las cuales fueron:
 - Xileno: se utiliza como agente de limpieza para disolver la suciedad
 - Acetona: para limpiar los restos del xileno
 - Propanol: para eliminar cualquier resto de acetona.
4. Se utilizaron pinzas de punta para extraer la lámina del vaso, procediendo inmediatamente a secarla con flujo de gas de nitrógeno de alta pureza.
5. A continuación, se abrió el reactor para colocar en la ranura del soporte de grafito y se procuró colocar el termopar lo más cerca de la ranura para después cerrar el reactor.
6. Usando una bomba mecánica para extraer el aire del interior de reactor hasta a 60 torr, durante 10 minutos.
7. Para ajustar la atmosfera dentro del reactor se hizo circular gas de nitrógeno (N_2) de ultra alta pureza (99.999%) durante 2 minutos.
8. Una vez lleno el reactor se cambió la circulación de gas de N_2 seco haciendo lo pasar por el burbujeador el cual cuenta con agua desionizada, para hacer arrastre de vapor durante 2 minutos.
9. Finalmente se encendió la lámpara halógena hasta alcanzar una temperatura alrededor de 700 °C, dejando la por 30 minutos durante el cual se lleva a cabo la oxidación térmica de la lámina de tungsteno.

El proceso de CSVT se debe realizar dentro de un tubo de cuarzo (marca fused quartz de Quartz Scientific Inc.) mostrado en la figura 21 de esta manera evitando interferencia de agentes externos, la lámina de tungsteno se oxida por medio de la interacción del vapor de agua a alta temperatura y la superficie de la lámina de tungsteno conociendo se este proceso como oxidación térmica, esta temperatura se logra con la asistencia de una lámpara de halógeno de 500 Watts con la cual se alcanza una temperatura aproximada de 1000 °C, pero debido a que era necesario que se tuviera un control de la temperatura se optó por un este arreglo presentado debido a que era complicado controlar y mantener la temperatura ideal de la oxidación térmica (700 °C) en la fuente, ideando este arreglo el cual consiste en un cubo de grafito maquinado que cuenta con una ranura la parte superior y una perforación que lo atraviesa a lo largo la cual aloja la lámpara halógena. El grafito no solo le proporciona estabilidad a la fuente sino también al termopar al colocarse lo más cerca posible de la ranura, además de que evita la pérdida de calor lo que estabiliza la temperatura ayudando al control de esta. La oxidación térmica ocurre gracias a la alta temperatura y el agua desionizada que cabe aclarar que debe de encontrarse a temperatura ambiente (21 °C) la cual llega a la fuente por el arrastre de vapor que se introduce desde el burbujeador por la línea hasta el reactor.

3.3.1 Fuente de óxido de tungsteno

La oxidación de la lámina ocurre en la mayor parte de su superficie como se muestra en la figura 22. Aunque se diga que el proceso de oxidación requiera una temperatura de 700 °C, es durante el incremento gradual de la temperatura que ocurre la oxidación térmica, es entre las temperaturas de 380 a 480 °C en la atmósfera oxidante (agua desionizada a 21 °C), es decir que en los primeros 4 minutos. Pero es a partir del punto que se alcanzan los 700 °C que se toma el tiempo para dejar el proceso por 30 minutos para que se lleve a cabo la oxidación homogénea en toda la superficie. Y para finalizar este proceso se dejó enfriar el sistema hasta que alcanzar la temperatura del ambiente, el producto obtenido se diferencia por el color adquirido como se muestra en la figura 22 a) que es morado oscuro y en comparación con su estado b).

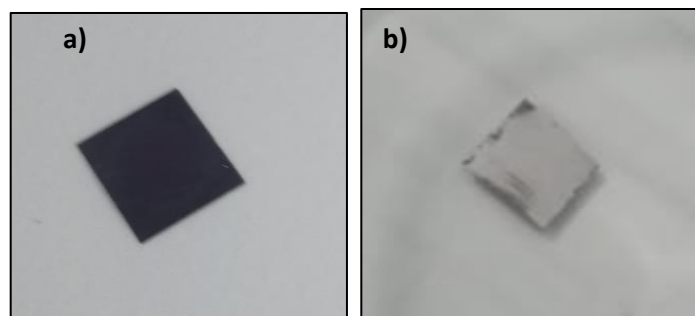


Figura 22. Comparación de láminas de tungsteno.

3.4 Preparación y limpieza del sustrato de cuarzo

El material que se usa como sustrato son láminas delgadas de a-cuarzo (amorfo) sobre las cuales se realizaron los depósitos por el método CSVT, cuyas nanoestructuras son crecidas con respecto a la fuente que se desee ocupar. Para la limpieza de la lámina de cuarzo amorfo se siguieron los pasos del lavado usados en la sección 3.3.

1. Se cortaron obleas de cuarzo con área de 10×10 mm y espesor de 1 milímetro.
2. Usando un vaso de precipitado se realizaron 3 lavados con ultrasónico por 5 minutos con 1 solución diferente en cada limpieza y estas fueron: xileno, acetona y propanol.
3. Extrayendo la lámina con pinzas de punta para secar la con flujo de gas de nitrógeno de alta pureza.

3.5 Depósito de nanoalambres por la técnica CSVT

Para realizar el depósito del óxido de tungsteno sobre la lámina de cuarzo amorfo. El procedimiento incluye la limpieza del sustrato (ver sección 3.4) una vez limpio se procedió a colocar lo dentro del reactor, justo sobre el soporte de grafito en el cual se encuentra la fuente y un anillo de cuarzo de espesor aproximado de 6 y diámetro de 9 milímetros, como se muestra en la figura 23.

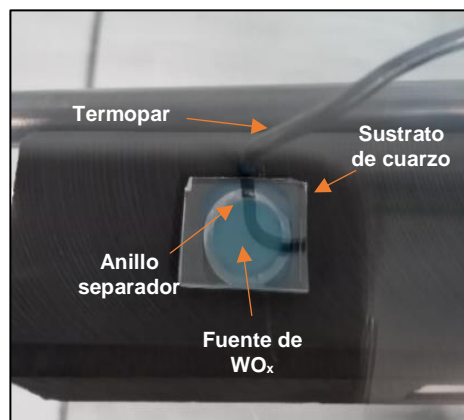


Figura 23. Arreglo CSVT sobre el calefactor de grafito: fuente oxidante, anillo de cuarzo y sustrato de a-cuarzo.

Los pasos que se siguieron para el depósito fueron similares a los usados en la sección 3.3 pero a partir del 5^{to} paso. Con esto se inició el traslado del WO_x de la fuente de óxido al sustrato de cuarzo.

1. Se abrió el reactor para colocar en la ranura del soporte de grafito los 3 componentes y colocando el termopar lo más cerca de la ranura, para después cerrarlo.
2. Usando una bomba mecánica se extrajo el aire hasta 60 torr durante 10 minutos.
3. Para ajustar la atmosfera se hizo circular gas de N_2 de ultra alta pureza durante 2 minutos.

4. Se cambió la circulación del gas de N_2 seco, hacia el burbujeador para arrastrar el vapor de agua (desionizada) durante 2 minutos.
5. Se encendió la lámpara de halógena a hasta alcanzar una temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$, dejando el sistema a esa temperatura por 15 minutos.
6. Finalmente se apagó la lámpara se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Lo ocurrido en este proceso es el transporte de material por medio de la circulación de gas de nitrógeno el cual lleva agua en forma de vapor de la fuente de óxido al sustrato, el transporte del WO_x ocurre al interactuar las partículas de agua con la superficie de la fuente que se encuentra a $700\text{ }^\circ\text{C}$, rompiendo los enlaces del óxido de tungsteno y transportando se hacia el sustrato que se encuentra a menor temperatura con respecto a la fuente, lo que causa la condensación del vapor de agua depositando el WO_x , formando algún tipo de sub-óxido el cual posee un color azul-marino diferente al de la fuente.

Y finalmente se realizó la oxidación térmica del sustrato para causar el reordenamiento en la estructura cristalina del WO_x , para ello fue necesario someter a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas en un horno de oro a condiciones atmosféricas. Al extraer la muestra del horno podemos notar un cambio visual en el material, su color era azul marino el cual se ha reportado y apunta que se compone de algunos sub-óxido de WO_x entre 2.72 y 2.9, el tono que adquirido es un tono blanquecino (cenizo), esto se debió al reordenamiento de su estructura cristalina formando posiblemente WO_3 según lo reportado.

3.6 Características del sensor conductimétrico

Para la fabricación del sensor a base de WO_3 se requiere depositar una capa de oro sobre el sustrato específicamente sobre el WO_3 la cual fungirá como los electrodos del dispositivo que se conectaran al medidor de corriente. El procedimiento para depositar los electrodos fue la evaporación térmica y el proceso de armado del sensor fue de la siguiente manera.

1. Se limpió el sustrato de a-cuarzo (ver sección 3.4).
2. Se depositaron nanoalambres de WO_x sobre sustratos de a-cuarzo y posteriormente se óxido térmicamente en un horno (ver sección 3.5).
3. Finalmente se colocaron los electrodos de oro mediante evaporación térmica, con anchos aproximados de 100 a 200 y espaciamientos de 40 a 200 micrómetros (μm).

En la figura 24 se presenta la estructura que tiene el sensor, en el inciso a) se muestra un esquema de las dimensiones de separación y grosor de los electrodos y el inciso b) es el dispositivo terminado, se pueden apreciar los electrodos de oro sobre la película de WO_3 .

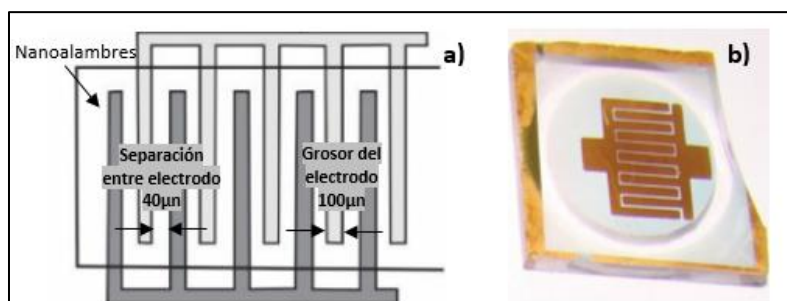


Figura 24. Diseño de los electrodos de oro sobre nanoalambres de WO_3 .

3.7 Sistema de caracterización de sensor

La descripción del sistema de sensado está conformado de los componentes que pueden apreciarse en la figura 25.

Cámara de sensado: consiste en una campana de pyrex para aislar el sensor dentro de ella, en su interior se dispone de un calefactor, un termopar y dos puntas de prueba (electrodos), naturalmente, también cuenta con entrada y salida para el flujo de los gases.

Controladores de flujo: el sistema tiene la capacidad de controlar el flujo de 3 gases de prueba con flujo de 0.2 a 10 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm), además del gas de arrastre con flujo de 0.2 a 52 sccm. Lo cual se logra usando 4 controladores de flujo (marca MKS modelo 2179A).

Cilindros de gases: los sensores fueron probados en una mezcla de gases que consistió en H_2 al 5% y 95% en N_2 (los gases son marca INFRA).

Adquisición de datos: al usar los sensores conductimétricos, la señal de sensado proviene de los cambios en resistividad del dispositivo, para medir dichas variaciones se usó un multímetro KEITHLEY serie 2700, el cual junto con una computadora permite la recopilación de los datos, para ello se usó una tarjeta multiplexora 7700, un acoplador KUSB-477 y el programa ExcellINX.

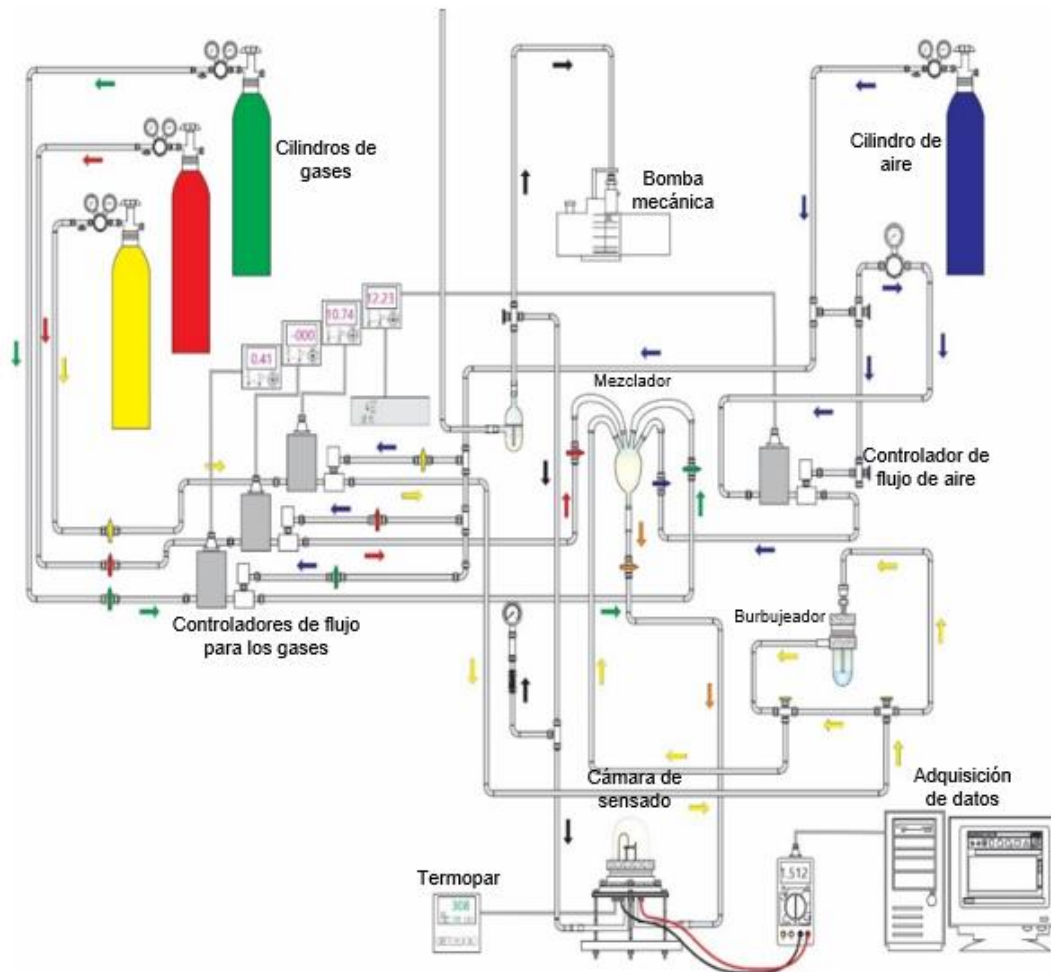


Figura 25. Diagrama del sistema de sensado y sus componentes.

Estas pruebas se llevaron a cabo en una cámara hermética, en donde inicialmente se colocó el dispositivo sobre un calefactor para controlar la temperatura de operación del sensor, colocando las puntas del sistema de prueba (electrodo) sobre los interdigitados de oro del sensor para después cerrar la cámara. El sistema cuenta con varios gases de prueba los cuales cuentan con válvulas normalmente cerradas que salen de los cilindros de gas que al abrir fluyen con una presión de 40 psi, a la vez estos son introducidos en la cámara de manera controlada por los controladores de flujo, Con la finalidad de que haya mayor homogeneidad cuando los gases lleguen a la cámara de prueba deben pasar por el mezclador justo antes de la entrada de la cámara. Con la ayuda de un multímetro se mide la resistencia del sensor en mega ohm, estos datos son recolectados por el ordenador y graficados por el mismo para facilitar el estudio del dispositivo. El sensor debe encontrarse en condiciones eléctricamente estables antes de comenzar las mediciones, ya que de lo contrario se puede obtener resultados que podrían no ser correctos.

3.7.1 Protocolo de medición de la conductancia transitoria

Para realizar las mediciones primero se debieron establecer 2 parámetros los cuales son importantes en la medición la conductancia transitoria, que son temperaturas de operación (T_{oper}) y concentraciones de H_2 (C_{H_2}). Las temperaturas de operación fueron establecidas de acuerdo a lo establecido en la literatura, dado que los óxidos metálicos necesitan de un estímulo externo para activar su conductividad superficial, para promover la interacción de las diferentes especies de gases circulantes al dispositivo, como lo son el oxígeno e hidrógeno. Y como ya se ha revisado en secciones anteriores (sección 2.3) que las diferentes especies de oxígeno reaccionan a diferentes temperaturas, de esta forma, en este trabajo se planteó la T_{oper} de 150 hasta 400 °C incrementando la temperatura en 50°C las condiciones experimentales se recopilan en la tabla 7. Por otro lado, la concentración de hidrógeno se estableció tomando en cuenta su inflamabilidad al mezclarse con el aire y en base a los valores típicos publicados recientemente (tabla 5), cabe mencionar que la concentración usada del gas de prueba no es hidrógeno al 100% sino una mezcla de 99% aire seco y 1% hidrógeno. Por lo que fue necesario realizar algunos cálculos para ajustar las concentraciones y el flujo que se debe introducir a la cámara, con la ayuda del controlador de flujo másico. Las concentraciones del gas analito son manejadas en partes por millón (ppm) en volumen y se calculan conociendo los flujos del gas de arrastre, gas contaminante y el balance de este en N_2 y aire mediante la Ec. (32):

$$C_{analito} = \frac{F_{analito} * C_{balance}}{F_{arr} + F_{analito}} \quad (32)$$

- $C_{analito}$: concentración del gas analito en ppm (H_2).
- F_{arr} : flujo del gas de arrastre en sccm (aire seco o N_2).
- $C_{balance}$: concentración del analito en balance de aire seco o N_2 en ppm.
- $F_{analito}$: flujo del gas balanceado en sccm.

Una vez calculado se colocó junto a las temperaturas de operación estableciendo los valores de la tabla 7.

Tabla 7. Se muestran los valores de las T_{oper} y las C_{H_2}

Temperaturas de operación (°C)	Concentraciones H_2 en (ppm)	Temperaturas de operación (°C)	Concentraciones H_2 en (ppm)
150	95	200	95
	191		191
	381		381
	757		757
	1492		1492
250	95	300	95
	191		191
	381		381
	757		757
	1492		1492

350	95	400	95
	191		191
	381		381
	757		757
	1492		1492

Una vez establecidos los parámetros, se procede a colocar el sensor dentro de la cámara principalmente sobre el calefactor y posicionando los electrodos del equipo sobre los del dispositivo (sensor) como se muestra en la figura 26.

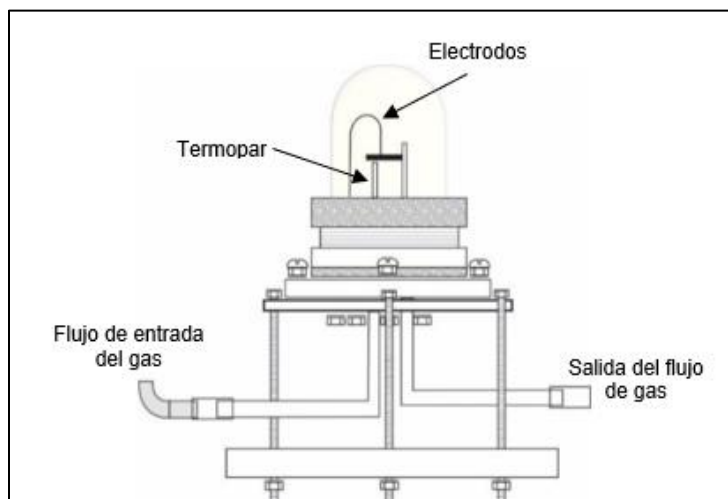


Figura 26. Diagrama de la cámara de sensado de gases.

Se cerró la cámara y se procedió a calentar el dispositivo a la vez que se estableció una atmosfera de aire seco o N_2 con la ayuda de un controlador de flujo másico. Una vez alcanzado las condiciones de gas estacionario de la resistencia en aire seco (*línea de base*) se deja fluir el hidrógeno en pulsos, el proceso de medición de la conductancia transitoria se puede resumir en los siguientes pasos:

1. Colocar el sensor en la cámara de gas.
2. Fijar la temperatura de operación deseada.
3. Estabilizar dispositivo dejando fluir N_2 o aire sintético hasta obtener condiciones de estado estacionarias (la variación de la resistencia no debe ser mayor al 5%).
4. Fijar los flujos de H_2 para obtener concentraciones en el rango de 90 a 1500 ppm.
5. Introducir pulsos temporales con la concentración de interés por un tiempo promedio de 15 minutos.
6. Captura de los datos registrados de a conductividad del dispositivo a los pulsos temporales del gas analito mediante el ordenador.
7. Procesamiento de los datos capturados para su posterior interpretación.

Esta última fase del trabajo consiste en el análisis de su componente eléctrico en función de la detección de la sensibilidad y los tiempos de respuesta y recuperación (se definen a partir de este momento como τ_{res} y τ_{rec}).

Capítulo 4.- Resultados y discusión

4.1 Análisis morfológico y estructural de la fuente de óxido de tungsteno

En esta sección se discutió la caracterización morfológica y estructural de la fuente de óxido de tungsteno obtenida por oxidación térmica (ver sección 3.3), con el apoyo de 2 técnicas de caracterización; microscopia electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX). La morfología obtenida en la superficie de la fuente de óxido de tungsteno (lámina de tungsteno), se muestran en la figura 27 a).

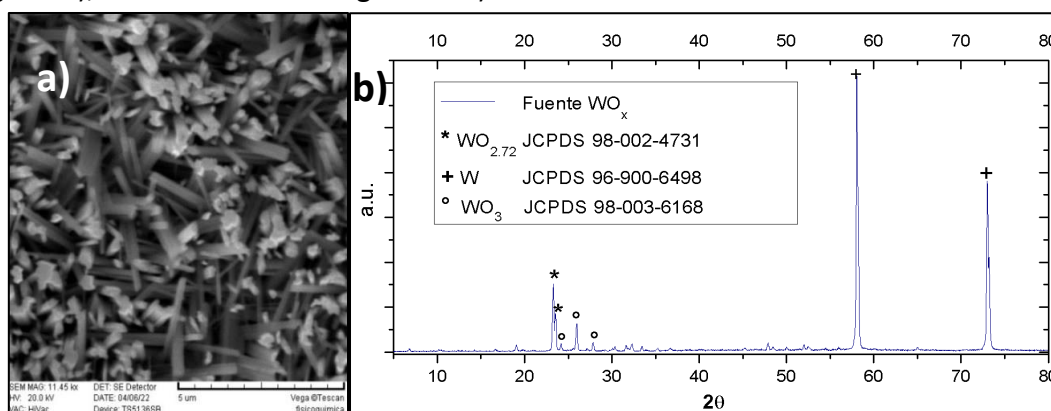


Figura 27. a) Imagen de SEM de la fuente de WO_{2.72} y b) patrón de DRX.

Los resultados de SEM muestran que la oxidación de la lámina da lugar a la obtención de micro y nano varillas, cuyas dimensiones transversales tiene entre 50 a 500 nm y hasta 3 micras de longitud. Estas estructuras se encuentran distribuidas de forma aleatoria por toda la superficie de la lámina de tungsteno, las cuales emergen con un cierto grado de inclinación con respecto a la superficie.

En el inciso b) se observó que el patrón de difracción de rayos X de la fuente de óxido de tungsteno en el intervalo de 2θ que va desde 5 a 80°. Esta información permitió identificar las fases en la fuente de óxido de tungsteno, dado que fue posible indexar los picos de difracción situados en 2θ igual a 24 y 25° al sub-óxido de tungsteno WO_{2.72} en su fase monoclinica de acuerdo con la ficha JCPDS 98-002-4731, así mismo, los picos de menor intensidad situados en 22.8 y 27° en 2θ correspondieron al WO₃ en su fase monoclinica de acuerdo con la referencia JCPDS 96-003-6168. Finalmente, los picos con mayor intensidad en 56 a 74° que corresponden al tungsteno en su estado puro por el registro de JCPDS 96-900-6498.

4.1.1 Propuesta del mecanismo de crecimiento sobre la fuente de óxido

El crecimiento de la capa sobre la superficie de la lámina de tungsteno constituido por micro y nanovarillas a consecuencia de su exposición a un ambiente oxidante y a temperatura de 700 °C. ⁹⁴ Se puede entender en un inicio con la formación de la capa WO₂ sobre la superficie como se representa en la secuencia de la figura 28.

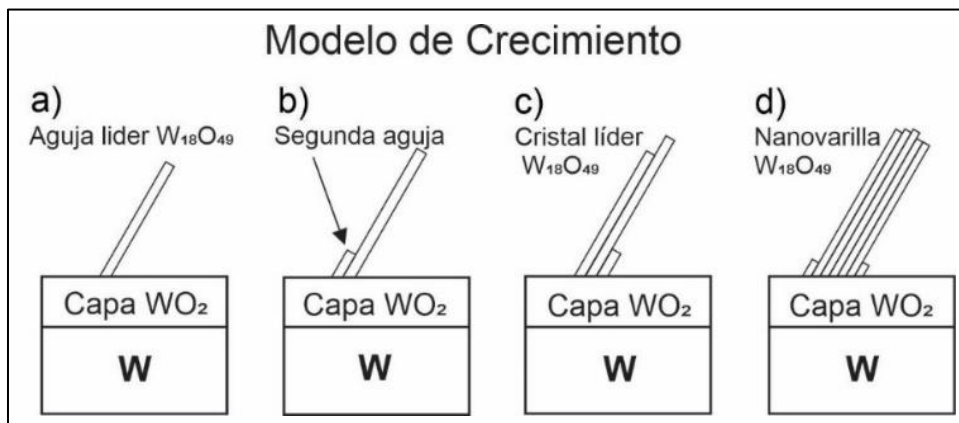
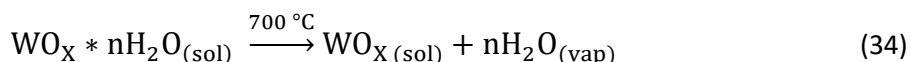
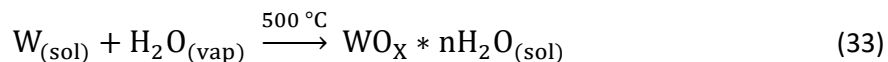


Figura 28. Modelo de crecimiento. ⁹⁶

- Formación de capa dióxido de tungsteno (WO₂) y aguja líder.
- Crecimiento de la aguja secundaria paralelo a la aguja líder.
- Crecimiento selectivo de agujas.
- Formación de nanovarillas por crecimiento continuo de agujas secundarias en la misma dirección.

A medida que el vapor de agua reacciona con las capas de WO₂ rompiendo las cadenas W-O-W propiciando el crecimiento de estas, formando el sub-óxidos WO_{2.72} a partir de la capa de WO₂, sobre la que nuclean y crecen a lo largo de alguna dirección que puede ser orientada por la dirección (0 1 0). ⁹⁵ El mecanismo de crecimiento de los nanoalambres de óxido de tungsteno, para este tipo de caso se basa en la relación Vapor-Sólido (V-S). Las principales reacciones químicas que ocurren durante el crecimiento están regidas principalmente por las siguientes reacciones:



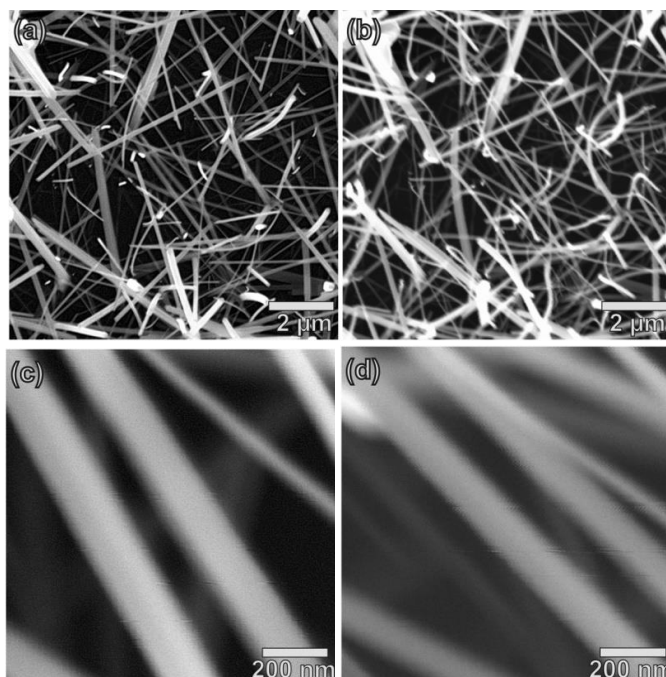
La presencia del ácido túngstico (WO₂*nH₂O), en la fase gaseosa facilita el crecimiento de agujas subsiguientes que están en paralelo con la aguja líder. ⁹⁵

4.2 Técnicas de caracterización mediante SEM, DRX, RAMAN y HR-TEM de los nanoalambres de óxido de tungsteno por CSVT

Es importante mencionar que los resultados de las caracterizaciones que se presentan a continuación, corresponden a las muestras de los nanoalambres obtenidos por la técnica CSVT (ver sección 3.5), sobre un sustrato de silicio. Pero en la fabricación del sensor en el cual se emplearon las mismas condiciones experimentales anteriores solo que fueron sobre un sustrato de cuarzo amorfo.

4.2.1 Análisis e interpretación de microscopía electrónica de barrido (SEM)

En el siguiente conjunto de imágenes de SEM que corresponde a la figura 29 con los índices a), c) y e) corresponden a la muestra crecida por CSVT sobre silicio. En la micrografía del inciso a) se observa que la capa nanoestructurada está conformada por nanoalambres cuyos diámetros y longitudes oscilan entre 50 a 200 nm y de 5 micras, respectivamente. Además, que los nanoalambres se encuentran distribuidas en forma aleatoria en toda la superficie del sustrato, dando lugar a una película en forma de red. En la micrografía c) muestra la mayor ampliación de la imagen previa en la que se puede notar que los nanoalambres tienen una superficie homogénea y que sus secciones transversales son circulares. Finalmente, en la micrografía e) se muestra una sección transversal de la película a base de nanoalambres. Este resultado muestra que los nanoalambres emergen de una capa delgada la cual les sirve como punto de nucleación a las nanoestructuras durante el proceso de crecimiento.



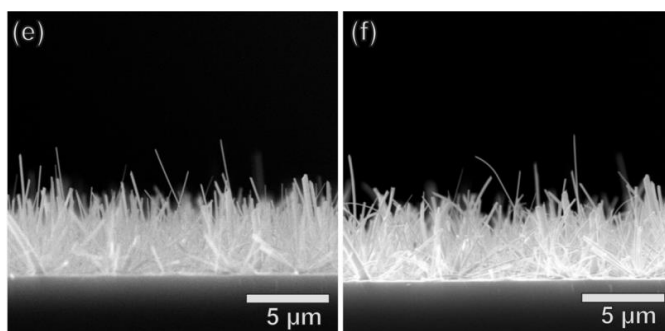
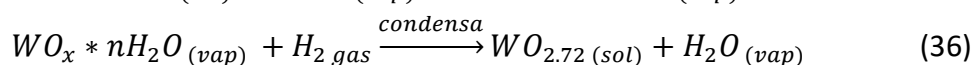
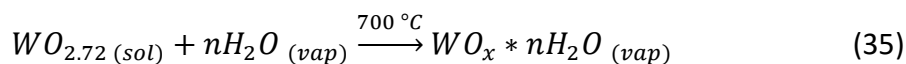


Figura 29. Micrografías SEM de nanoalambres crecidos a), c) y e) y después del tratamiento térmico corresponden a b), d) y f).

Por otro lado, las imágenes de SEM etiquetadas con los incisos b), d) y f) corresponden a las muestras anteriores, pero ahora después del proceso de re-oxidación a condiciones atmosféricas fijando una temperatura de 500 °C durante 5 horas. Es importante mencionar que, las mediciones de SEM se realizaron en la misma zona antes y después del recocido, con el objetivo de realizar un monitoreo preciso de los cambios morfológicos que pudiera inducir la re-oxidación de los nanoalambres de óxido de tungsteno. De estas imágenes se puede apreciar que no hubo cambios morfológicos significativos después del recocido, dado que no se observó coalescencias de las nanoestructuras, ni cambios en sus dimensiones físicas iniciales en comparación con las originales (a, c y e). Finalmente, en los incisos e) y f) se muestran sus respectivas secciones transversales, en las que se observa que la única diferencia notable entre ambas es el encorvamiento de los nanoalambres más largos y delgados a consecuencia del tratamiento térmico en aire.

4.2.2 Mecanismo de crecimiento de los nanoalambres de óxido de tungsteno

Con base a lo reportado, el mecanismo de crecimiento de los nanoalambres de óxido de tungsteno en fase vapor consiste básicamente en el transporte del material precursor, cuyo proceso se lleva a cabo con la ayuda del vapor de agua a temperaturas de 700 °C.⁹⁶ Partiendo de la fuente de óxido de tungsteno, el vapor de agua es quien rompe los enlaces de $WO_{2.72}$ y se transportan en forma de ácido tungstico volátil, hacia un sustrato que se encuentra a una temperatura más baja en comparación con la fuente de óxido lo que causa; la condensación del vapor, dando lugar a la nucleación y finalmente al crecimiento de los nanoalambres. El mecanismo descrito anteriormente se puede establecer mediante las siguientes reacciones.⁹⁷



En suma, se piensa que la reacción ocurre de manera espontánea al introducir el vapor de agua, el cual aumenta la tasa de evaporación mediante el ácido tungstico

($\text{WO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$),⁹⁸ al grado de sobresaturación que facilita su transporte debido a la alta volatilidad y nucleando al llegar al sustrato liberando el agua en forma de vapor para finalmente formar $\text{WO}_{2.72}$ en forma sólida en otras palabras creciendo nanoalambres.⁹⁷

4.2.3 Análisis e interpretación de difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción que se presentan en la figura 30 son de los nanoalambres depositados sobre un sustrato de silicio antes y después de la oxidación térmica, los cuales corresponden a una línea roja y azul, respectivamente.

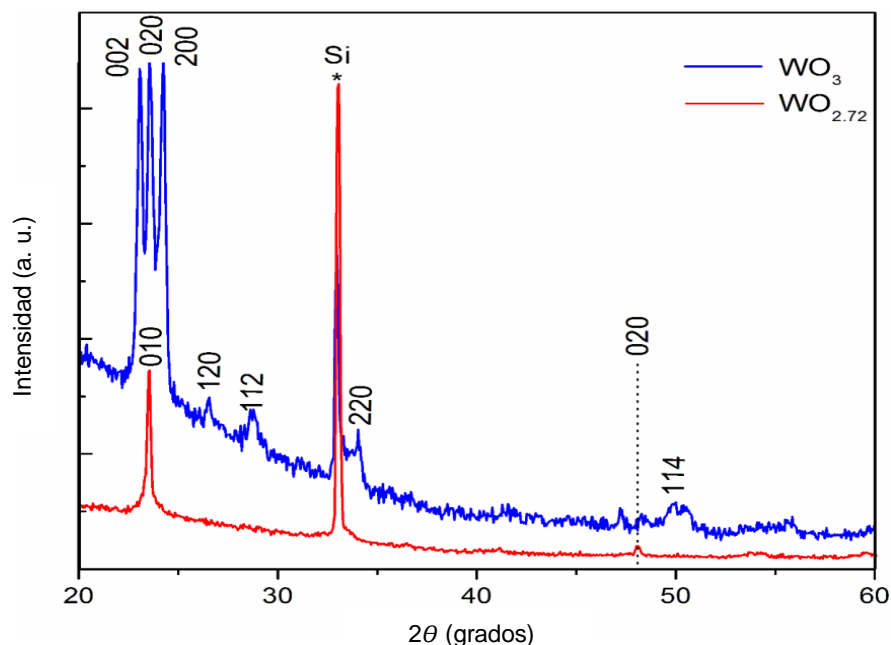


Figura 30. Patrones de difracción de rayos X de los nanoalambres de WO_x .

La línea roja presente en el patrón de difracción de la muestra que se obtuvo por CSVT, que 2 de ellos corresponden a los planos (0 1 0) y (0 2 0) de la fase monoclinica del $\text{WO}_{2.72}$ de acuerdo con las cartas JCPDS 73-2177 (por sus siglas en inglés: Joint Committee on Powder Diffraction Standards), y el pico más intenso se atribuye al sustrato de silicio (ficha JCPDS 71-1426). En cambio, el espectro de la línea azul muestra la presencia de 3 nuevos picos intensos los cuales fueron indexados satisfactoriamente a los planos (0 0 2), (0 2 0), (2 0 0), (1 2 0), (1 1 2), (2 2 0) y (1 1 4) de la fase ortorrómbica WO_3 según la ficha JCPDS 71-0131. Cabe mencionar que el pico alrededor de 33° marcado (*), al ser indexado muestra el plano (0 2 2) el cual pertenece a la fase ortorrómbico WO_3 , curiosamente superponiéndose a la señal del sustrato de silicio también en la posición $2\theta = 33.075^\circ$ y 33.045° , respectivamente. Y a partir de los resultados de DRX podemos concluir que, después de la oxidación térmica los nanoalambres experimentan una transición de la fase monoclinica $\text{WO}_{2.72}$, a la fase ortorrómbica WO_3 , sin la evidente presencia de algún pico asociado a algún otro sub-óxido de tungsteno, lo que nos podría indicar una oxidación

completa de nanoalambres de WO₃ obtenidos por CSVT.

4.2.4 Análisis e interpretación de Raman

La figura 31 muestra solamente el espectro de micro-Raman capa re-oxidación en el intervalo de 100 a 1000 cm⁻¹. La medición se realizó a temperatura ambiente empleando un láser He-Ne a una longitud de onda de 632.8 nanómetros.

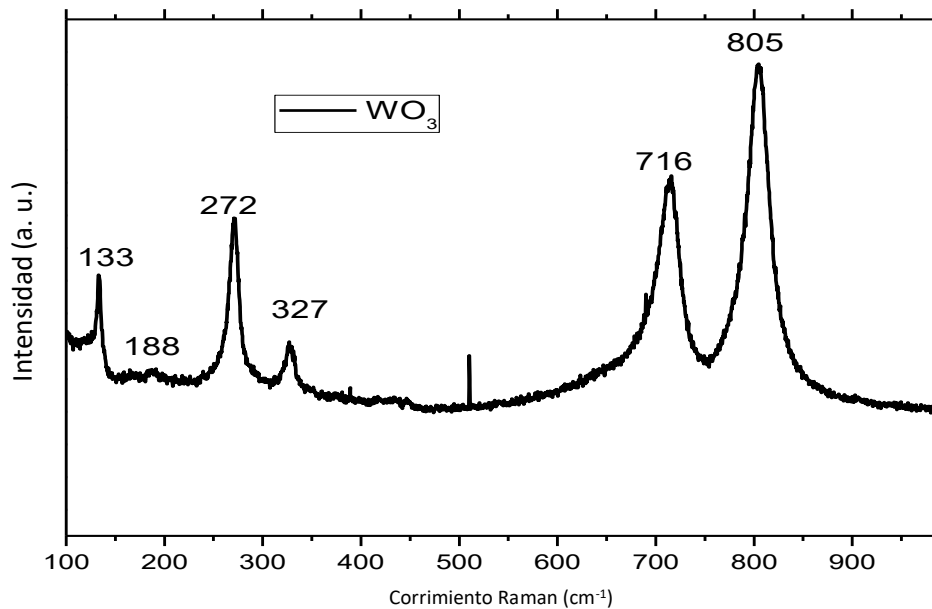


Figura 31. Espectro de Raman.

A partir del espectro es posible determinar los diferentes estados de vibracionales únicas (huellas moleculares) para cada material. De acuerdo con la información disponible en la literatura; los picos localizados alrededor de 130 y 188 cm⁻¹ son atribuidos a los modos de vibración de los enlaces W-O-W, mientras que los picos detectados alrededor de 272 y 327 cm⁻¹ correspondieron a los enlaces O-W-O. En cambio, para las vibraciones que estuvieron localizadas en 716 a 805 cm⁻¹ se pueden asignar a los modos de estiramiento de los enlaces W-O.⁹⁹ Finalmente, podemos comentar que los picos intensos presentan anchos completos a mitad de la altura relativamente angosta, lo cual es un indicativo de que el material es cristalino y que el pequeño corrimiento de los modos de estiramiento de W-O hacia números de ondas menores corresponden al WO₃ estequiométricos se puede atribuir a la deficiencia de oxígeno en los nanoalambres.¹⁰⁰

4.2.5 Análisis e interpretación de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

En esta sección se presentan los estudios comparativos de los nanoalambres como fueron obtenidos de CSVT y recocidos en aire mediante la microscopía electrónica de alta resolución. En la figura 32 se muestra las micrografías de HR-TEM de los nanoalambres de la fase $WO_{2.72}$.

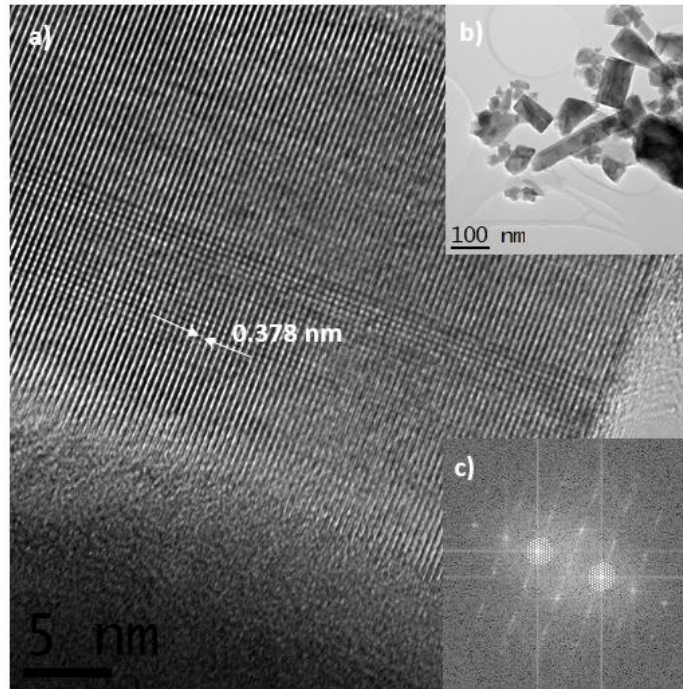


Figura 32. Conjunto de imágenes de HR-TEM, a) imagen de HR-TEM a escala de 5 nm, b) imagen de baja resolución de un ramillete de nanoalambre a 100 nm y c) transformada de Fourier, imagen de alta resolución.

La micrografía etiquetada con el inciso a) corresponde a una imagen de HR-TEM a alta resolución que muestra claramente que el nanoalambre de $WO_{2.72}$ es cristalino y concuerda con los resultados de DRX obtenidos anteriormente. En el inciso b) se muestra una imagen TEM en modo de campo claro que permitió determinar que los diámetros de los nanoalambres de $WO_{2.72}$ van de 50 a 300 nanómetros, además de que los nanoalambres son sólidos y cilíndricos. El inciso c) muestra la transformada de Fourier de la primera imagen; información que nos permite calcular la distancias interplanares de los nanoalambres de $WO_{2.72}$ mediante el programa Digital Micrograph (GATAM). El resultado después del procesamiento de la imagen correspondió a identificación del plano (0 1 0) característico del $WO_{2.72}$ cuyo valor fue de 0.378 nm.

En la figura 33 se muestra la micrografía HR-TEM de la muestra recocida en aire.

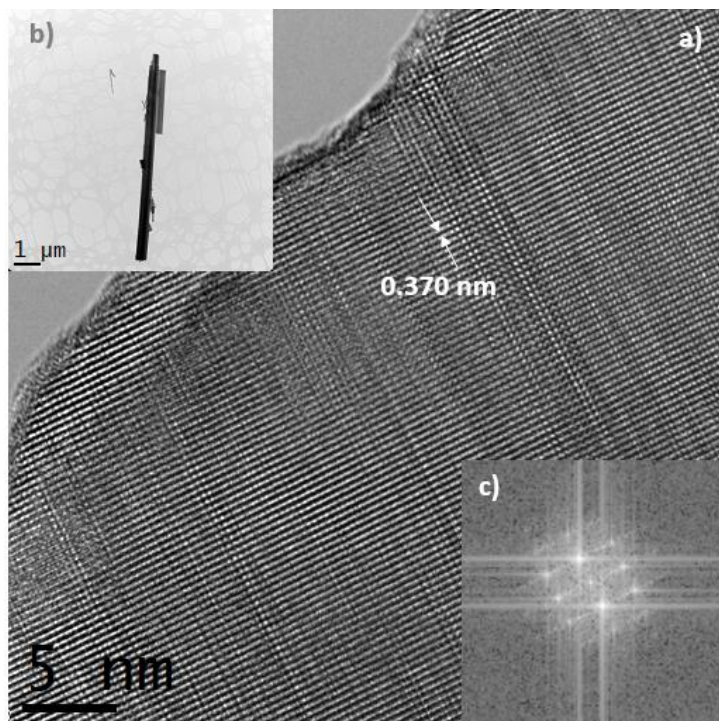


Figura 33. Conjunto de imágenes de HR-TEM, a) imagen de HR-TEM a escala de 5 nm, b) imagen de baja resolución de un solo nanowire, la escala es 1 μm y c) transformada de Fourier, imagen de alta resolución.

De la misma forma que en caso anterior, las imágenes de HRTEM etiquetadas con los incisos a) y b) muestran que el nanowire de WO_3 es cristalino y sólido con altos valores en relación de aspecto, que de acuerdo con estos resultados van de 12 a 600 que los hace ideales para su aplicación en el sensado de gases. Finalmente, el inciso c) muestra la transformada de Fourier de la imagen en alta resolución para calcular la distancia interplanar mediante el programa GATAN, obteniendo un valor de 0.37 nm perteneciente a los planos cristalinos en la dirección (2 0 0) del WO_3 en base al código de referencia para HR-TEM de No. JD01-071-0131.

4.3 Fabricación del sensor conductimétrico

El proceso de fabricación del sensor conductimétrico se puede resumir de la siguiente manera; inicialmente los nanowires fueron sintetizados por la técnica CSVT sobre sustratos de α -cuarzo, después fueron re-oxidados empleando las condiciones experimentales discutidas anteriormente (sección 3.5), finalmente, sobre la capa nanoestructurada de WO_3 se depositó los electrodos interdigitados de oro mediante evaporación térmica.

El área del dispositivo se determinó que debía ser aproximado de 1 cm^2 , en la figura 34 se muestran un conjunto de imágenes de SEM dividido en incisos. Iniciando con el a) imagen de SEM en la región de la frontera del contacto de oro y los nanoalambres de WO_3 , Sin embargo, el espesor de la capa tiende a disminuir a medida que los vapores de oro se introducen a mayor profundidad de la capa porosa de la nanoestructura. En el b) imagen de SEM de la región electrodo-nanoalambres de WO_3 , en la que se pudo observar que los nanoalambres se recubren conformalmente con el oro. En la figura se observar que el depósito de oro no es continuo sobre la capa de nanoalambres, lo que indica que durante la formación del electrodo todo el vapor prácticamente se difunde en el volumen de la capa nanoestructurada.

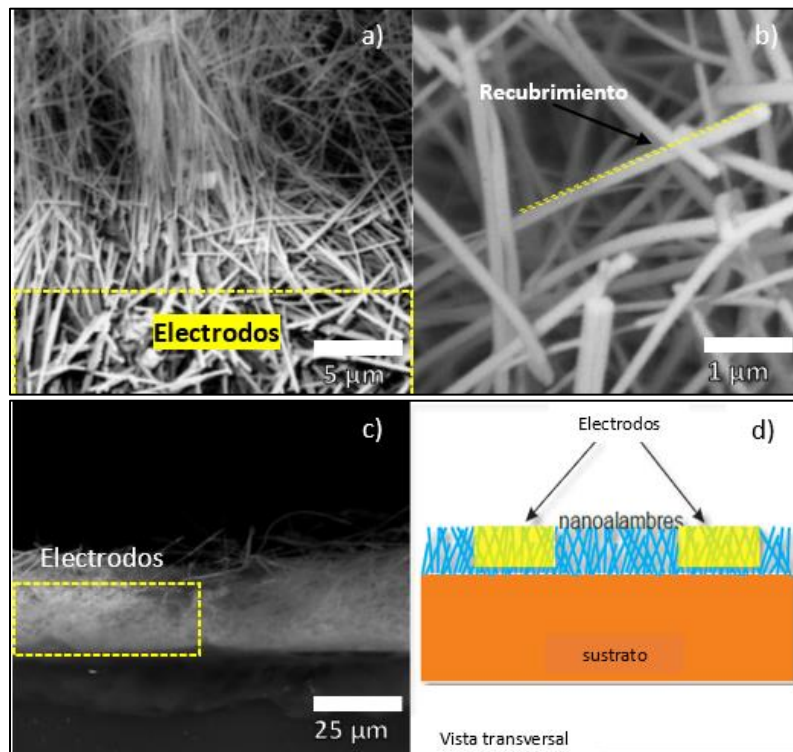


Figura 34. Conjunto de imágenes de SEM del depósito de electrodos de oro a) vista superior, b) recubrimiento de oro, c) vista transversal y d) representación del sensor finalizado.

En el c) imagen muestra la vista de la sección transversal del dispositivo, en la que se muestra claramente las regiones que componen su estructura que corresponden, al electrodo (región más clara en la imagen de SEM) y la capa activa. Es muy evidente la difusión en el oro en el dispositivo, lo cual es un resultado importante porque garantiza una mayor colección de portadores y, por ende, la variación de la resistencia durante el proceso de sensado. Finalmente, en el d) se muestra un esquema que resume la estructura del sensor conductimétrico.

4.4 Mediciones de la conductancia transitoria del sensor a base de nanoalambres de WO_3

En la figura 35 se muestra los resultados de las mediciones de la conductancia transitoria del sensor a base de nanoalambre de WO_3 con electrodos de oro, estas mediciones se obtuvieron en función de los tiempos de respuesta y recuperación a diferentes concentraciones de hidrógeno (C_{H_2}) y a diferentes temperaturas de operación (T_{oper}), en los intervalos de 95 a 1495 ppm y 150 a 400 °C, respectivamente.

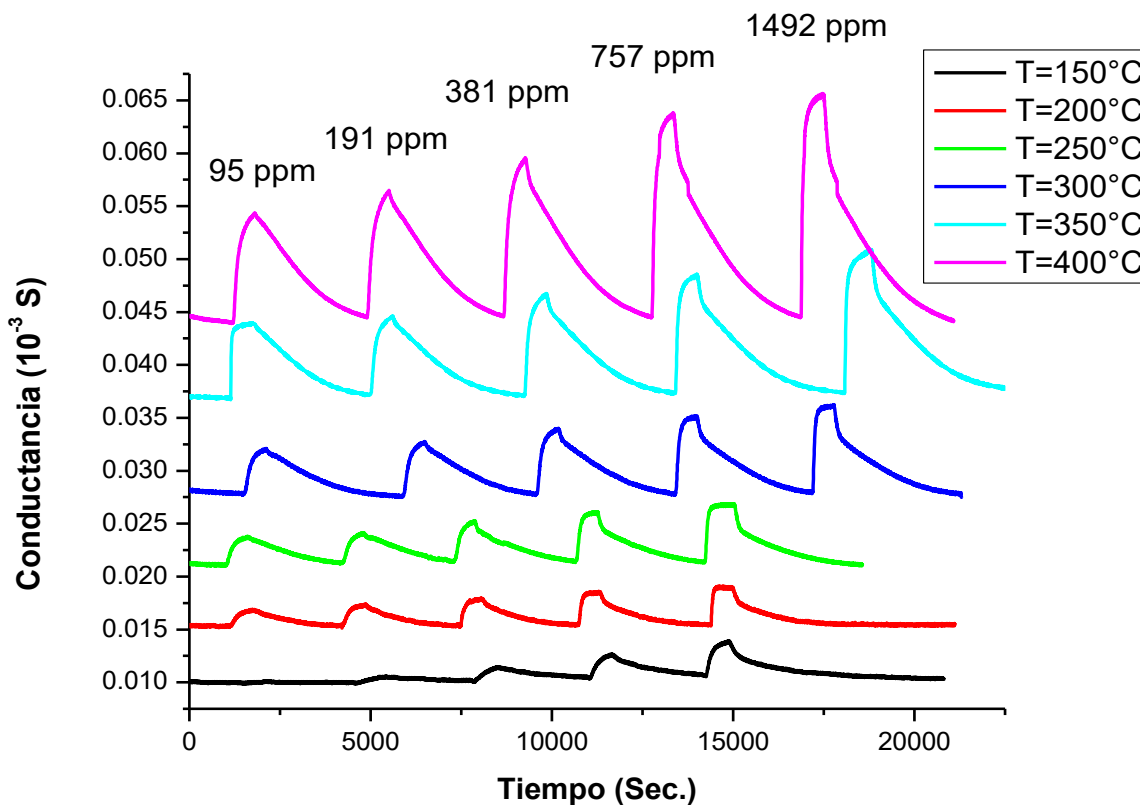


Figura 35. Conductancia transitoria del sensor de nanoalambres de WO_3 a diferentes T_{oper} y C_{H_2} .

Se observa que la conductancia del sensor responde a los cambios de temperatura y la concentración de hidrógeno, lo anterior ocurrió debido a que al exponer los nanoalambres de WO_3 a un gas reductor como lo es el hidrógeno, ocasionó que la conductancia del sensor aumente de forma proporcional al incremento de la concentración de hidrógeno. En la figura 35 se comprendió que las T_{oper} mayores a 250 °C y la conductancia muestra un cambio notable en su respuesta, es decir a medida que se incrementa la T_{oper} disminuyen los tiempos de respuesta y se incrementan los de recuperación, lo que permite suponer que los mecanismos químicos que ocurren durante la respuesta y la recuperación del sensor son diferentes. Y para poder entender el comportamiento en los mecanismos de reacción que ocurren durante el proceso de sentido, se optó por modelar la

conductancia transitoria del sensor empleando el modelo de Langmuir explicado en la sección 2.5. Pero se debe mencionar que en la primera fase se realizó el ajuste de los datos experimentales con las Ec. (19) y (22) que representan la respuesta y recuperación respectivamente, los resultados que se obtuvieron muestran que los ajustes en el caso de la respuesta presentan un factor de correlación (R^2) mayor que 0.99 en otras palabras, mientras el valor del R^2 sea más cercano a 1 reproduce los datos experimentales de manera aceptable.

$$G(t)_{\text{res}} = G_0 + G_1 \left[1 + \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{res}}}\right) \right] \quad (23)$$

$$G(t)_{\text{rec}} = G_0 + G_1 \left[\exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{rec}}}\right) \right] \quad (26)$$

En cambio, para el caso del tiempo de recuperación el uso de una sola exponencial parece no ser aceptable, ya que su factor de correlación tiende a estar por debajo de 0.79. Esta situación nos obligó a ajustar la formula con 2 constantes de tiempo, para el caso de la recuperación del sensor, es decir las expresiones mencionadas anteriormente se reformularon obteniéndose las (37) y (38):

$$G(t)_{\text{res}} = G_0 + G_1 \left[1 + \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{res1}}}\right) \right] + G_2 \left[1 + \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{res2}}}\right) \right] \quad (37)$$

$$G(t)_{\text{rec}} = G_0 + G_1 \left[\exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{rec1}}}\right) \right] + G_2 \left[\exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{rec2}}}\right) \right] \quad (38)$$

Ahora que se tienen 2 constantes de tiempo donde τ_{res1} es la constante de tiempo que representa la respuesta rápida y τ_{res2} representa los componentes lentos, de la misma manera para τ_{rec1} y τ_{rec2} corresponden a las constantes de tiempo de recuperación. De igual manera G_0 , G_1 , G_2 son las contribuciones a la conductancia transitoria en condiciones estacionarias estables en un entorno de aire extra seco.

En la figura 37 se muestran los 5 ajustes que se realizaron a las C_{H_2} más altas de 1492 ppm. Debemos hacer notar que para el caso de las respuestas que se encuentran en el intervalo de las temperaturas de operación de 150 a 300°C se ajustaron de mejor manera empleando solo una constante de tiempo. Pero para el caso de las temperaturas por encima de 300 °C fue necesario considerar dos constantes de tiempo para obtener un factor de correlación por encima de 0.99.

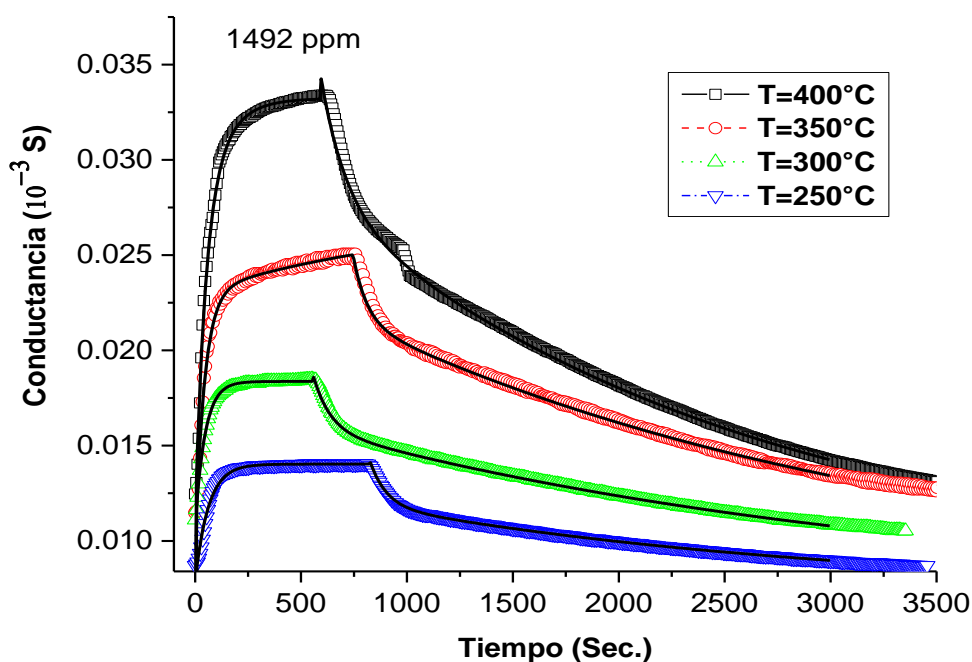


Figura 36. Ajuste de la conductancia transitoria para la respuesta y recuperación del sensor de WO_3 , para la C_{H_2} a 1492 ppm a diferentes T_{oper} .

Se obtuvo información correspondiente a el mecanismo de detección con solo ajustar las curvas del modelo de Langmuir, por el cual podemos considerar dos sitios energéticamente diferentes los cuales son asociados a 2 regiones en la superficie de los nanoalambres, con relación de acuerdo con la porosidad en la superficie de los nanoalambres. Siendo los de tamaño macroporoso los que definieron como los tiempos rápidos (τ_1), en cambio las que representan procesos superficiales serían las regiones mesoporosas que se definieron por los tiempos lentos (τ_2), las cuales representa procesos de difusión volumétrica. Finalmente, los valores obtenidos por los ajustes al modelo de Langmuir se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. Parámetros ajustados para los tiempos de respuesta y recuperación en función de la concentración de H_2 en el rango de temperatura de operación de 150 a 400 °C.

Temperatura	Concentración H_2 (ppm)	Tiempo de respuesta		Tiempo de recuperación	
		τ_1 (seg.)	τ_2 (seg.)	τ_1 (seg.)	τ_2 (seg.)
150 °C	95	662.26	-	-	-
	191	600.01	-	-	1952
	387	519.87	-	7.38	1367
	757	232.71	-	91.31	1351
	1492	146.27	-	135.0	1447

200 °C	95	230.87	-	-	1068
	191	168.69	-	29.67	1145.30
	381	97.96	-	62.83	1161.96
	757	71.21	-	85.69	1354.7
	1492	44.10	-	90.04	1375.65
250 °C	95	164.88	-	-	2209
	191	169.40	-	35.42	2246
	381	136.54	-	54.74	2253
	757	84.71	-	76.19	2306.35
	1492	62.62	-	77.15	2220.51
300 °C	95	147.51	-	-	2095
	191	143.65	-	15.76	2526.20
	381	112.52	-	48.996	2484.97
	757	73.78	-	64.3	2732.29
	1492	46.92	-	78.94	2846.212
350 °C	95	99.71	314.85	-	2367
	191	102.61	301.14	13.524	2470.32
	381	76.93	324.26	39.67	2674.61
	757	47.44	293.62	54.72	2812.16
	1492	41.09	297.33	65.17	2648.88
400 °C	95	84.02	498.40	-	2596
	191	94.41	475.90	18.81	2661.02
	381	72.57	392.01	40.63	2675.74
	757	74.5	217.70	100.98	2116.63
	1492	53.26	397.69	118.07	2039.53

4.4.1 Análisis de la dependencia del tiempo de respuesta y recuperación en función de las temperaturas de operación

En la figura 37 se muestran los resultados obtenidos del ajuste al modelo de Langmuir en función a la temperatura de operación del sensor y teniendo como parámetro la concentración de hidrógeno. Se interpretaron los resultados ajustando a las 2 constantes de tiempo de respuesta rápida (τ_{res1}) y lenta (τ_{res2}) que se representan en la figura 37 inciso a) y b) respectivamente. Como se presenta en la gráfica del inciso a) se muestra el τ_{res1} con todas las condiciones de concentración y temperatura. Los resultados en función de la temperatura de operación el τ_{res1} tiende a disminuir de manera muy abrupta en todas las concentraciones de hidrogeno que van de 150 a 400 °C. Este resultado es esperado dado que los procesos que ocurren en la superficie de los nanoalambres lo que indica que procesos son térmicamente activados.

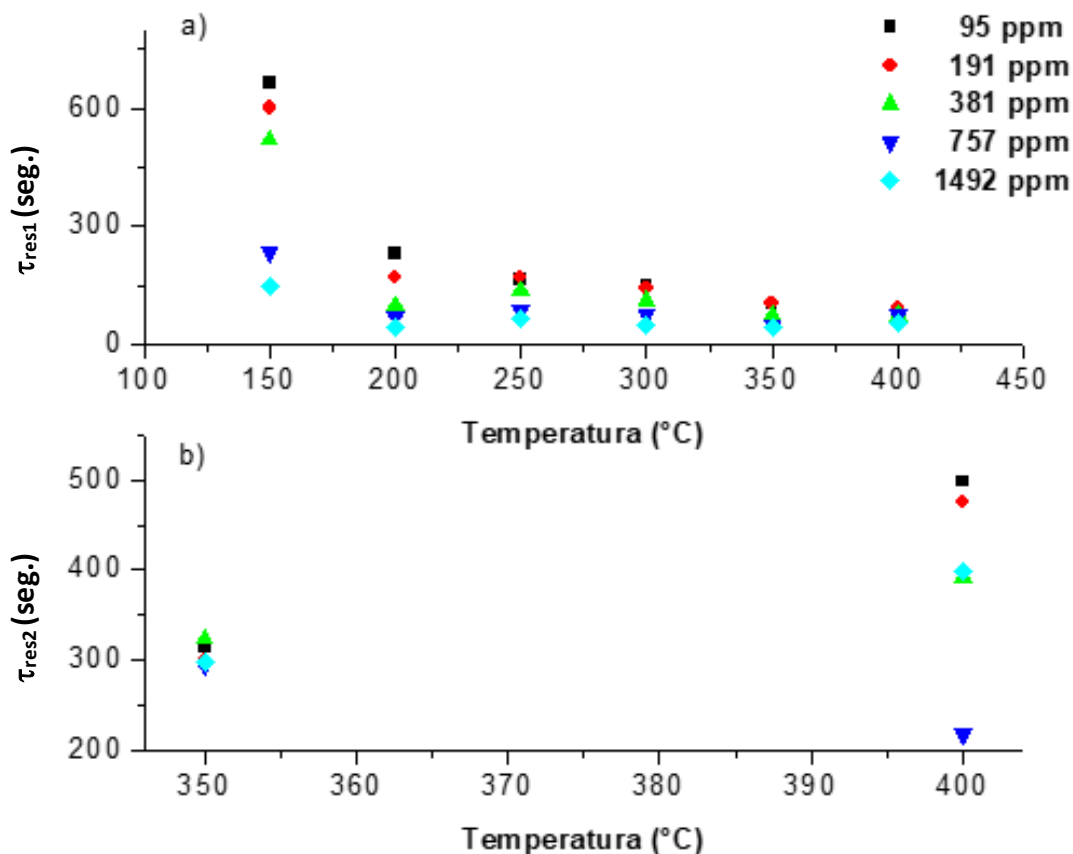


Figura 37. Constantes de tiempo para la respuesta vs. T_{oper} del sensor de WO_3 , a) tiempo de respuesta rápida, b) tiempo de respuesta lenta.

En cambio, para el inciso b) se muestran los resultados de los ajustes para las constantes de τ_{res2} , pero únicamente a 2 T_{oper} que son 350 y 400 °C. Esto es debido a que solamente se consideran las temperaturas de operación por arriba de 300 °C, ya que solo ellas obtuvieron factores de correlación (R^2) por encima de 0.99 empleando solamente una constante de tiempo. Los resultados revelan que el τ_{res2} para las C_{H_2} se encuentra alrededor de 300 segundos. En contraparte a 400 °C se presenta una mayor dispersión de los τ_{res2} con respecto a la C_{H_2} , que va desde 500 hasta 200 segundos, este resultado puede ser un indicativo de que mientras mayor sea la temperatura de operación, la interacción del hidrogeno con la superficie de los nanoalambres da lugar a condiciones no estacionarias, es decir que es más difícil que la razón de adsorción sea igual a la desorción de las moléculas participantes en el proceso de adsorción.

Para la figura 38 se presenta que la constante de τ_{rec1} a diferentes C_{H_2} que tiene la tendencia de disminuir a medida que se incrementa la T_{oper} , excepto a las temperaturas de 150 y 400 °C, en donde se puede apreciar una dispersión mayor de los datos en las concentraciones de los tiempos de recuperación rápidas en comparación a los valores restantes en el intervalo de temperaturas de 200 a 350 °C. La falta de la línea de la C_{H_2} a 95

ppm se debe a que la temperatura de operación de 150 °C dio valores muy pequeños que eran comparables con las fluctuaciones de la resistencia establecida (línea base). Para el caso de la temperatura de 400 °C se puede observar que a medida que aumenta la C_{H_2} , los tiempos de recuperación rápida se incrementan. Este resultado puede ser esperado dado que a mayor concentración y temperatura se promueve una mayor concentración de iones de hidrógeno que alcanzan la superficie de los nanoalambres de WO_3 . Lo que promueve una mayor longitud de difusión de estas especies en la capa activa, lo que provoca que durante el proceso de recuperación deshidrogenación (abandono de las moléculas de hidrógeno de los nanoalambres) lo que hace que consuman más tiempo para abandonar la superficie.

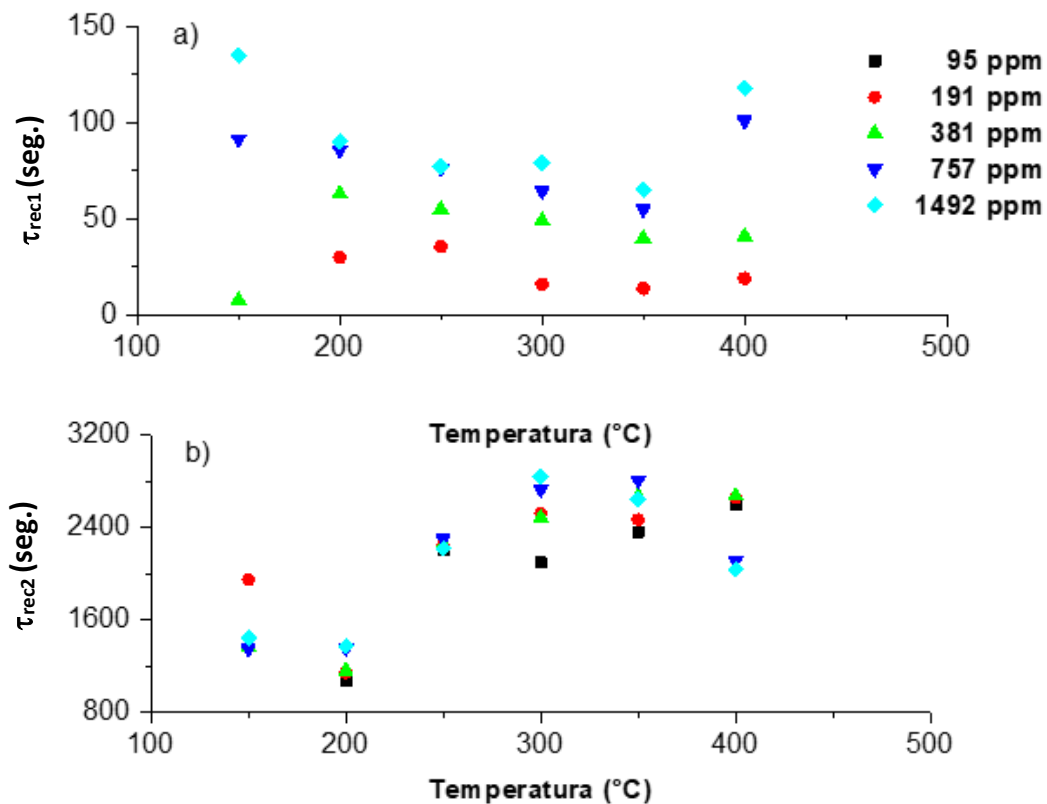


Figura 38. Constantes de tiempo para la recuperación vs. T_{oper} del sensor de WO_3 , a) tiempo de recuperación rápida, b) tiempo de recuperación lenta.

Finalmente, en el inciso b) se presenta la constante de τ_{rec2} en la que se pudo observar que no hay una tendencia clara entre la C_{H_2} y la T_{oper} . Sin embargo, las C_{H_2} a temperaturas por encima de 200 °C se observó un comportamiento similar a los tiempos rápidos, es decir en el intervalo de 200 a 300 °C el τ_{rec2} se incrementa por la temperatura, pero por encima de este intervalo el tiempo tiende a establecerse alrededor de 2400 segundos. Este comportamiento se puede explicar por la consistencia con los resultados previos de SEM donde se mostró que los diámetros de los nanoalambres se encuentran en

un intervalo de 100 a 500 nanómetros, implicando que el proceso de deshidrogenación será más lento para los nanoalambres de mayor tamaño.

4.4.1.2 Obtención de la energía de activación de los nanoalambres de WO₃

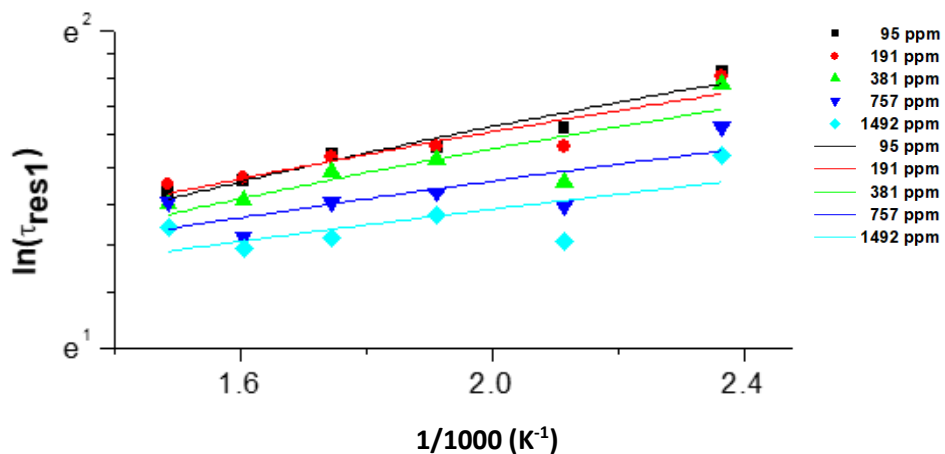
La fórmula de Arrhenius se usó para el ajuste de las constantes de τ_{res1} y τ_{rec1} , a partir de la expresión (27) de la sección 2.7 con la que calculó la dependencia de la temperatura con las velocidades de reacción. Por lo tanto, los valores ajustados para las constantes de τ_{res1} y τ_{rec1} debe seguir la siguiente dependencia de la temperatura:

$$\tau_1 = A \exp\left(\frac{E_{A,D}}{kT}\right) \quad (27)$$

Pero antes se ajustó la ecuación de Arrhenius para relacionar la con la energía de activación, en algunos casos se usa una versión modificada de la ecuación de Arrhenius (desarrollo sección 2.7) que toma la forma (30) de una ecuación lineal:

$$\ln \tau = \left(-\frac{E_{A,D}}{k}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (30)$$

Teniendo en cuenta los resultados de la tabla 8 podemos considerar que los componentes rápidos están vinculados con procesos superficiales, entonces la respuesta del sensor hacia el gas reductor en el ambiente de hidrógeno estaría controlada por el proceso de adsorción/desorción de las especies de oxígeno con el gas de hidrógeno. En ambos casos se observó que las energías de activación dependen de la concentración de hidrógeno, es decir a medida que aumenta la concentración de hidrógeno disminuye la energía de activación como se muestra en la figura 39, esta situación significa que la molécula de hidrógeno se disociará en la superficie y cada átomo de hidrógeno contribuirá con una carga libre a la capa activa de nanoalambres de WO₃.



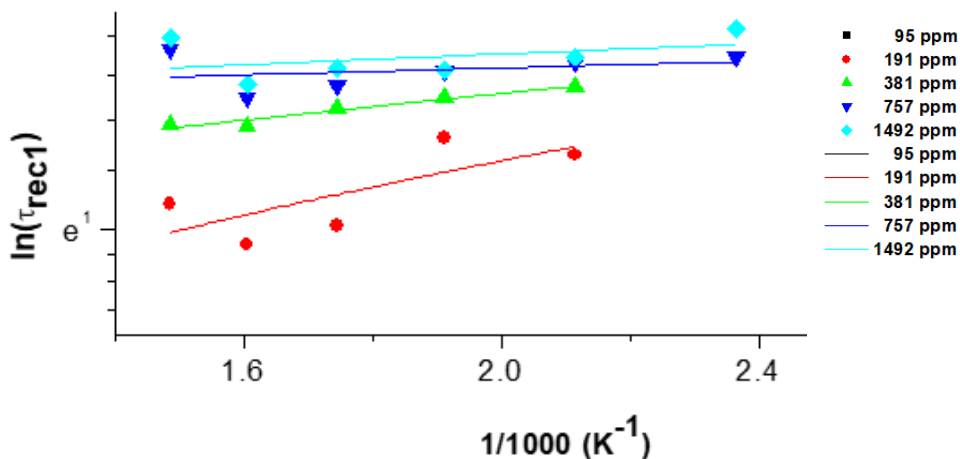


Figura 39. Ajuste de Arrhenius para calcular la energía de activación en función de las concentraciones de H₂.

Los bajos valores de las energías de activación indican que se incrementó el número de electrones inyectados a la banda de conducción de los nanoalambres de WO₃ dando como resultado que las reacciones químicas que involucran los τ_{res1} y τ_{rec1} sean más rápidas. Las energías de activación obtenidas se resumen en la tabla 9.

Tabla 9. Energías de activación extraídas de la conductancia del sensor para el proceso rápido en función de la concentración de H₂.

Concentración de hidrogeno (ppm)	Energía de activación en eV	
	τ_{res1}	τ_{rec1}
95	0.37578	--
191	0.32044	0.21218
381	0.31924	0.13215
757	0.21656	0.03798
1492	0.17551	0.06124

4.4.2 Análisis de la dependencia del tiempo de respuesta y recuperación en función de la concentración de H₂

En la figura 40, se muestran las constantes de tiempo rápida (τ_{res1}) y lenta (τ_{res2}) para la respuesta del sensor en función de la concentración de hidrógeno (C_{H2}) en el rango de 91 a 1492 ppm a diferentes temperaturas de operación (T_{oper}).

Los resultados mostrados en el inciso a) que para todas las T_{oper} la dependencia del tiempo de respuesta de la componente rápida va disminuyendo gradualmente a medida se incrementa la concentración de hidrógeno. Y que los tiempos más lentos corresponden a la temperatura de operación de 150 °C, lo cual es consistente como se ha mencionado anteriormente que para acelerar las reacciones en la superficie de los nanoalambres se requiere incrementar la temperatura de operación. Por otro lado, vimos que cuando se incrementa la temperatura de operación por arriba de 200 °C, el τ_{res1} que se encuentra en

el rango 200 a 50 segundos, mostrando que la dispersión de los datos es menor para las más altas concentración de hidrógeno.

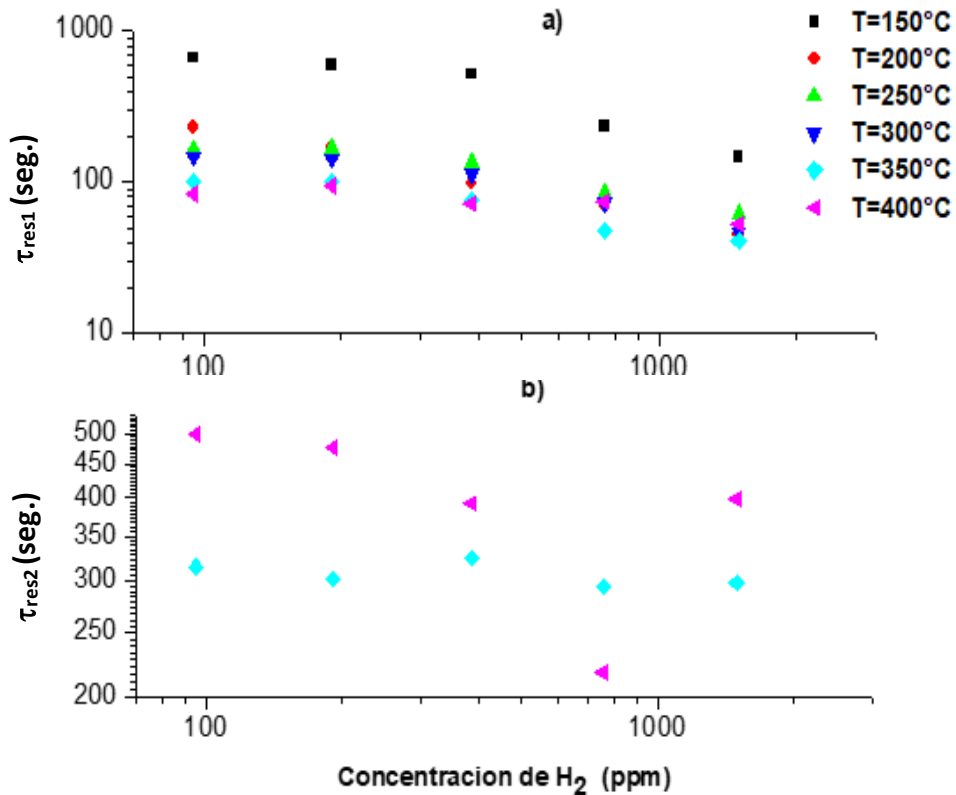


Figura 40. Constantes de tiempo para la respuesta del sensor de WO_3 vs. la C_{H_2} a diferentes T_{oper} , a) tiempo de respuesta rápida, b) tiempo de respuesta lenta.

En cambio, en el inciso b) los resultados registraron que solamente se midieron las constantes de τ_{res2} a $2 T_{oper}$, empezando por la línea de $400\text{ }^\circ\text{C}$ (símbolo triangular color magenta) y $350\text{ }^\circ\text{C}$ (símbolo romboédrico color agua marina). Para la más alta temperatura se puede observar de forma general que el τ_{res2} presenta una ligera disminución a medida que se incrementa C_{H_2} , pasando de 500 a 400 segundos exceptuando la concentración 757 ppm. Esta situación se puede asociar al hecho de que a temperaturas altas los procesos de difusión comienzan a tener más peso en este proceso. Finalmente, para el caso $350\text{ }^\circ\text{C}$ se observó que el τ_{res2} , prácticamente es independiente de la C_{H_2} y que el tiempo característico se encuentra en un promedio de 300 segundos.

La figura 41 muestra la dependencia de los τ_{rec} tanto rápida como lenta en función de la C_{H_2} en el rango de 91 a 1492 ppm, teniendo como parámetro las T_{oper} . Para el inciso a) los resultados mostraron un comportamiento creciente en los τ_{rec1} , además que la dispersión en el tiempo no parece crecer mientras se incrementó la C_{H_2} , solo el tiempo de recuperación se ve afectado por ello. Este comportamiento se atribuye al hecho de que al aumentar la concentración de hidrógeno la superficie de los nanoalambres de WO_3

interactúen con los iones de hidrógeno haciendo que se difunda en capas más profundas de los nanoalambres dando como resultado que se requirieron tiempos prolongados para regresar a su estado inicial.

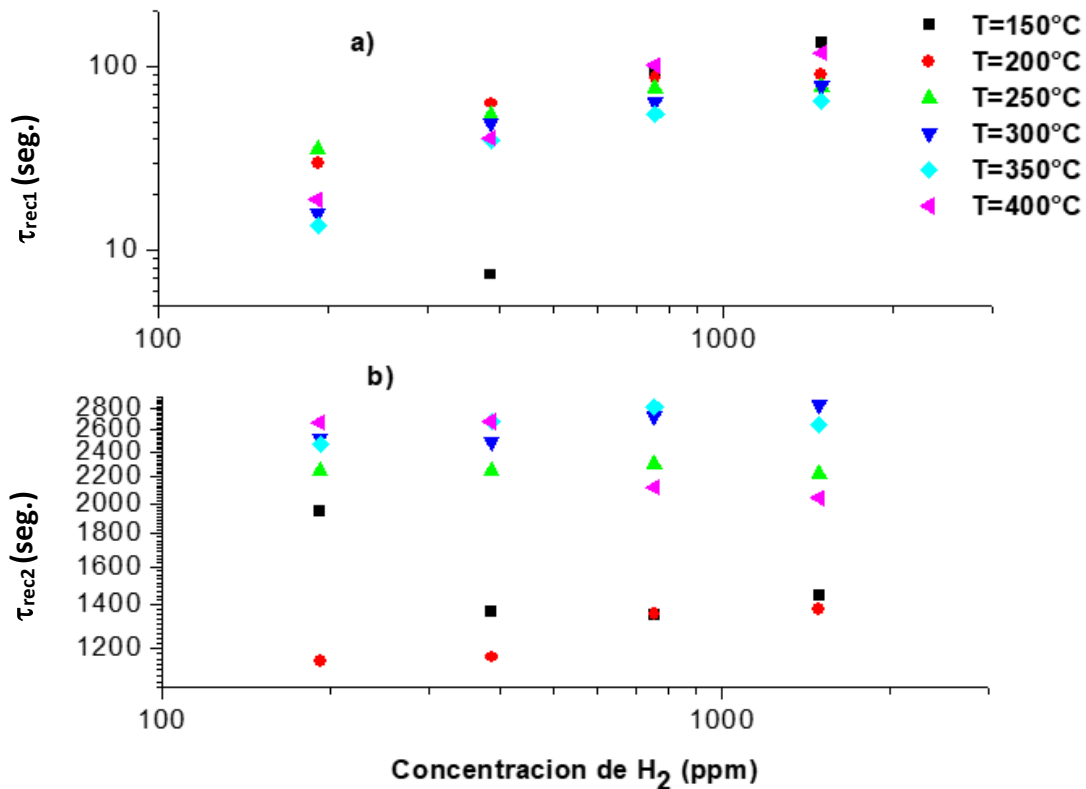


Figura 41. Constantes de tiempo de recuperación del sensor de WO₃ vs. la C_{H2} a diferentes T_{oper}, a) tiempo de recuperación rápida, b) tiempo de recuperación lenta.

En cambio, los comportamientos del inciso b) mostraron que los τ_{rec2} tiene una dispersión muy grande, algunos de ellos compartieron incrementos o disminuciones en sus tiempos de recuperación, pero el comportamiento parece ser independiente en cada una de las temperaturas de operación. El comportamiento de los τ_{rec2} que presentaron las T_{oper} en 200, 300 y 350 °C tuvieron un leve incremento, en 250 °C permanecieron sin cambios notorios en su tiempo de recuperación. Finalmente, en las temperaturas de 150 y 400 °C decae el tiempo de recuperación, aunque en 150 °C se tuvo el mayor cambio que fue casi de 2000 a 1400 segundos mientras que en el otro decae de 2600 a 2100 segundos.

4.4.3 Sensibilidad del sensor en función de las C_{H_2} y T_{oper} .

La sensibilidad del sensor fue calculada por medio de la expresión (5) del capítulo 2.4.2. En la figura 42 se muestran los resultados obtenidos y se presentan como una gráfica logarítmica usando como variable independiente la concentración de H_2 para cada T_{oper} .

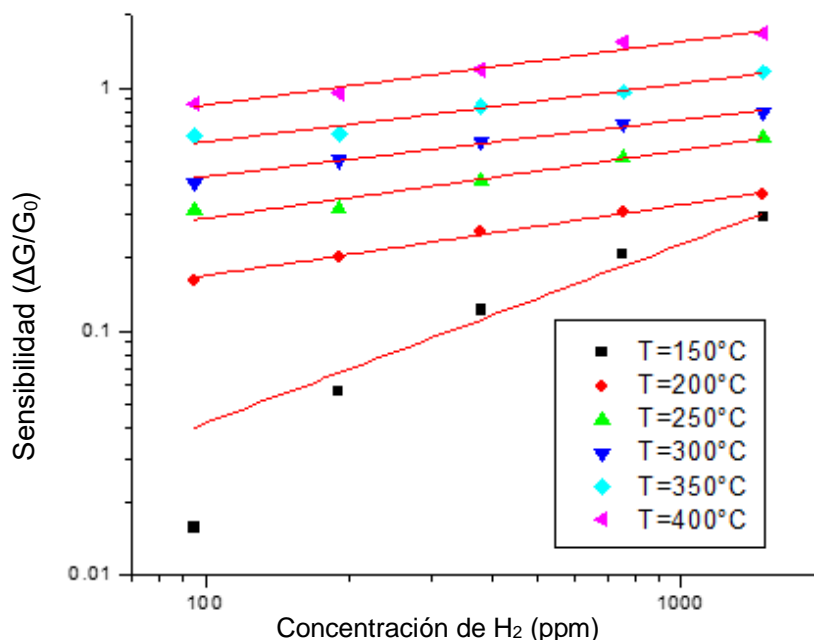


Figura 42. Sensibilidad vs. concentración de H_2 .

Los datos obtenidos muestran claramente que los valores de la sensibilidad del sensor dependen directamente tanto del incremento de la C_{H_2} como de la T_{oper} . Se puede concluir de la gráfica que, a temperaturas de operación por encima de $200^\circ C$, la sensibilidad depende linealmente de la concentración de H_2 , salvo a la temperatura de operación de $150^\circ C$, en donde se obtiene una tendencia no lineal principalmente a la más baja concentración de H_2 . Sin embargo, esto último nos muestra que aún a bajas concentraciones y temperaturas, la sensibilidad tiene un cambio significativo sin la necesidad de dopar o funcionalizar la capa activa, haciendo factible su operación en ambientes altamente inflamables. Por otra parte, la dependencia lineal mostrada en la figura 42 es un claro indicativo de que la sensibilidad vs H_2 sigue la ley de potencia.⁷⁸ En consecuencia, los datos experimentales se ajustaron a la ecuación (31) dada en la sección 2.7 (línea roja), estableciendo como parámetros libres a A_G y β para todas las condiciones de temperatura y concentración de H_2 , encontrando que los valores se situaron en los intervalos de 0.001443 a 0.25655 y de 0.73374 a 0.26005, respectivamente.

De acuerdo con lo reportado por otros autores, el valor de β para gases reductores sitiados en el intervalo de 0.5 a 1 se debe principalmente a que la adsorción es superficial, en cambio, si el valor es próximo a 0.5 o menor los procesos son más de carácter difusivo en el material activo. Es evidente que a partir de estos valores de β obtenidos en este

trabajo, se puede deducir que los procesos ocurridos en sensado de H₂ sobre la capa nanoestructurada a base de nanoalambres de WO₃ son una combinación de procesos de adsorción superficial y difusivo.¹⁰¹

En la figura 43 se presenta la gráfica de la sensibilidad en función de la temperatura, pero esta vez teniendo como parámetro a la concentración de H₂. Los resultados muestran que los valores mayores de la sensibilidad se obtienen a mayor temperatura de operación y a altas concentraciones. Es importante mencionar que, para todas las condiciones experimentales se observó un incremento progresivo de la sensibilidad en función de la temperatura sin indicios de saturación o disminución de sus valores, como es usualmente es reportado en la literatura concerniente a los sensores basados en óxidos metálicos.

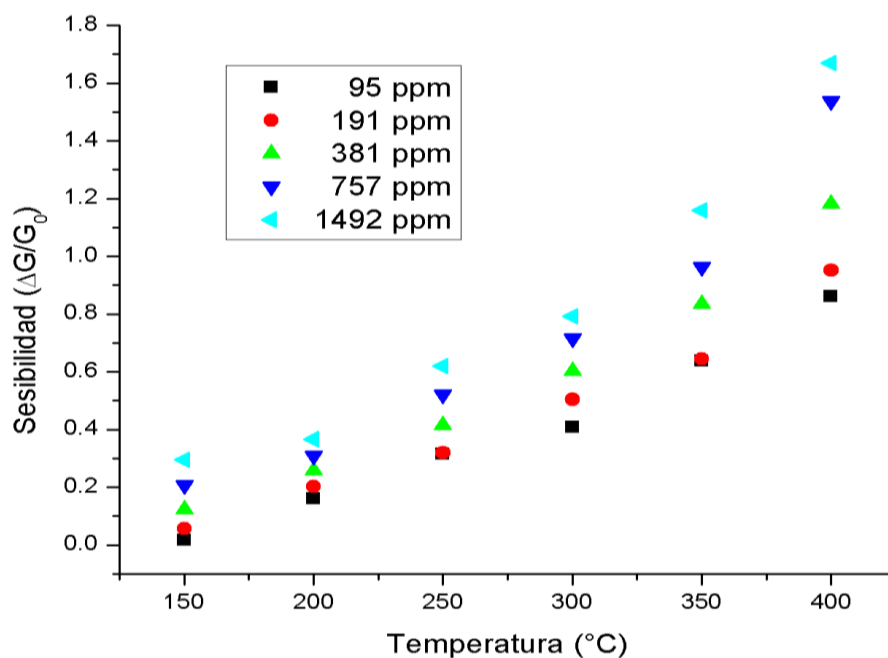
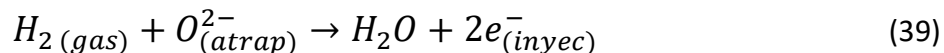


Figura 43. Sensibilidad vs. temperatura de operación.

Este comportamiento atípico en la sensibilidad esto puede deberse al entrar en contacto con los iones de hidrógeno y las especies de oxígeno adsorbida en la superficie de la capa activa, la cual reacciona a partir de las temperaturas de 150 °C, el hidrógeno forma vapor de agua liberando electrones hacia la capa de WO₃ como se propone en el siguiente modelo.¹⁰²

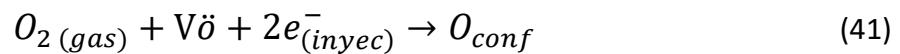


Además, el H₂ al interactúa con la capa activa del WO₃ a través de un proceso masivo (difusivo) que involucra a los átomos de oxígeno unidos a los de W de la capa activa, arrancándolos y reduciendo de la capa. Esta interacción puede conducir a que los tiempos de respuesta lentos en la fase de respuesta produzcan una molécula de agua dejando una vacante de oxígeno (V_ö), de la siguiente manera.¹⁰²



Durante la fase de respuesta, tanto los tiempos de respuesta lentos como rápidos producen una disminución de resistencia según datos experimentales.

Un escenario diferente ocurre en la fase de recuperación, donde la interacción que tienen mayor probabilidad de ocurrir es entre el O₂ presente en el aire sintético seco y la superficie del WO₃. El tiempo de recuperación rápida puede surgir de la interacción con el oxígeno adsorbido en las superficies del WO₃, dependiendo de la temperatura de operación. En cambio, el tiempo de recuperación lenta se puede describir como la interacción entre el O₂ y las vacantes de oxígeno, lo que lleva a una recombinación por defectos como se muestra a continuación.¹⁰²



Los procesos que ocurren en la fase de recuperación permiten que aumente la resistencia del WO₃, según datos experimentales. En la figura 44 se muestra una representación esquemática del modelo propuesto para las fases de respuesta y recuperación (área denotada por los colores rosa y amarillo, respectivamente), donde la distinción entre el proceso superficial o difusivo.

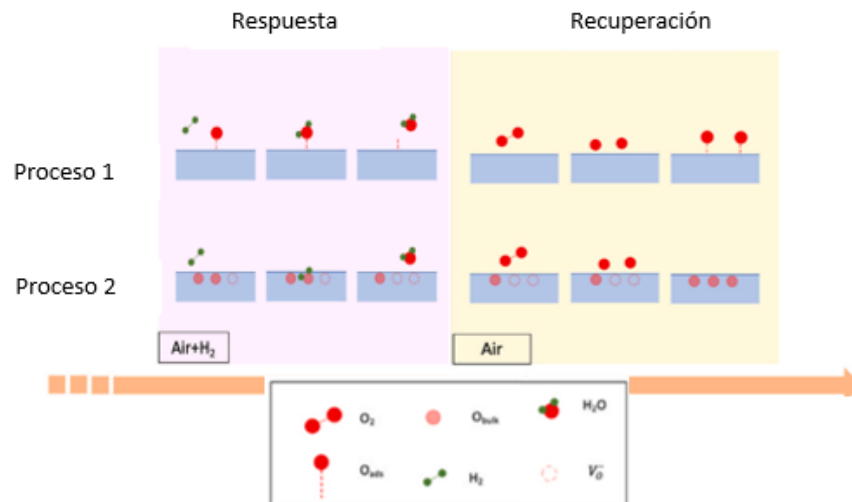


Figura 44. Modelo de los procesos superficiales y los procesos difusivos involucrados durante las fases de respuesta y de recuperación.¹⁰²

El H₂ interactúa con el oxígeno adsorbido para el caso de proceso 1 o el oxígeno confinado para el proceso 2, esta interacción produce moléculas de agua durante la fase de respuesta, mientras tanto en la fase de recuperación las especies de oxígeno que llegan a la superficie de la capa o se introduce dentro en la misma ocupando las vacantes de oxígeno que se generaron durante la fase de respuesta, restaurar la condición inicial de la capa de WO₃.

Capítulo 5.- Conclusiones

5.1 Conclusiones

En resumen, se ha demostrado que la técnica CSVT es simple y novedosa para la obtención de capas a base de nanoalambres de WO_3 de manera localizada y reproducible.

La síntesis de los nanoalambres de WO_3 se sintetizó satisfactoriamente mediante dos pasos simples; inicialmente mediante la obtención de nanoalambres por CSVT con estequiometría $WO_{2.72}$ y postratamiento térmico en aire a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 horas sin la afectación de sus características físicas.

Se fabricó y se caracterizó en sensor usando como capa activa los nanoalambres de WO_3 y empleando gas de hidrógeno como analito, los resultados mostraron alta sensibilidad en el rango de temperaturas de operación $150\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por medio de los análisis de la conductancia transitoria del sensor se identificaron que los tiempos de respuesta y recuperación están asociados a procesos volumétricos y superficiales. En el último caso, se descubrió que la respuesta del sensor en un entorno de gas reductor está controlada por la adsorción/desorción del oxígeno iónico sorbido y sigue el modelo de Langmuir y que la energía de activación depende de la concentración de hidrógeno.

Finalmente, se encontró que las constantes de tiempo para los procesos volumétricos dependen marcadamente de la temperatura de operación, pero son prácticamente independientes de la concentración de hidrógeno, lo que indica que el proceso de recuperación largos es consecuencia de las características físicas de los nanoalambres y de varios procesos que involucran la difusión de los iones de hidrógeno hacia la superficie del material en presencia de aire.

Bibliografía

Capítulo 1

1. Escalona, Luís; Manganiello, Lisbeth; López-Fonseca, Martha; Vega, Cristóbal Los sensores químicos y su utilidad en el control de gases contaminantes Revista INGENIERÍA UC, vol. 19, núm. 1, enero-abril, 2012, pp. 74-88 Universidad de Carabobo Valencia, Venezuela.
2. Ho, C; Itamura, M; Kelley, M y Hughes, R. (2001). Review of Chemical Sensors for In-Situ Monitoring of Volatile Contaminants. Sandia National Laboratories. California E.E.U.U.
3. Q. A. Drmosh, Y. Ahmed, A. Wajih, R. Al-rammah, M. Qamar, and Z. H. Yamani, Appl. Surf. Sci., 517, 1 (2020).
4. World Meteorological Organization (WMO) 2022., Home - Media - Press Releases - Greenhouse Gas Bulletin: Another Year Another Record, Published: 25 October 2021, Press Release Number: 25102021
5. Tsutsumi, Y., K. Mori, T. Hirahara, M. Ikegami and T.J. Technical Report of Global Analysis Method for Major Greenhouse Gases by the World Data Center for Greenhouse Gases (WMO/TD-No. 1473). GAW Report No. 184. World Meteorological Organization (2020), Geneva, https://library.wmo.int/index.php?lvl=notice_display&id=12631.
6. S. Y. Park, Y. Kim, T. Kim, T. H. Eom, S. Y. Kim, and H. W. Jang, InfoMat, 1, 289 (2019).
7. Pakkattil, M. Mushin, S. John, A. Saseendran, A. P. Thomas, V. Deepa, and R. Varma, Atmospheric Pollution Research, 11, 2049 (2020).
8. Staerz, S. Somacescu, M. Epifani, T. Kida, U. Weimar, and N. Barsan, ACS Sens., 5, 1624 (2020).
9. H. Yuan, S. A. A. Aljneibi, J. Yuan, Y. Wang, H. Liu, J. Fang, C. Tang, X. Yan, H. Cai, Y. Gu, S. J. Pennycook, J. Tao, D. Zhao, Adv. Mater. 2019, 31, 1807161.
10. C. Zhao, H. Gong, G. Niu, F. Wang, Sens. Actuators, B 2020, 324, 128745.
11. Y. Ren, Y. Zou, Y. Liu, X. Zhou, J. Ma, D. Zhao, G. Wei, Y. Ai, S. Xi, Y. Deng, Nat. Mater. 2020, 19, 203.
12. J. Ma, H. Fan, X. Zheng, H. Wang, N. Zhao, M. Zhang, A. K. Yadav, W. Wang, W. Dong, S. Wang, J. Hazard. Mater. 2020, 387, 122017.
13. Q. Li, Z. Li, Q. Zhang, L. Zheng, W. Yan, X. Liang, L. Gu, C. Chen, D. Wang, Q. Peng, Y. Li, Nano Res. 2020, 14, 1435.
14. Z. Zhu, L. Zheng, S. Zheng, J. Chen, X. Xing, D. Feng, D. Yang, J. Mater. Chem. A 2019, 7, 10456.
15. Q. Hu, W. Zhang, X. Wang, Q. Wang, B. Huang, Y. Li, X. Hua, G. Liu, B. Li, J. Zhou, E. Xie, Z. Zhang, Sens. Actuators, B 2021, 326, 128993.
16. M. Wang, Z. Shen, X. Zhao, F. Duanmu, H. Yu, H. Ji, J. Hazard. Mater. 2019, 371, 352.
17. Huiwu Long, Wen Zeng & He Zhang. Synthesis of WO₃ and its gas sensing: a review Journal of Materials Science: Materials in Electronics volume 26, pages 4698–4707 (2015).
18. P. Li, C. Cao, Q. Shen, B. Bai, H. Jin, J. Yu, W. Chen, W. Song, Sens. Actuators, B 2021, 339, 129886.
19. H. Wang, Y. Li, C. Wang, Y. Li, J. Bai, Y. Liu, L. Zhou, F. Liu, K. Shimanoe, G. Lu, Sens. Actuators, B 2021, 339, 129888.
20. M. S. Choi, A. Mirzaei, H. G. Na, S. Kim, D. E. Kim, K. H. Lee, C. Jin, S.-W. Choi, Sens. Actuators, B 2021, 340, 129984.
21. X. Li, D. Jiang, Y. Fan, N. Zhang, C. Liu, S. Adimi, J. Zhou, S. Wen, S. Ruan, Inorg. Chem. Front. 2020, 7, 1704.
22. J.-S. Liu, B.-Y. Song, J. Huang, Z.-P. Deng, X.-F. Zhang, Y.-M. Xu, L.-H. Huo, S. Gao, J. Alloys Compd. 2021, 873, 159774.

23. W.-H. Zhang, S.-J. Ding, Q.-S. Zhang, H. Yi, Z.-X. Liu, M.-L. Shi, R.-F. Guan, L. Yue, *Rare Met.* 2021, 40, 1662.
24. A. Umar, H. Y. Ammar, R. Kumar, A. A. Ibrahim, M. S. Al-Assiri, *Sens. Actuators, B* 2020, 304, 127352.
25. H. T. T. Nguyen, T. H. Truong, T. D. Nguyen, V. T. Dang, T. V. Vu, S. T. Nguyen, X. P. Cu, T. T. O. Nguyen, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020, 31, 12783.
26. H. Liu, H. He, L. Chen, Q. Pan, G. Zhang, *J. Alloys Compd.* 2021, 868, 159180.
27. H. J. Park, S. Y. Hong, D. H. Chun, S. W. Kang, J. C. Park, D.-S. Lee, *Sens. Actuators, B* 2019, 287, 437.
28. T. Zhou, S. Cao, R. Zhang, T. Fei, T. Zhang, *Inorg. Chem. Front.* 2019, 6, 3177.
29. N. Sui, P. Zhang, T. Zhou, T. Zhang, *Sens. Actuators, B* 2021, 336, 129612
30. Tingting Zhou y Tong Zhangg. Review Recent Progress of Nanostructured Sensing Materials from 0D to 3D: Overview of Structure–Property–Application Relationship for Gas Sensors. College of Electronic Science and Engineering. DOI: 10.1002/smt.202100515
31. D. Mao, J. Wan, J. Wang, D. Wang, *Adv. Mater.* 2019, 31, 1802874.
32. Zhijie Li a, Hao Li a, Zhonglin Wu a, Mingkui Wang b, Jingting Luo c, Hamdi Torun d, PingAn Hu e, Chang Yang f, Marius Grundmann f, Xiaoteng Liu d and YongQing Fu *da ., Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature., DOI: 10.1039/C8MH01365A (Review Article) *Mater. Horiz.*, 2019, 6, 470-506.
33. Miriam Saraí Cruz Lea, Fabricación de películas delgadas de óxido de tungsteno por la técnica de HFCVD y su aplicación a sensado de CO₂, H₂ y NO₂. Instituto Politécnico Nacional UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA DE BIOTECNOLOGÍA. 2020
34. Carl Wagner* The Mechanism of the Decomposition of Nitrous Oxide on Zinc Oxide as Catalyst. *J. Chem. Phys.* 18, 69 (1950); <https://doi.org/10.1063/1.1747459>
35. Zhang, J. X. J.; Hoshino, K. Chapter 4 - Electrical Transducers: Electrochemical Sensors and Semiconductor Molecular Sensors. In *Molecular Sensors and Nanodevices (Second Edition)*; Zhang, J. X. J., Hoshino, K., Eds.; Micro and Nano Technologies; Academic Press, 2019; pp 181–230. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814862-4.00004-1>.
36. A. Staerz, S. Somacescu, M. Epifani, T. Kida, U. Weimar, and N. Barsan, *ACS Sens.*, 5, 1624 (2020).
37. R. Jain, Y. Lei, and R. Maric, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 236, 163 (2016).
38. M. Jamal, K. M. Razeeb, H. Shao, J. Islam, I. Akhter, H. Furukawa, and A. Khosla, *Sci. Rep.*, 9, 1 (2019).
39. M. R. Adib, V. V. Kondalkar, and K. Lee, Development of Highly Sensitive Ethane Gas Sensor Based on 3D WO₃ Nanocone Structure Integrated with Low-Powered In-Plane Microheater and Temperature Sensor. *Adv. Mater. Technol.*, 5, 1 (2020).
40. S. S. Shendage, V. L. Patil, S. A. Vanalakar, S. P. Patil, N. S. Harale, J. L. Bhosale, J. H. Kim, and P. S. Patil, *Sensors Actuators B*, 240, 426 (2017).
41. Z. Wang, X. Fan, D. Han, and F. Gu, *Nanoscale*, 8, 10622 (2016).
42. Doli Bonardo,¹ Ni Luh Wulan Septiani,² Fauzan Amri,² Estananto,^{2,3} Syahrul Humaidi,¹ Suyatman,^{2,z} and Brian Yulianto^{2,4,z}. Review—Recent Development of WO₃ for Toxic Gas Sensors Applications. ¹ Department of Physics, FMIPA, Universitas Sumatera Utara, Jl. Bioteknologi I Kampus USU, Medan 20155, Indonesia. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021 168 107502.
43. P. J. Shaver, *Appl. Phys. Lett.*, 11, 255 (1967).
44. S. A. Beknalkar, V. L. Patil, N. S. Harale, M. P. Suryawanshi, A. P. Patil, V. B. Patil, J. H. Kim, and P. S. Patil, *Sensors and Actuators, A: Physical*, 304, 111882 (2020).

Capítulo 2

45. C. C. Mardare, A. W. Hassel. Review on the Versatility of Tungsten Oxide Coatings. Christian Doppler Laboratory for Combinatorial Oxide Chemistry at the Institute for Chemical Technology of Inorganic Materials. Johannes Kepler University Linz. Altenberger Str. 69, 4040 Linz, Austria.
46. J. Nowotny, L. Dufour, Surface and near surfaces chemistry of oxides materials, Elsevier, Amsterdam (1988).
47. J. P. Bonnet, J. Nowotny, M. Onillon, I. Sikora, Surface electrical properties of tungsten oxides in equilibrium with the gas phase, *Oxidation of metals*, 13 (1979) 273-282.
48. C. Chananonwathorn, S. Pudwat, M. Horprathum, P. Eiamchai, P. Limnontakul, C. Salawan, K. Aiempanakit, Electrochromic Property Dependent on Oxygen Gas Flow Rate and Films Thickness of Sputtered WO₃ Films, *Procedia Eng.* 32 (2012) 752–758. doi: 10.1016/j.proeng.2012.02.008.
49. V.R. Buch, A.K. Chawla, S.K. Rawal, “Review on electrochromic property for WO₃ thin films using different deposition techniques”, *Mater. Today Proc.*, vol. 3(1429-1437), pp 1429-1437, 2016.
50. K.V. Madhuri, M. Bujji Babu, “Influence of substrate temperature on growth and Electrochromic properties of WO₃ thin films”, *Optik.*, vol. 174, pp. 470–480, 2018.
51. S.S. Shendage, V.L. Patil, S.A. Vanalakar, S.P. Patil, N.S. Harale, J.L. Bhosale, J.H. Kim, P.S. Patil, “Sensitive and selective NO₂ gas sensor based on WO₃ nanoplates”, *Sensors Actuators: B Chem.*, vol 240, pp 426-433, 2017.
52. X. Chi, C. Liu, L. Liu, Y. Li, Z. Wang, X. Bo, L. Liu, C. Su, “Tungsten trioxide nanotubes with high sensitive and selective properties to acetone”, *Sensors Actuators, B Chem.* Vol. 194, pp 33-37, 2014.
53. C.G. Granqvist, “Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices”, *Thin Solid Films.* Vol 564, pp. 1-38, 2014.
54. S. Anandan, M. Miyauchi, “Improved photocatalytic efficiency of a WO₃ system by an efficient visible-light induced hole transfer”, *Chem. Commun.*, vol. 48, pp. 4323-4325, 2012.
55. R. Simões, V.F. Neto, “Nanodiamond Coated Glass as a Protective Layer in Solar Cells”, *Mater. Today Proc.*, vol.2(1), pp. 230-235, 2015.
56. M. Amaral, E. Salgueiredo, F.J. Oliveira, A.J.S. Fernandes, F.M. Costa, R.F. Silva, “NCD by HFCVD on a Si₃N₄-bioglass compo.
57. Hariharan, V.; Gnanavel, B.; Sathiyapriya, R.; Aroulmoji, V. A Review on Tungsten Oxide (WO₃) and their Derivatives for Sensor Applications. *Int. J. Adv. Sci. Eng.* 2019, 5, 1163–1168, doi:10.29294/ijase.5.4.2019.1163-1168.
58. E. Salje, K. Viswanathan, Physical properties and phase transitions in WO₃, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 31 (1975) 356–359. doi:10.1107/S0567739475000745.
59. G. Korotcenkov, V. Brinzari, B.K. Cho, “Conductometric gas sensors based on metal oxides modified with gold nanoparticles: a review”, *Microchimica. Acta*, vol. 183, 1033-1054, 2016.
60. G. Korotcenkov, B.K. Cho, “Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges”, *Sensors Actuators: B Chem.*, vol. 244, pp. 182-210, 2017.
61. S.P. Lee, “Electrodes for semiconductor gas sensors”, *Sensors*, vol. 17(4), pp 683, 2017.
62. W.Y. Yi, K.M. Lo, T. Mak, K.S. Leung, Y. Leung, M.L. Meng, “A survey of wireless sensor network-based air pollution monitoring systems”, *Sensors*, vol 15(12), pp. 31392-31427, 2015.
63. T. Hüberr^a, L. Boon-Brett^b, G. Black^b, U. Banach^a. Hydrogen sensors – A review, *Sensors, and Actuators B: Chemical.* Volume 157, Issue 2, 20 October 2011, Pages 329-352.
64. A. Oprea, N. Barsan, U. Weimar, *Sens. Actuators, B* 2009, 142, 470.
65. H.-J. Kim, J.-H. Lee, *Sens. Actuators, B* 2014, 192, 607.
66. C. Wongchoosuk, A. Wisitsoraat, D. Phokharatkul, A. Tuantranont, T. Kerdcharoen, Multi-walled carbon nanotube-doped tungsten oxide.

67. Choopun, S., Hongsith, N., and Wongrat, E. (2012). "Metal-oxide nanowires for gas sensors," in *Nanowires – Recent Advances*, ed. X. Peng (London: IntechOpen), 3–24. doi: 10.5772/54385.
68. Y. K. Park, C. J. Lim, Y. J. Im, S. Cho, S. W. Cho, H. Lee, and H. Ogasawara, *Curr. Appl Phys.*, 21, 31 (2021).
69. A. G. Nugraha, M. K. Saputro, B. Agusta, H. K. Yulianto, F. Dipojono, Rusydi, and R. Maezono, *Appl. Surf. Sci.*, 410, 373 (2017).
70. Huang, J., and Wan, Q. (2009). Gas sensors based on semiconducting metal oxide one-dimensional nanostructures. *Sensors* 9, 9903–9924. doi: 10.3390/s91209903.
71. Ahlers, S., Müller, G., and Doll, T. (2005). A rate approach to the gas sensitivity of thin film metal oxide materials. *Sens. Actuators B* 107, 587–599. doi: 10.1016/j.snb.2004.11.020.
72. Miller, T. A., Bakrania, S. D., Perez, V., and Wooldridge, M. S. (2006). "Nanosturctured tin dioxide materials for gas sensor applications," in *Functional Nanomaterials*, eds K. E. Geckeler and E. Rosenberg (Valencia, CA: American Scientific Publishers), 1–24. doi: 10.5840/questions200661.
73. K. Mukherjee S. Majumder Analyses of responce and recovery kinetics of zinc ferrite as hydrogen gas sensor. *Journal of Applied Physics* 106, 064912 (2009).
74. S Iravani, H Korbekandi, SV Mirmohammadi, B. Zolfaghari, Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research in pharmaceutical sciences.*, 9: 385-406, 2014.
75. K. Mukherjee y S. B. Majumder, *Journal of Applies Physics* 106, 064912 (2009).
76. O. Berger, T. Hoffmann, W. Fischer, *Materiales en electrónica*, 15 (2004) 483-493.
77. Openstax, *Química 2e*, Sección 12.5: Teoría de las Colisiones.
78. Scott R W J, Yang S M, Chabanis G, Coombs N, Williams D E and Ozin G A 2001, Tin dioxide opals and inverted opals: near-ideal microstructures for gas sensors *Adv. Mater.* 13 1468–72.
79. Hongda Lu¹, Shi-Yang Tang², Guolin Yun¹, Haiyue Li³, Yuxin Zhang², Ruirui Qiao⁴ y Weihua Li², *Modular and Integrated Systems for Nanoparticle and Microparticle Synthesis*, received: 1 October 2020; Accepted: 29 October 2020; Published: 3 November 2020.
80. Vijayakumar Yelsani et al., *Nanostructured WO₃ based gas sensors: a short review*, Volume 41· Number 4 · 2021 · 406–424
81. Cristin Raab, *Procesos químico-físicos en la producción de nano partículas OAW – ITA* (2011)
82. de-Jong, K. P. (2009). *Synthesis of solid catalysts*. Weinheim: Wiley-VCH.
83. Revina, D. A., Egorova, E. M., y Karataeva, A. D. (1999). *Russian Journal of Physical Chemistry*, 73, 1708-1715.
84. Zhu, H., Zhang, C., y Yin, Y. (2004). "Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation". *Journal of Crystal Growth*, 270, 722-728.
85. Xie, R. C., y Shang, J. K. (2007). "Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide". *Journal of Materials Science*, 42, 6583.
86. L.S.L. Santos, *Engineering of Metal Oxide Nanoparticles for Application in Electrochemical Devices*, Lambert Academic publishing, 2015.
87. Ford, Brian J., Bradbury, Savile y Joy, David C. "microscopio electrónico de barrido". *Enciclopedia Británica*, 30 de octubre de 2019, <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>.
88. Spence, John C. H. (1988) [1980]. *Experimental high-resolution electron microscopy*. New York: Oxford U. Press. ISBN 0-19-505405-9.
89. Joy, David C., Bradbury, Savile y Ford, Brian J. "microscopio electrónico de transmisión". *Enciclopedia Británica*, 23 de septiembre de 2019, <https://www.britannica.com/technology/transmission-electron-microscope>.

90. Instituto potosino de investigación científica y tecnológica división de materiales avanzados. división de materiales avanzados. Manual de Operación del difractor de rayos X D8 advance, Bruker axs.
91. P. Matousek, M.D. Morris. "Emerging Raman applications and techniques in biomedical and pharmaceutical fields". Springer. Berlin, Germany, pp. 1-24. 2010. ISBN: 3-642-02648-6.
92. M.S. Amer. "Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology". RSC Nanoscience & Nanotechnology. Cambridge, England. Vol. 13, pp. 43-108. 2010. ISBN: 978-1- 84755-240-2. 20.

Capítulo 3

93. O. Goiz, F. Chávez, C. Felipe, N. Morales, R. Peña-Sierra, Synthesis of molybdenum oxide microsheets via close-spaced vapor transport, Materials Science and Engineering B, 174 (2010) 174- 176.

Capítulo 4

94. Pfeifer, J.; Badaljan, E.; TekulaBuxbaum, P.; Kovacs, T.; Geszti, O.; Toth, A. L.; Lunk, H. J. J. Cryst. Growth 1996, 169, 727.
95. Y.Z. Jin, Y.Q. Zhu, R.L.D. Whitby, N. Yao, R. Ma, P.C.P. Watts, Simple approaches to quality large-scale tungsten oxide nanoneedles. H.W. Kroto, D.R.M. Walton, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 15572
96. S.J. Kwon: Theoretical analysis of non-catalytic growth of nanorods on a substrate. J. Phys. Chem. B 110, 3876 (2006).
97. V.K. Sarin: Morphological changes occurring during reduction of WO₃. J. Mater. Sci. 10, 593 (1975).
98. K.F. Huo, X.M. Zhang, L.S. Hu, X.J. Sun, J.J. Fu, and P.K. Chu: One-step growth and field-emission properties of quasialigned TiO₂ nanowire/carbon nanocone core-shell nanostructure arrays on Ti substrates. Appl. Phys. Lett. 93, 013105 (2008).
99. K. Senthil and K. Yong, Nanotechnology 18 (2007) 395604.
100. B. Deb¹, S. Desai², G. U. Sumanasekera², and M. K. Sunkara¹,. Gas sensing behaviour of mat-like networked tungsten oxide nanowire thin films. ¹Department of Chemical Engineering, University of Louisville, KY 40292, USA; Department of Electrical Engineering, University of Louisville, KY 40292, USA.
101. Junghwan Huh¹, Jonghyurk Park^{2,4}, Gyu Tae Kim^{1,4} and Jeong Young Park.³ Highly sensitive hydrogen detection of catalyst-free ZnO nanorod networks suspended by lithography-assisted growth.¹ School of Electrical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea.
102. Mineo^{a,b}, K. Moulaeec, G. Neric, S. Mirabella^{a,b}, E. Bruno^{a,b}. H₂ detection mechanism in chemoresistive sensor based on low-cost synthesized WO₃ nanorods., G. a Dipartimento di Fisica e Astronomia "Ettore Majorana", Università degli Studi di Catania, via S. Sofia 64, 95123 Catania, Italy.