



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA COLEGIO DE INGENIERÍA QUÍMICA

“CAPAS DE ZEOLITAS Y ÓXIDO DE TUNGSTENO NANOESTRUCTURADO PARA APLICACIONES DE SENSORES DE GAS”

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el título de:

LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:

ROSA NAYELI MIRANDA VALDOVINOS

Director de Tesis:

Dr. Gerardo Francisco Pérez Sánchez

Codirectora de Tesis:

Dra. Miriam Sarai Cruz Leal

Puebla, Puebla

Octubre, 2024



Autorización de Impresión de Tesis

Ingeniería Química (X)

Ingeniería Ambiental ()

Matrícula: 201512759

Ingeniería en Alimentos ()

Ingeniería en Materiales ()

Al C. Sustentante Rosa Nayeli Miranda Valdovinos

De acuerdo con la presentación y revisión de la tesis:

“Capas de zeolitas y óxido de tungsteno nanoestructurado para aplicaciones de sensores de gas”

se aprueba la impresión y empastado de la misma.

Jurado de examen profesional:

Presidente: Dr. José Miguel Ángel Hernández Espinosa

Secretario: Dr. Rubén Jonatan Aranda García

Vocal: Dr. Gerardo Francisco Pérez Sánchez

Vocal: Dra. Miriam Saraí Cruz Leal

Firma






Fecha de examen: 10 de octubre de 2024

H. Puebla de Zaragoza a 03 de octubre de 2024.



BUAP

Oficio No. FIQ/DI/550/2024

Asunto: Modalidad de Titulación por Examen Profesional por Tesis.

Mtro. Ricardo Valderrama Valdez
Director de Administración Escolar de la BUAP
P r e s e n t e:

At'n: Psic. Marcela Juárez Zenteno
Jefa del Departamento de Titulación

Por este medio, me permito hacer de su conocimiento que la alumna:

Nombre completo de la alumna: **Rosa Nayeli Miranda Valdovinos**
Matrícula: **201512759**
Sustentante de la Carrera en: **Ingeniería Química**
Fecha de Examen Profesional: **Jueves 10 de Octubre 2024 10:00 horas. Presencial.**

JURADO:

NOMBRE	CARGO
Dr. José Miguel Ángel Hernández Espinosa	Presidente
Dr. Rubén Jonatan Aranda García	Secretario
Dr. Gerardo Francisco Pérez Sánchez	Vocal

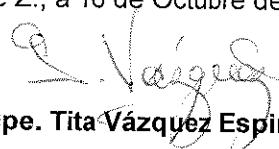
NOTA: ESTE DOCUMENTO TIENE VIGENCIA POR 6 MESES A PARTIR DE LA FECHA DE SU EXPEDICIÓN.

Sin otro particular, le reitero las seguridades de mi atenta y distinguida consideración.

Atentamente

"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"

H. Puebla de Z., a 16 de Octubre de 2024


M.I.C. Ma. Gpe. Tita Vázquez Espinosa de los Monteros
Directora



C.c.p. Archivo

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72590
01 (222) 229 55 00
Exts. 7250 y 7251

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas las personas e instituciones que han hecho posible la realización de esta tesis.

En primer lugar, agradezco al Dr. Gerardo Francisco Pérez Sánchez y a la Dra. Miriam Saraí Cruz Leal por su apoyo, paciencia, instrucción y enseñanza durante todo el proceso de elaboración de esta tesis. También les agradezco por haberme brindado la oportunidad de ser participe en una de sus líneas de investigación. Sus conocimientos y guía han sido fundamentales para el desarrollo y culminación de esta.

Al Técnico Nicolás Morales López por su apoyo y contribución en conocimientos y experiencia durante el desarrollo experimental de este trabajo de investigación, así como a Cristian Javier Domínguez Santos por la asistencia técnica recibida durante esta etapa.

Al Dr. Rubén Jonatan Aranda García por haber facilitado la conexión con el Dr. Gerardo y abrirme las puertas al fascinante mundo de los nanomateriales. Al Dr. José Miguel Ángel Hernández Espinoza por haber aceptado ser parte de este proyecto. Agradezco a ambos por su tiempo y disponibilidad en el proceso de revisión y aprobación de esta tesis.

A la Dra. Valeria Jordana González Coronel y al M. Carlos Hernández Maceda, por su valioso apoyo y contribución para poder concluir de manera exitosa la presentación de este trabajo y los trámites correspondientes.

Al Dr. Eduardo Coutiño González del “Sustainable Materials Unit, VITO Flemish Institute for Technological Research, Bélgica”, por permitirnos utilizar las zeolitas sintetizadas por su grupo de investigación para el desarrollo de la investigación.

Al Dr. Oscar Goiz Amaro, de la Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas del IPN, por haber brindado las facilidades necesarias para la caracterización de las zeolitas en el marco del proyecto SIP 20242349.

Al Dr. Norberto Hernández Como, del Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN por el apoyo recibido para el desarrollo de los interdigitados.

A la Vicerrectoría de investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) por el respaldo otorgado en 2023 en el proyecto ID – 00295.

A mis familiares y amigos por su apoyo y cariño durante la realización de este proyecto.

A todos ustedes, muchas gracias.

DEDICATORIA

*A mi mamá y a las personas que me han apoyado durante mi travesía
universitaria, gracias por creer en mí y en mis sueños.*

ÍNDICE

RESUMEN.....	11
INTRODUCCIÓN.....	12
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	13
JUSTIFICACIÓN	14
HIPÓTESIS	15
OBJETIVO GENERAL	15
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO.....	16
Tipos de sensores	16
Características de los sensores de gases	19
Óxidos metálicos nanoestructurados como sensor de gas de tercera generación	21
Óxido de tungsteno (WO_3).....	22
Mecanismos de detección de gases en óxidos metálicos semiconductores.....	23
Técnicas de caracterización.....	27
Microscopio electrónico de barrido.....	27
Difracción de rayos X	27
Técnica de síntesis HFCVD	28
Zeolitas y su aplicación en el sensado de gases:	29
CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA.....	33
Etapas 1: Síntesis de la capa activa de WO_3.....	33
A) Preparación del sustrato de silicio (Si) y filamento de tungsteno (W):.....	33
B) Deposición de la capa activa de WO_3 :.....	34
Etapas 2: Elaboración y depósito de las mezclas de zeolita	36
A) Pretratamiento de la zeolita:	36
B) Preparación de las muestras:	36

C) Depósito de las mezclas de zeolita:.....	38
a) Técnica: Microgota	38
b) Técnica: “Spin-coating”	40
Etapa 3: Caracterización morfológica y estructural del WO₃ y WO₃/Zeolita	47
Etapa 4: Fabricación del sensor de gas	48
Etapa 5: Caracterización del sensor conductimétrico	50
<i>CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	<i>54</i>
Caracterización morfológica de la capa activa de WO ₃ :	54
Caracterización estructural del WO ₃ y la zeolita LTA:.....	55
Caracterización morfológica de la capa de zeolita LTA sobre la capa activa WO ₃ :	57
Caracterización de las respuestas del sensor de gas.....	62
Comparación de los resultados obtenidos	74
<i>CONCLUSIONES.....</i>	<i>78</i>
<i>TRABAJO A FUTURO</i>	<i>79</i>
<i>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</i>	<i>80</i>
<i>ANEXOS</i>	<i>85</i>
<i>Anexo A. Procedimiento experimental y caracterizaciones morfológicas de las zeolitas HZSM-5 y SAPO-34</i>	<i>86</i>
<i>Anexo B. Determinación de la concentración en ppm de hidrógeno y acetona en la cámara de sensado.....</i>	<i>91</i>
<i>Anexo C. Caracterizaciones SEM de las muestras realizadas por la técnica de microgota y “spin – coating” (proceso de dos y cuatro microgotas seguido de una evaporación) de la zeolita LTA</i>	<i>95</i>
Técnica: Microgota	95
Técnica: “Spin-coating”	96

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Componentes de un sensor de gas conductimétrico.</i>	19
<i>Figura 2: Modelo estructural de WO₃ fase monoclinica.</i>	23
<i>Figura 3: Funciones de receptor y transductor del sensor de gas de óxido metálico semiconductor. Imagen tomada de Dey, 2018, p. 210.</i>	24
<i>Figura 4: Limpieza de los sustratos. Se observan los sustratos de silicio en un vaso de precipitado y la sustancia empleada para la limpieza a) xileno, b) acetona, c) 2-propanol. d) baño ultrasónico de la marca Branson en dónde se colocaron los sustratos.</i>	34
<i>Figura 5: Arreglo del reactor tubular que se usó en la parte experimental para llevar a cabo la síntesis del WO₃ por medio de la técnica de síntesis HFCVD.</i>	35
<i>Figura 6: Se muestran los sustratos de Si con el depósito de la capa activa WO₃ a) sin recocido y b) después del recocido. Se observa un cambio de color de azul a gris en las muestras debido a una reacción estequiométrica.</i>	35
<i>Figura 7: Mufla programada a una temperatura de 100°C durante 40 minutos para remover la humedad de la zeolita.</i>	36
<i>Figura 8: En a) se pesaron los 0.05 g de la zeolita LTA en una balanza analítica, posteriormente en b) se observa el proceso de agitación sónica al que se somete la muestra y finalmente en c) se observa el proceso de agitación magnética que se aplica a la muestra.</i>	38
<i>Figura 9: Muestras de Si/WO₃ con el depósito de la mezcla de zeolita LTA por la técnica de microgota antes y después de evaporar el PG.</i>	39
<i>Figura 10: Recubrimiento del sustrato de Si/WO₃ con cinta parafilm a los costados.</i>	41
<i>Figura 11: Muestras de los sustratos con la película de WO₃ y una gota de 2.5 µL de PG al 10 % P/P antes de emplear la técnica de “spin-coating” (a2, b2 y c2). Después de emplear la técnica de “spin-coating” a 1250, 2500 y 5000 rpm (a2, b2 y c2).</i>	42
<i>Figura 12: Muestras de la mezcla de zeolita LTA y PG tras la adición de la primera gota de 2.5 µL, seguida de la aplicación de 5,000 rpm (a1) y 2,500 rpm (b1) durante 1 minuto. Posteriormente, se muestra el resultado después de incorporar una segunda microgota y aplicar 5,000 rpm (a2) y 2,500 rpm (b2) durante 1 minuto.</i>	44
<i>Figura 13: Exploración al adicionar un total de 4 microgotas (2.5 µL) de zeolita LTA + PG al 10% P/P sobre el sustrato de Si/WO₃ y aplicar 5,000 rpm durante 1 minuto entre cada microgota.</i>	45
<i>Figura 14: Proceso de doble ciclo de una microgota seguido de una evaporación.</i>	47

<i>Figura 15: Fabricación del sensor de gas por medio de la técnica de “spin-coating” utilizando el proceso doble de una microgota seguido de un proceso de evaporación.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 16: Sistema de medición y caracterización de sensores de gas.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 17: Arreglo del nanosensor en la cámara de sensado.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 18: Ruta de la metodología empleada en este proyecto de investigación.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 19: Comparación de la morfología superficial de la capa activa WO₃, a) antes y b) después del recocido, observadas en SEM.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 20: Espesor de la capa activa de WO₃ a) antes y b) después del recocido.</i>	<i>55</i>
<i>Figura 21: Patrón de difracción de la película de WO₃ después del recocido.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 22: Patrón de difracción de la zeolita LTA.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 23: Muestras observadas bajo microscopio óptico de la capa activa de WO₃ y zeolita LTA + PG al a) 10% y b) 15%, para 1250 rpm (a1 y b1), 2500 rpm (a2 y b2) y 5000 rpm (a3 y b3).</i>	<i>57</i>
<i>Figura 24: Caracterizaciones mediante SEM de las capas de zeolita LTA sobre WO₃ nanoestructurado por la técnica de “spin-coating” y el proceso de una microgota seguido de una evaporación para las mezclas del a) 10% y b) 15% P/P, para 1250 rpm (a1 y b1), 2500 rpm (a2 y b2) y 5000 rpm (a3 y b3).</i>	<i>58</i>
<i>Figura 25: Muestras de la técnica de “spin-coating” y el proceso doble de una microgota seguido de una evaporación observadas bajo microscopio óptico de la capa activa de WO₃ y zeolita LTA + PG para las mezclas del a) 10% P/P a 5000 rpm y b) 15% P/P a 2500 rpm.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 26: Caracterizaciones mediante SEM de las capas de zeolita LTA sobre WO₃ nanoestructurado por la técnica de “spin-coating” y el proceso de doble ciclo de una microgota seguido de una evaporación para las mezclas del a) 10% P/P a 5000 rpm y b) 15% P/P a 2500 rpm.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 27: Caracterizaciones mediante SEM para las mezclas de zeolita LTA del a) 10% P/P a 5000 rpm y b) 15% P/P a 2500 rpm a una escala de 500 μm.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 28: Espesor de las capas de zeolita LTA sobre WO₃ nanoestructurado por la técnica de “spin-coating” y el proceso de doble ciclo de una microgota seguido de una evaporación para las mezclas del a) 10% P/P a 5000 rpm y b) 15% P/P a 2500 rpm.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 29: Gráfica con la resistencia transitoria del sensor en presencia de acetona sin la incorporación de la capa de zeolita para las temperaturas de operación de 250, 300 y 350 °C</i>	<i>63</i>

<i>Figura 30: Tiempo de respuesta (izquierda) y recuperación (derecha) a las distintas temperaturas y concentraciones de sensado de acetona en el sensor sin zeolita.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 31: Gráfica con la resistencia transitoria del sensor en presencia de hidrógeno sin la incorporación de la capa de zeolita para las temperaturas de operación de 250, 300 y 350 °C.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 32: Tiempo de respuesta (izquierda) y tiempo de recuperación (derecha) a distintas temperaturas y concentraciones de sensado de hidrógeno en el sensor sin zeolita.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 33: Gráfica con la resistencia transitoria del sensor en presencia de acetona con la incorporación de la capa de zeolita para las temperaturas de operación de 250, 300 y 350 °C.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 34: Tiempo de respuesta (izquierda) y recuperación (derecha) a las distintas temperaturas y concentraciones de sensado de acetona en el sensor con zeolita.</i>	<i>70</i>
<i>Figura 35: Gráfica con la resistencia transitoria del sensor en presencia de hidrógeno con la incorporación de la capa de zeolita para las temperaturas de operación de 250, 300 y 350 °C.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 36: Tiempo de respuesta (izquierda) y recuperación (derecha) a las distintas temperaturas y concentraciones de sensado de hidrógeno en el sensor con zeolita.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 37: Comparación de respuesta del sensor en presencia de acetona con y sin capa de zeolita a a)250°C, b)300°C y c)350°C.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 38: Comparación de respuesta del sensor en presencia de hidrógeno con y sin capa de zeolita a a)250 °C, b)300°C y c)350°C.</i>	<i>77</i>
<i>Figura 39: Mezclas preparadas de zeolitas HZSM-5 y SAPO-34 en diferentes concentraciones de %P/P.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 40: Muestras de la mezcla de zeolita HZSM-5 + PG a a)10% P/P y b)15% P/P antes del recocido (a1, b1) y después del recocido (a2, b2).</i>	<i>88</i>
<i>Figura 41: Muestras de la mezcla de zeolita SAPO-34 + PG a a)10% P/P y b)15% P/P antes del recocido.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 42: Caracterizaciones mediante SEM de las muestras de zeolita SAPO-34 + PG sobre WO₃ por la técnica de microgota para las mezclas del a)10% y b) 15% P/P.</i>	<i>89</i>
<i>Figura 43: Espesor de las muestras de zeolita SAPO-34 + PG sobre WO₃ nanoestructurado por la técnica de microgota para las mezclas del a) 10% y b) 15% P/P.</i>	<i>90</i>
<i>Figura 44: Caracterizaciones mediante SEM de las muestras de zeolita LTA + PG sobre WO₃ por la técnica de microgota para las mezclas del a)10%, b) 15% y c) 20% P/P.</i>	<i>96</i>

<i>Figura 45: Espesor de las muestras de zeolita LTA + PG sobre WO₃ nanoestructurado por la técnica de microgota para las mezclas del a) 10%, b) 15% y c) 20% P/P.</i>	<i>96</i>
<i>Figura 46: Caracterizaciones mediante SEM de las muestras de zeolita LTA + PG sobre WO₃ por la técnica de “spin-coating” y el proceso de dos microgotas seguido de una evaporación para las mezclas a) 10% P/P a 5000 rpm y b) 15% P/P a 2500 rpm.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 47: Espesor de las capas de zeolita LTA sobre WO₃ nanoestructurado por la técnica de “spin-coating” y el proceso de dos microgotas seguido de una evaporación para las mezclas del a) 10% P/P a 5000 rpm y b) 15% P/P a 2500 rpm.</i>	<i>98</i>
<i>Figura 48: Caracterizaciones mediante SEM de las muestras de zeolita LTA + PG sobre WO₃ por la técnica de “spin-coating” y el proceso de cuatro microgotas seguido de una evaporación para las mezclas a) 10% P/P a 5000 rpm y b) 15% P/P a 2500 rpm.....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 49: Espesor de las capas de zeolita LTA sobre WO₃ nanoestructurado por la técnica de “spin-coating” y el proceso de cuatro microgotas seguido de una evaporación para las mezclas del a) 10% P/P a 5000 rpm y b) 15% P/P a 2500 rpm.</i>	<i>99</i>

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1: Mecanismos de detección y cambios correspondientes de resistencia eléctrica. Recuperado Nasri et al., 2021 (p. 4).</i>	18
<i>Tabla 2: Resumen de los resultados obtenidos al incorporar una zeolita en sensores de óxidos metálicos semiconductores.</i>	30
<i>Tabla 3: Volumen de PG requerido para la preparación de las mezclas teniendo en cuenta la concentración en porcentaje peso / peso.</i>	37
<i>Tabla 4: Condiciones experimentales para encontrar el valor óptimo de rpm de la técnica "spin-coating" por medio del proceso de una microgota seguido de un proceso de evaporación.</i>	41
<i>Tabla 5: Condiciones experimentales para encontrar el valor óptimo de rpm de la técnica "spin-coating" por medio del proceso de dos y cuatro microgotas seguido de una evaporación.</i>	43
<i>Tabla 6: Condiciones experimentales para encontrar el valor óptimo de rpm de la técnica "spin-coating" por medio del proceso doble de una microgota seguido de una evaporación.</i>	46
<i>Tabla 7: Condiciones de operación para el sensado de gases.</i>	50
<i>Tabla 8: Respuestas, tiempos de respuesta y tiempos de recuperación del sensor en presencia de acetona a las distintas temperaturas de operación y concentraciones de sensado.</i>	64
<i>Tabla 9: Respuestas, tiempos de respuesta y tiempos de recuperación del sensor en presencia de hidrógeno a distintas temperaturas de operación y concentraciones de sensado.</i>	67
<i>Tabla 10: Respuestas, tiempos de respuesta y recuperación del sensor con capa de zeolita en presencia de acetona a distintas temperaturas de operación y concentraciones de sensado.</i>	70
<i>Tabla 11: Respuestas, tiempos de respuesta y recuperación del sensor con capa de zeolita en presencia de hidrógeno a distintas temperaturas de operación y concentraciones de sensado.</i>	73
<i>Tabla 12: Condiciones experimentales de las mezclas de zeolitas.</i>	86
<i>Tabla 13: Valores para determinar la P° usando la ecuación de Antoine</i>	93

RESUMEN

El objetivo principal de este proyecto de investigación fue desarrollar un sensor de gas utilizando óxido de tungsteno (WO_3) nanoestructurado, sintetizado a partir de la técnica HFCVD (por sus siglas en inglés, Hot Filament Chemical Vapor Deposition), y adicionar una capa de zeolita LTA (Li-A) que actúe como un filtro molecular con el fin de mejorar la sensibilidad y selectividad. La caracterización del material se realizó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX). Se evaluó la respuesta, tiempo de respuesta y tiempo de recuperación del sensor para acetona e hidrógeno antes y después de incorporar la zeolita LTA. Los resultados experimentales demostraron que el sensor de gas basado en la película de WO_3 presentó una mayor sensibilidad hacia la acetona en comparación con el hidrógeno, y que la adición de la capa de zeolita LTA mejoró la sensibilidad del sensor en presencia de acetona, mientras que en el caso del hidrógeno se redujo la sensibilidad. Además, se observó un comportamiento atípico en el sensor WO_3 /zeolita en presencia de acetona a 350 °C. En conclusión, la adición de una capa de zeolita LTA demostró ser efectiva para mejorar la sensibilidad y selectividad del sensor en presencia de acetona.

PALABRAS CLAVE

Sensor de gas, óxido de tungsteno, zeolita LTA, acetona

INTRODUCCIÓN

Los sensores de gas son de gran relevancia para aplicaciones ambientales y de salud, estos dispositivos permiten la detección y monitoreo de compuestos gaseosos presentes en un entorno. Gases como la acetona, han despertado el interés en el campo de los sensores de gas, debido a su relación en el desarrollo de biomarcadores para poder detectar enfermedades como la diabetes.

La operación de estos dispositivos varía según su principio de funcionamiento, por ejemplo, los sensores conductimétricos utilizan materiales semiconductores, los cuales modifican su conductividad eléctrica debido a las moléculas de gas con las que interactúan. En esta tecnología, se promueve el uso de nanoestructuras debido al incremento del área superficial, fenómeno que permite el aumento de la respuesta.

Debido a la necesidad de mejorar la selectividad, surge la incorporación de filtros moleculares para optimizar la detección de gases específicos. En este trabajo se propone el desarrollo de un sensor de gas de tipo conductimétrico a base de WO_3 , incorporando una capa de material poroso (zeolita) como filtro molecular, además, se estudió el efecto que tiene en la respuesta de sensado para los gases acetona e hidrogeno (H_2).

El documento está organizado de la siguiente manera, en el capítulo 1 se mencionan los conceptos teóricos y la revisión documental que se consultó para la elaboración de esta investigación. En el capítulo 2 se presenta la metodología experimental ejecutada, desde la síntesis de los materiales hasta el desarrollo del sensor y la incorporación del filtro molecular. En el capítulo 3 se presentan los resultados y discusión tanto de la caracterización morfológica y estructural del material, como de los obtenidos de la respuesta de sensado para acetona e H_2 . Finalmente, en el capítulo 4 se mencionan las conclusiones.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La investigación y desarrollo de tecnología de sensores ha aumentado en las últimas décadas debido a sus enfoques de aplicación, principalmente en aplicaciones biomédicas como el desarrollo de biomarcadores para detectar enfermedades como la diabetes, el objetivo es desarrollar sensores de gas eficientes, rápidos y sensibles, con baja interferencia de otros gases. Los sensores de gas basados en óxidos metálicos semiconductores como el WO_3 presentan ventajas como una alta respuesta de detección de gases, principios de funcionamiento fáciles, una buena portabilidad, así como un bajo costo. Investigaciones recientes han demostrado que variables como el tamaño y la forma en las nanoestructuras pueden mejorar las propiedades de detección de gases debido a su alta relación superficie-volumen y el tamaño de grano (Dong et al., 2020;Morais et al., 2021).

Durante los últimos años la investigación y desarrollo de sensores ha tenido como objetivo mejorar la selectividad y sensibilidad de estos, principalmente debido a que una de las limitantes de los sensores de óxidos metálicos semiconductores es la escasa selectividad, para tal fin se han utilizado capas adicionales de zeolitas sobre el elemento de detección para mejorar la sensibilidad y selectividad (Morais et al., 2021). Las zeolitas normalmente se definen como aluminosilicatos porosos y se clasifican en dos tipos: naturales y sintéticas (Serati et al., 2020). Cuentan con una estructura micro y mesoporosa bien definida, un centro activo catalítico y una superficie activa, propiedades que intervienen en la difusión selectiva, así mismo, debido a la presencia de canales y cavidades tridimensionales actúan como un filtro molecular de gran superficie lo que genera cambios en la selectividad de los sensores de gas, siendo parámetros como la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, el catión y el espesor de la película de la zeolita los que intervienen en las respuestas del sensor. Además, entre más pequeño sea el tamaño de partícula de las zeolitas se podrá maximizar el área de superficie entre las zeolitas y los óxidos metálicos (Sun et al., 2021).

JUSTIFICACIÓN

En la última década la diabetes ha sido un tema de interés a nivel mundial debido al aumento de pacientes diabéticos. Actualmente, el diagnóstico de la diabetes se hace mediante análisis clínicos de la sangre. El aliento de una persona contiene distintos compuestos orgánicos volátiles (VOCs, por sus siglas en inglés), según estudios patológicos, cuando una persona está enferma se genera un cambio en el metabolito que entra en el torrente sanguíneo, provocando cambios en el contenido de metabolitos en la sangre que a su vez por medio de la barrera sanguínea entran a los pulmones y se expulsan del cuerpo provocando así un cambio en la concentración específica de gas en el aliento. Normalmente, el cuerpo cuenta con la presencia de acetona como resultado del metabolismo de las grasas, existe una fuerte correlación positiva de la concentración de cetonas en la sangre con la cantidad de acetona en el aliento humano, con base en la información reportada, una persona sana tiene una concentración de acetona de 0.3 a 1 partes por millón (ppm), sin embargo, los pacientes diabéticos con cetosis (acumulación de cuerpos cetónicos en la sangre) presentan una concentración de 1 a 20 ppm o incluso mayor (Hao et al., 2019). En este sentido, el desarrollo de un sensor de gas que detecte acetona en el aliento humano es un objeto de estudio de interés al ser un método de monitoreo no invasivo que permitirá realizar un diagnóstico temprano de la diabetes. Para ello se buscan mejorar parámetros como; sensibilidad, selectividad, tiempo de respuesta y tiempo de recuperación.

HIPÓTESIS

Se espera que la adición de una capa de zeolita en un sensor de gas compuesto por nanoestructuras de WO_3 mejore la sensibilidad y selectividad hacia la acetona como gas de interés.

OBJETIVO GENERAL

Depositar una capa de una mezcla de zeolita en un dispositivo constituido por nanoestructuras de WO_3 para mejorar la sensibilidad y selectividad en la detección de gases.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar las películas de WO_3 nanoestructurado por medio de la técnica deposición de vapor químico de filamento caliente (Hot Filament Chemical Vapor Deposition, HFCVD).
- Colocar una capa de zeolita en una capa activa de nanoestructuras de óxido tungsteno (WO_3) con base en técnicas estudiadas y reportadas en artículos científicos.
- Caracterizar los dispositivos obtenidos de WO_3 y WO_3 /zeolita usando un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés).
- Realizar el sensado de distintos gases objetivo (acetona e hidrógeno) con el dispositivo WO_3 y WO_3 /zeolita modificando variables como la temperatura en un intervalo de 250 a 350 °C, así como la concentración de acetona en un intervalo de 2 900 a 4 600 ppm y de hidrógeno en un intervalo de 3 000 a 5 000 ppm.
- Analizar los resultados obtenidos para la determinación y comparación de la zeolita en la nanoestructura de WO_3 y su respectiva discriminación a los gases sensados.

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

Se conoce como sensor a cualquier dispositivo que responde a estímulos físicos o químicos en su entorno y genera una señal de salida que es medible y proporcional al estímulo de entrada. Los sensores emplean una especie química activa para determinar y transformar el analito objetivo en señales de energía que puedan ser medibles para su posterior interpretación (John & Kumar, 2021; Nasri et al., 2021). El elemento sensor debe convertir la información química en una señal analítica, la cual se origina de una reacción química o física entre la molécula de gas a detectar y el material sensible al gas (Dey, 2018).

Los sensores a nanoescala muestran potencial para el desarrollo de tecnología de detección avanzada. A nivel de laboratorio, todos los compuestos que necesitan detectarse en las mezclas gaseosas se pueden medir convencionalmente utilizando técnicas como espectroscopía infrarroja (IR) o de ultravioleta visible (UV-Vis), espectrometría de masas, o cromatografía de gases. Aunque estos métodos son precisos y altamente selectivos los cuales permiten la detección de un solo compuesto en una mezcla de gases en concentraciones muy bajas, su aplicación está limitada por el costo, la complejidad de la instrumentación y el gran tamaño físico de la instrumentación. Por este motivo, para aplicaciones que puedan ser portátiles y de bajo costo, los sensores de gas de estado sólido son los más comunes (Franke et al., 2006).

Tipos de sensores

Existen diferentes tipos de sensores de gas, de acuerdo con el principio físico de sensado, los cuales se describen a continuación:

- **Ópticos:** También denominados sensores de intensidad o sensores interferométricos, este tipo de sensores usan la dispersión óptica de absorción y/o emisión de una especie de gas, de esta manera miden la magnitud de una variación de intensidad en uno o más haces de luz que interactúan o interfieren entre sí. Este tipo de sensores se han usado durante años en la detección de gases inflamables como el hidrógeno y la mayoría

de ellos se elabora recubriendo una fibra óptica con películas delgadas de óxidos quimiocrómicos o paladio (Pd) (Abdul et al., 2018; Yunusa et al., 2014).

- Electromecánicos: Este tipo de sensores se divide en dos, resistivos y capacitivos, los cuales se describen a continuación (Nasri et al., 2021):
 - Sensores resistivos: Se basa en el cambio de conductividad debido a las moléculas de gas adsorbidas, de modo que, la respuesta del sensor depende del área disponible para que ocurra la adsorción y desorción entre el gas objetivo y la superficie. Este tipo de sensor se utiliza en la detección de gases como el dióxido de nitrógeno (NO_2), amoníaco (NH_3), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), entre otros.
 - Sensores capacitivos: La medición capacitiva se logra debido a los cambios en la capacitancia que a su vez se debe a los cambios en la constante dieléctrica efectiva que ocurren cuando el sensor se expone al gas. Este tipo de sensor se utiliza en la detección de gases y vapores como amoniaco (NH_3), ácido fórmico (CH_2O_2), metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), formaldehído (CH_2O), ácido sulfhídrico (H_2S) y tolueno (C_7H_8).
- Electroquímicos: El principio de funcionamiento de este tipo de sensores consiste en la difusión de gases a través de una membrana porosa hacia la superficie de un electrodo, esto genera una señal eléctrica del gas objetivo, que es proporcional a la concentración del gas (Yunusa et al., 2014). Este tipo de sensor se divide en tres: potenciométricos, voltimétricos y conductimétricos, los cuales se describen a continuación (Dey, 2018; Yunusa et al., 2014):
 - Sensores potenciométricos: Se usan para medir la concentración analítica de la especie de interés que puede encontrarse en fase vapor o líquida, para ello se requiere de dos electrodos, uno que servirá de referencia y el otro como indicador, la señal de medición está dada por la diferencia de potencial entre ambos electrodos. Este tipo de sensor se usa para la detección de O_2 .

- Sensores voltimétricos: La medición en este tipo de sensor consiste en la medición de la relación corriente – voltaje. Los sensores amperométricos son ejemplos de este tipo de sensor, dichos sensores funcionan con un voltaje aplicado constante, y se compone de tres electrodos debido a la concentración del gas reactivo. Este tipo de sensores sirve para la detección de gases y vapores como el NO₂, H₂ y CO, entre otros.
- Sensores conductimétricos: El principio de funcionamiento de este tipo de sensores consiste en los cambios de conductividad eléctrica. Su fabricación consiste en polímeros y óxidos metálicos ya que dichos materiales presentan cambios en la conductividad al ser expuestos a ciertos gases. Existen dos tipos de mecanismos de detección presentes en estos sensores, estos se muestran a continuación en la Tabla 1:

Tipo de conductividad	Efecto del gas reductor	Efecto del gas oxidante
n	Disminución de la resistencia	Incremento de la resistencia
p	Incremento de la resistencia	Disminución de la resistencia

Tabla 1: Mecanismos de detección y cambios correspondientes de resistencia eléctrica. Recuperado Nasri et al., 2021 (p. 4).

Se utiliza en la detección de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), vapores y gases como CO₂, NO_x, H₂ y NH₃.

Los principales componentes de este tipo de sensores son (Cruz, 2020):

- Capa activa o material sensible: es el material utilizado para la detección de gas, siendo los óxidos metálicos los más utilizados.
- Electrodo: Los electrodos permiten conocer los cambios eléctricos de la capa activa provocados por el analito. Los electrodos deben ser

química y mecánicamente estables y las terminales de contacto deben estar accesibles.

- **Calefactor:** Para la mayoría de los óxidos metálicos semiconductores, el proceso de sensado ocurre a una temperatura mayor a la ambiental, por lo que la capa activa tiene que ser calentada para mejorar la probabilidad de que las moléculas del analito sean adsorbidas sobre la superficie.
- **Sustrato:** Los sustratos se emplean como soporte de los electrodos, el calefactor y la capa activa, deben ser materiales aislantes para evitar un corto circuito entre los elementos metálicos en la estructura del sensor.

En la Figura 1 se muestra un esquema de los componentes de un sensor de gas.

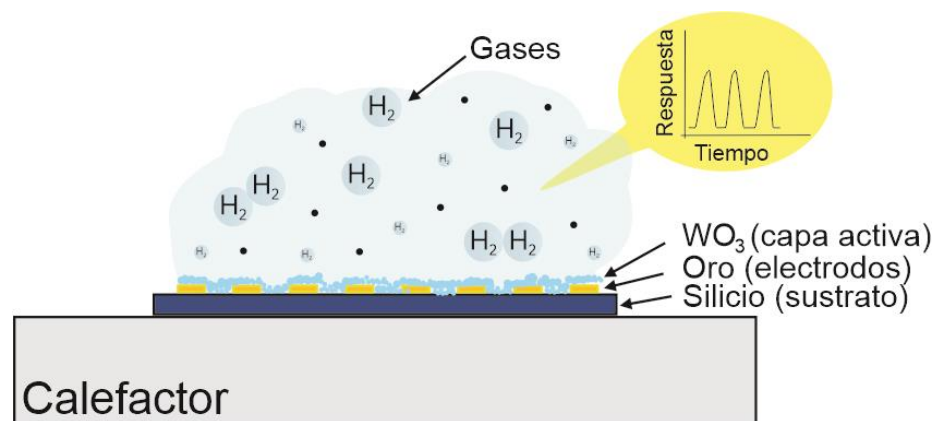


Figura 1: Componentes de un sensor de gas conductimétrico.

Características de los sensores de gases

El funcionamiento de un sensor considera los siguientes parámetros (John & Kumar, 2021):

- **Sensibilidad:** Es la capacidad del sensor para detectar la concentración del gas (analito) objetivo. En semiconductores tipo *n* este parámetro se puede definir como (Dey, 2018):

$$R_a/R_g \quad (1)$$

para gases reductores, y

$$R_g/R_a \quad (2)$$

para gases oxidantes, donde:

- R_a representa la resistencia del sensor en el gas de referencia (generalmente aire) y
- R_g indica la resistencia del sensor en el gas objetivo.
- Selectividad: Se refiere a la capacidad del sensor para discriminar entre una mezcla de gases y elegir un analito objetivo teniendo en cuenta la sensibilidad cruzada.
- Estabilidad: Es la capacidad del sensor para reproducir datos en un límite de tiempo particular.
- Límite de detección: Se refiere al rango de concentración mínimo del gas objetivo que el sensor puede detectar en determinadas condiciones.
- Rango dinámico: Este parámetro indica la concentración de gas desde el límite de detección hasta el límite más alto de concentración.
- Resolución: Este parámetro indica cualquier variación mínima en la concentración.
- Tiempo de respuesta: Se refiere al lapso que requiere el sensor para poder responder a una variación en la concentración del gas.
- Tiempo de recuperación: Es el lapso que requiere el sensor para poder volver a su estado inicial después de una variación en la concentración del gas.
- Ciclo de vida: Es el periodo de tiempo en el que el sensor funciona de manera continua.
- Repetibilidad: Es la capacidad del sensor para poder repetir una medición en las mismas condiciones.

Un sensor ideal debe presentar una alta sensibilidad, selectividad y estabilidad, así como tiempos de respuesta y recuperación bajos, y tener un costo de fabricación bajo (Dey, 2018).

Óxidos metálicos nanoestructurados como sensor de gas de tercera generación

Actualmente, los óxidos metálicos son de interés para la nanotecnología por sus posibles aplicaciones, principalmente en la producción de dispositivos eléctricos y optoelectrónicos. Las nanoestructuras de óxido metálico presentan ventajas como el bajo costo del material, la alta relación superficie/volumen, una estabilidad química favorable, reducción y portabilidad de los dispositivos, además su comportamiento de conducción eléctrica ha facilitado los avances en el diseño de sensores debido a que ha permitido tiempos de respuesta de señal rápidos debido a la notable variación de resistividad en ambientes gaseosos, así mismo, las funcionalizaciones superficiales generan un material altamente sensible a las variaciones químicas superficiales lo que permite alcanzar límites de detección reducidos. Se asegura incluso, que la combinación de tamaños en conjunto con analitos de interés es la causa de una alta sensibilidad en los nanosensores. El principio de detección de gases en dispositivos constituidos por óxidos metálicos se basa en la resistencia química, que consiste en el estudio de la diferencia de conductividad o resistividad eléctrica del material en contacto con una determinada concentración de un gas (John & Kumar, 2021). La respuesta de detección del sensor de gas depende de las dimensiones de las nanoestructuras las cuales pueden ser: películas delgadas, nanoesferas, nanotubos, nanofibras, nanoagujas, entre otras (Nunes et al., 2018). Debido a las ventajas anteriormente mencionadas, en los últimos años se han estudiado y reportado distintos óxidos metálicos siendo el óxido de tungsteno (WO_3) uno de ellos. El óxido de tungsteno (WO_3) es un material semiconductor de tipo *n*, perteneciente a los óxidos de metales de transición (TMO, por sus siglas en inglés), el cual ha sido estudiado durante los últimos años debido a sus propiedades ópticas y eléctricas. El WO_3 presenta características como estabilidad térmica, sitios de superficie activa, una banda

prohibida ancha, así mismo se trata de un material electrocrómico, permitiendo que el material pueda ser aplicado en fotocatalizadores, fotoelectrodos y fotocromismo. Además, este material muestra transformaciones estructurales, lo que permite obtener diferentes morfologías según la técnica de síntesis del material, concediendo así un alto potencial al material para ser aplicado en diferentes áreas, especialmente en el desarrollo de tecnología de sensores de gas (Nakate et al., 2021; Nunes et al., 2018).

Las síntesis de nanomateriales constituidos por óxidos metálicos se llevan a cabo mediante dos tipos de métodos, el primero se conoce como aproximación de “arriba hacia abajo” (Top – Down) y se pueden usar como métodos únicos o combinarse para producir películas y/o partículas nanoestructuradas, se caracteriza por realizar pequeñas estructuras mediante cortes sucesivos de material a granel, ejemplos de estas técnicas son: la pulverización catódica por radiofrecuencia, la molienda mecánica, la deposición por láser de pulso (PLD, por sus siglas en inglés) y ablación láser. El segundo método se conoce como aproximación de “abajo hacia arriba” (Bottom – Up) y se caracteriza por la generación de partículas creadas a partir de bloques de construcción más pequeños, así como el uso de procedimientos químicos para poder llevar a cabo la síntesis de la nanoestructura, así mismo, es un método simple y rentable, ejemplos de estas técnicas son: la deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés), síntesis hidrotermal y solvothermal, electrohilado, electrodeposición, método sol – gel y pirólisis por pulverización de llama (Nunes et al., 2018).

Óxido de tungsteno (WO_3)

El óxido de tungsteno o trióxido de tungsteno es un semiconductor tipo *n* con un ancho de banda prohibida (“band gap”, en inglés) de 2.5 a 3.2 eV, el cual tiene propiedades ferroeléctricas, fotoeléctricas y electrocrómicas. Este material cristaliza en distintas fases dependiendo de la temperatura: triclinica de -43 a 17°C, monoclinica de 17 a 330°C, ortorrómbica de 330 a 740°C y tetragonal a una temperatura mayor de 740°C (Nunes et al., 2018).

La fase monoclinica, mostrada en la Figura 2, es la más estable a temperatura ambiente y presenta una estructura cristalina tipo perovskita. Las propiedades eléctricas de este compuesto se rigen principalmente por la falta de átomos de oxígeno y otros defectos estructurales. Estos defectos pueden alterar la distribución de cargas dentro de la red cristalina, afectando así la conductividad eléctrica y otros comportamientos electrónicos del compuesto (Gutpa et al., 2022).

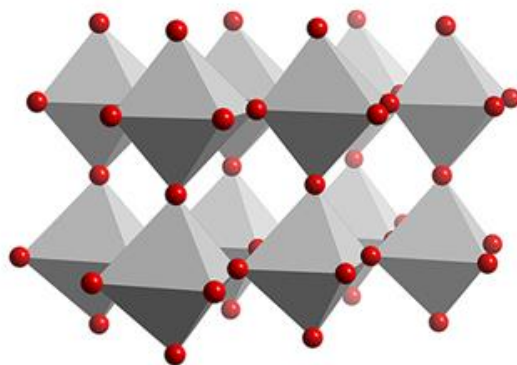


Figura 2: Modelo estructural de WO₃ fase monoclinica.

Mecanismos de detección de gases en óxidos metálicos semiconductores

En los sensores de óxidos metálicos semiconductores, el mecanismo para detectar gases consta de dos funciones principales: la de receptor y la de transductor. La función de receptor se ocupa de identificar el gas objetivo en la interfaz entre el gas y el sólido, lo que implica variaciones electrónicas en la superficie de los óxidos metálicos. Por su parte, la función de transductor convierte estos cambios en la superficie en variaciones de resistencia eléctrica dentro del sensor (Figura 3) (Dey, 2018).

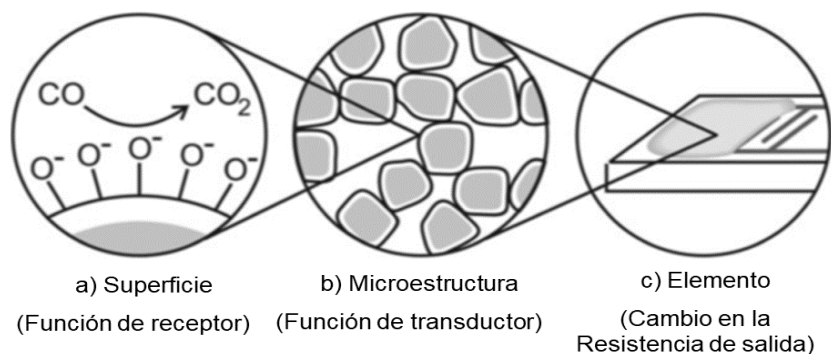


Figura 3: Funciones de receptor y transductor del sensor de gas de óxido metálico semiconductor. Imagen tomada de Dey, 2018, p. 210.

Las propiedades químicas del oxígeno en la superficie del óxido metálico semiconductor son cruciales para la función de receptor en un sensor, ya que determinan la capacidad del óxido metálico para interactuar con el gas objetivo. Esta función puede modificarse añadiendo aditivos a la superficie del óxido metálico. Los cambios en la función de receptor resultan en variaciones importantes en la sensibilidad del sensor (Dey, 2018). A su vez, la función de transductor convierte la señal generada por la presencia del gas analito en la superficie del óxido metálico en una señal eléctrica producto de un cambio en el equilibrio de la reacción del oxígeno en la superficie y el cambio en el oxígeno quimiosorbido (Dey, 2018).

La conductividad de los sensores de gas basados en semiconductores de óxidos metálicos está influenciada por el mecanismo de transferencia de carga entre las especies gaseosas adsorbidas y los óxidos metálicos semiconductores, así como por la reacción del gas analito en la superficie del sensor. En consecuencia, el principio de detección de gases en estos sensores se fundamenta en la interacción entre el gas y la superficie del semiconductor, que ocurre predominantemente en los límites de grano de los óxidos metálicos. Durante la detección de gases, se producen diversos procesos en los óxidos metálicos, tales como reacciones de reducción y oxidación del semiconductor, adsorción de especies químicas directamente sobre el semiconductor, transferencia de electrones desde la banda de conducción hacia estados superficiales localizados y

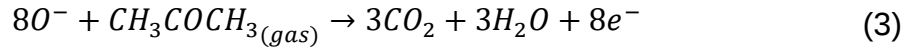
viceversa, efectos catalíticos, y reacciones químicas complejas entre las diferentes especies adsorbidas (Dey, 2018).

Cuando un sensor se calienta a altas temperaturas, los electrones libres pueden moverse con facilidad a través de los límites de grano en las películas de los semiconductores de óxidos metálicos. En un entorno con abundante oxígeno, las moléculas de oxígeno se adsorben en la superficie del material, generando una barrera potencial en los límites de grano. Esta interacción con el oxígeno atmosférico produce una capa de especies de oxígeno cargadas en la superficie del semiconductor de óxido metálico, las cuales atrapan electrones del material subyacente. Esta capa cargada previene que otros electrones del material interactúen con la superficie, creando una región empobrecida en electrones y elevando la barrera potencial en los límites de grano. Como resultado, el flujo de electrones se ve restringido y la resistencia del material aumenta. A temperaturas menores a 147 °C, el oxígeno se adsorbe como O_2^- , mientras que en el rango de 147 °C a 397 °C, se adsorbe como O^- , que es la temperatura típica para el funcionamiento de los sensores de gas. Por encima de 397 °C, se forma O_2^- . Los electrones necesarios para este proceso provienen de sitios donadores con vacantes de oxígeno intrínsecas, siendo extraídos de la banda de conducción y atrapados en la superficie, lo que da lugar a una capa empobrecida en electrones conocida como capa de carga espacial (Dey, 2018).

A) Mecanismo de reacción del sensado de acetona en un nanosensor de WO_3 tipo n :

De acuerdo con Verma et al. (2024) la acetona, siendo un gas reductor, dona electrones en semiconductores tipo n , lo que incrementa la densidad de electrones libres disponibles para conducir corriente generando así un aumento de la conductividad y por lo tanto ocurre una disminución en la resistencia (Tabla 1).

El fenómeno que ocurre durante la interacción de las moléculas de acetona con la película de WO_3 puede ser descrita por la siguiente reacción (Verma et al., 2024):



Donde:

$8O^-$ representa al oxígeno adsorbido en la película de WO_3 .

$CH_3COCH_{3(gas)}$ es la acetona.

$3CO_2 + 3H_2O$ son los productos generados debido a la reducción de la acetona.

$8e^-$ son los electrones liberados.

B) Mecanismo de reacción del sensado de hidrógeno en un nanosensor de WO_3 tipo n:

La reacción del mecanismo de sensado de hidrógeno como gas reductor, en un material semiconductor tipo n como el WO_3 , se pueden describir de la siguiente manera (aunque la naturaleza precisa del oxígeno quimioadsorbido sigue siendo motivo de discusión): a temperaturas operativas menores a $250^\circ C$, es probable que el oxígeno molecular esté adsorbido de manera física o química. Cuando el sensor entra en contacto con hidrógeno (H_2), el gas se adsorbe en la superficie del sensor y reacciona con el oxígeno previamente adsorbido a través de las siguientes reacciones (Maity et al., 2015):



Donde:

O^- representa al oxígeno adsorbido en la película de WO_3 .

H_2 es el hidrógeno.

H_2O es el producto generado debido a la reducción por el hidrógeno.

e^- son los electrones liberados

Técnicas de caracterización

Microscopio electrónico de barrido

Un microscopio electrónico es un instrumento que utiliza haces de electrones en lugar de luz visible para magnificar objetos a una resolución mucho mayor que la de un microscopio óptico convencional. La principal función de un microscopio electrónico es producir imágenes ampliadas y detalladas de muestras a nivel microscópico y nanométrico. También es posible examinar la composición, estructura y propiedades de diversos tipos de muestras, incluyendo materiales biológicos, minerales, polímeros, entre otros (Murty et al., 2013).

Su funcionamiento consiste inicialmente de la generación de electrones: un filamento emite electrones que son acelerados y enfocados hacia la muestra. Al interactuar con la muestra, estos electrones generan diferentes tipos de señales, las cuales son detectadas y procesadas electrónicamente para formar una imagen ampliada de la muestra. Entre estas señales se incluyen (Murty et al., 2013):

- **Electrones retrodispersados:** Estos electrones cambian de dirección debido a la interacción con los núcleos atómicos pesados de la muestra y proporcionan información sobre la composición de la superficie.
- **Electrones secundarios:** Son electrones que son emitidos desde la superficie de la muestra tras interactuar con el haz de electrones primarios. Estos electrones se utilizan para generar imágenes que revelan la topografía de la superficie de la muestra.
- **Rayos X:** Cuando el haz de electrones golpea la muestra, algunos electrones pueden ser expulsados de los átomos internos de la muestra, dejando vacantes. Los electrones de capas externas pueden caer a estos niveles vacantes, emitiendo rayos X característicos que son específicos para cada elemento químico presente en la muestra.

Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es una técnica analítica utilizada para identificar y caracterizar la estructura cristalina de materiales sólidos. Funciona

mediante la difracción de un haz de rayos X por los átomos de una muestra, lo que permite determinar la disposición atómica de los átomos en el material (Murty et al., 2013).

Principio de funcionamiento:

Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, los átomos dentro del cristal dispersan los rayos X debido a la interacción entre los electrones del átomo y el campo eléctrico del haz de rayos X. Este fenómeno se conoce como difracción de rayos X. La difracción ocurre de manera constructiva cuando la diferencia de camino óptico entre los rayos X dispersados por dos planos de átomos adyacentes en el cristal es un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X. Finalmente, un detector registra la intensidad de los rayos X difractados a diferentes ángulos de dispersión (θ). El resultado es un patrón de difracción con picos de intensidad que varían según el ángulo de dispersión, reflejando la estructura cristalina característica de la muestra (Murty et al., 2013).

Técnica de síntesis HFCVD

Existen diferentes técnicas para la deposición de WO_3 con el fin de obtener películas delgadas, una de ellas se conoce como deposición química en fase de vapor asistido por filamento caliente (HFCVD, por sus siglas en inglés), esta técnica al igual que otras basadas en deposición química es que se requieren atmósferas bien controladas y temperaturas generalmente inferiores a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. La técnica HFCVD es un proceso de naturaleza física y química, se usan principalmente tungsteno (W), tántalo (Ta) y otros metales de transición como materiales de síntesis, en la síntesis participan las moléculas de oxígeno y los átomos de metal para formar un óxido metálico y por medio de un proceso de oxidación – sublimación se lleva a cabo la deposición de una película delgada del óxido metálico sobre la superficie de un sustrato. Es posible obtener películas uniformes y reproducibles variando parámetros como el material del filamento, la temperatura del filamento, la temperatura del sustrato, la distancia entre el filamento y el sustrato, o la presión del reactor. Además, esta técnica proporciona tasas de deposición altas, utiliza

componentes de bajo costo y cuenta con un proceso de síntesis relativamente sencillo (Cruz et al., 2019; Tan et al., 2021).

Zeolitas y su aplicación en el sensado de gases:

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos conformadas por SiO_4 y AlO_4 , debido a la unión de sus átomos presenta una estructura tridimensional con poros de tamaño molecular de esta manera se tiene una estructura de filtro molecular de gran superficie, así mismo cuentan con un centro catalíticamente activo, estas propiedades contribuyen a una difusión selectiva y a que el material reaccione con moléculas de gas específicas, debido a esto es que se utilizan para mejorar la selectividad de los sensores de gas (Sun et al., 2021). El tipo y composición de la zeolita afectará directamente sus propiedades químicas, una relación baja de Si/Al provoca un carácter hidrofílico, característico de las zeolitas tipo LTA, de modo opuesto, una alta relación Si/Al genera un comportamiento hidrofóbico, característico de las zeolitas MFI (Modernita). El tipo de relación Si/Al de la zeolita establece el contenido de cationes que pueden moverse a través de las cavidades de las zeolitas, así como los centros ácidos por celda unitaria, lo que influye en la conductividad iónica del material al interaccionar con las moléculas de gas. La relación Si/Al es de gran importancia ya que define la cantidad de centros ácidos por celda unitaria y el contenido de cationes móviles, lo cual afecta la conductividad iónica del material en presencia de moléculas de gas. Adicionalmente, la porosidad interna de las zeolitas contribuye a áreas superficiales extensas con sitios reactivos, lo que favorece interacciones fuertes entre las paredes de los poros y las moléculas de gas. La incorporación de zeolitas en sensores de gas ha mostrado ser efectiva para separar y detectar concentraciones mínimas de vapores. Cuando se combinan con materiales tipo n y tipo p , las zeolitas demuestran una gran eficiencia en la detección selectiva de vapores de hidrocarburos tanto saturados como no saturados, solventes, gases inorgánicos y gases traza, como los que se encuentran en el aliento humano (Tarttelin et al., 2017).

Autores como: Tarttelin et al. (2017), Zeng et al. (2018) y Sun et al., (2021), han reportado mejoras en la sensibilidad y selectividad de los sensores basados en

óxidos metálicos al incorporar una zeolita. A continuación, en la Tabla 2 se muestra una tabla con los datos más relevantes reportados en estos estudios.

Material de la capa activa y morfología	Zeolita	Espesor (μm)	Gas / Vapor objetivo	Resultados	Referencia
SnO ₂ Película gruesa	Na-A, H-Y y HZSM-5	SnO ₂ : ~130 μm Zeolita: ~26 μm	Etano, propano, butano, etanol, isopropanol, acetona y tolueno	Los sensores modificados con zeolita H-ZSM-5 respondieron mejor al tolueno, mientras que los de Na-A mejoraron la detección de acetona. La zeolita H-Y mostró mejoras moderadas en la detección de tolueno y etanol. Aunque no fue tan efectiva como H-ZSM-5 para tolueno.	Tarttelin et al., 2017
SnO ₂ Nanofibras	HZSM-5	No se especifica	Formaldehído, acetona, etanol e isopropanol	Los sensores mostraron respuestas rápidas y efectivas a los vapores objetivo, con una mejora notable en la sensibilidad al formaldehído y a la acetona en condiciones controladas.	Sun et al., 2021
Pd/WO ₃ Nanoláminas	Pt/HZSM-5	Pd/WO ₃ : ~100 μm Pt/HZSM-5: ~50 μm	Metanol, acetona, etanol y CO	Los sensores mostraron alta sensibilidad y selectividad a metanol y acetona a 350 °C, con respuestas rápidas y tiempos de recuperación efectivos.	Zeng et al., 2018

Tabla 2: Resumen de los resultados obtenidos al incorporar una zeolita en sensores de óxidos metálicos semiconductores.

Zeolita LTA

Desde su descubrimiento, la estructura cristalina de la zeolita A (LTA) ha sido ampliamente estudiada, y se han propuesto múltiples aplicaciones para este material. Entre ellas se encuentran su uso en sensores como un filtro molecular, como catalizadores, en el tratamiento de aguas, en la química verde, y como un componente esencial en la formulación de detergentes, entre otras. Estas propiedades han incrementado significativamente las aplicaciones potenciales de la zeolita LTA, cuya producción representa el 73% de la producción total de zeolitas sintéticas, consolidándola como un químico inorgánico de gran importancia. Además, existen varias rutas sintéticas para la producción de zeolita LTA que permiten obtener compuestos con inclusiones de metales u óxidos metálicos, materiales jerárquicos, zeolitas magnetizadas y nanozeolitas. Aunque la síntesis de zeolita LTA sódica (NaA) con una relación $\text{Si}/\text{Al}=1$ es la más común, también es posible obtenerla con una relación $\text{Si}/\text{Al}>1$ a través de distintas rutas sintéticas, llegando incluso a obtener una forma pura de sílice. Algunos estudios señalan que, aunque la estabilidad térmica y química se mejora considerablemente para relaciones $\text{Si}/\text{Al}>1$, características como la alta selectividad, no toxicidad y propiedades mecánicas asociadas al material con una relación $\text{Si}/\text{Al}=1$ continúan siendo una mejor opción desde un punto de vista comercial (Antúnez et al., 2021).

En general, se han propuesto dos mecanismos principales para que las capas de zeolitas distingan las moléculas en fase gaseosa que llegan a la superficie del sensor. El primero se refiere al tamizado molecular, donde las zeolitas, como la zeolita LTA (zeolita A), poseen canales o cavidades que solo permiten el paso de moléculas cuyo tamaño sea igual o menor que el de sus poros. Esto significa que las moléculas más grandes no pueden atravesar la estructura de la zeolita. El segundo mecanismo está relacionado con las interacciones específicas entre las zeolitas y las moléculas en fase gaseosa, principalmente a través de procesos de adsorción selectiva. Estos procesos pueden ser ajustados mediante la modificación de la composición de las zeolitas, como la relación Si/Al . La zeolita LTA, que tiene una baja relación Si/Al , es notablemente eficaz en la adsorción de agua y moléculas

polares debido a su alta afinidad hacia estas sustancias. En contraste, otras zeolitas con una mayor relación Si/Al, como la HZSM-5, tienden a adsorber preferentemente moléculas menos polares, como los hidrocarburos parafínicos. Debido a sus características únicas, como el tamaño de sus poros y la relación Si/Al, la zeolita LTA juega un papel crucial en aplicaciones de sensores, donde su capacidad de adsorción selectiva puede ser explotada eficazmente (Kadja et al., 2022).

Los sistemas de poros en las zeolitas se clasifican según el número y sistema de anillos en categorías como poros pequeños, medianos y grandes. En el caso de las zeolitas LTA, los poros se consideran pequeños, con un diámetro aproximado de 4 Å. Estos poros están enmarcados por una estructura formada por 8 tetraedros TO_4 , donde T puede ser sílice (SiO_2) o alúmina (Al_2O_3). Esta configuración proporciona a las zeolitas LTA sus características específicas de tamaño de poro y estructura, que son cruciales para sus aplicaciones en separación molecular y catálisis (Kadja et al., 2022).

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA

En el presente capítulo se describe la metodología realizada en este proyecto de investigación. El diseño experimental se estructuró en cinco etapas:

- **Síntesis de la capa activa:** Se consideró la metodología propuesta por Cruz et al., (2019) para sintetizar la capa activa de WO_3 empleando la técnica de síntesis HFCVD.
- **Preparación y deposición de zeolitas:** Se prepararon mezclas de zeolita y se depositaron sobre diferentes sustratos utilizando dos técnicas: goteo y "spin-coating".
- **Caracterización de las muestras:** Las muestras se caracterizaron mediante microscopio electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD).
- **Fabricación del sensor:** Se fabricó el sensor de gas integrando la mezcla de zeolita LTA a la capa activa de WO_3 .
- **Caracterización del sensor:** Finalmente, se evaluó la respuesta conductimétrica del sensor a diversas condiciones de temperatura y concentración.

Etapas 1: Síntesis de la capa activa de WO_3

La síntesis de la capa activa de WO_3 implicó la preparación de los sustratos de silicio (Si) y el filamento de tungsteno (W) para posteriormente ser colocados en el reactor tubular, a continuación, se describe a detalle cada uno de los pasos:

A) Preparación del sustrato de silicio (Si) y filamento de tungsteno (W):

Se realizó un tratamiento para limpiar los sustratos de Si y el filamento de W, el cuál consistió en un lavado ultrasónico de 5 minutos en xileno ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) y finalmente 2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) (Figura 4), posteriormente la muestra se secó con nitrógeno (N_2).

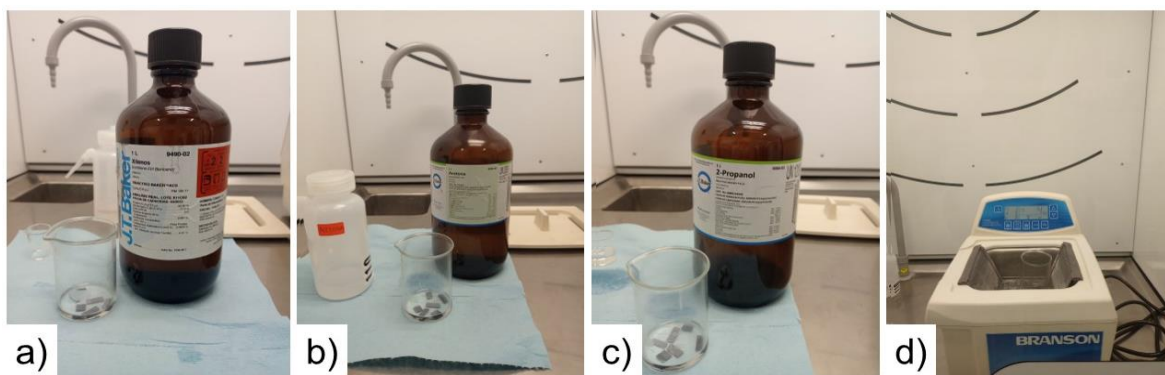


Figura 4: Limpieza de los sustratos. Se observan los sustratos de silicio en un vaso de precipitado y la sustancia empleada para la limpieza a) xileno, b) acetona, c) 2-propanol. d) baño ultrasónico de la marca Branson en dónde se colocaron los sustratos.

B) Deposición de la capa activa de WO_3 :

Mediante la técnica de deposición química en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD, por sus siglas en inglés) se colocó el filamento de W y un sustrato de Si dentro de un reactor tubular a una distancia de 18 mm y se hizo vacío mediante una bomba de alto vacío de la marca Felisa® (modelo FE-1405) durante 10 minutos hasta alcanzar 10^{-3} Torr, en la Figura 5 se muestra el esquema del reactor tubular para llevar a cabo la síntesis de WO_3 . Después se aplicó un voltaje de 7.5 V con una corriente de 2.5 A durante 30 segundos, el filamento de W alcanza una temperatura de aproximadamente 1800°C y por medio de un proceso de oxidación – sublimación se lleva a cabo la deposición del material de interés en el sustrato de Si. Una vez que se llevó a cabo la deposición de la capa nanoestructurada en el sustrato, se realizó un tratamiento térmico o “recocido” de la muestra a una temperatura de 500°C durante 4 horas para finalmente obtener óxido de tungsteno (WO_3). En la Figura 6 se pueden observar las muestras antes y después del recocido.

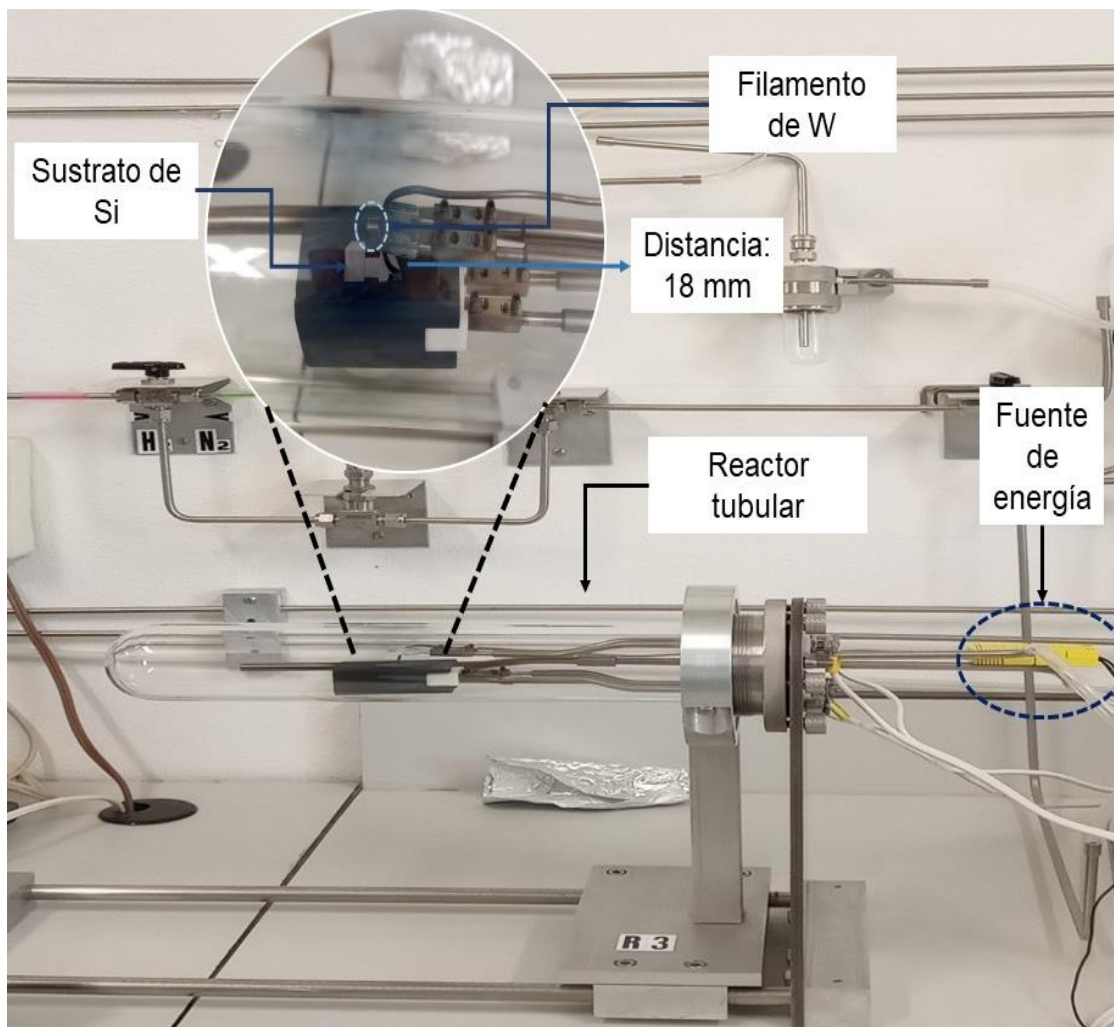


Figura 5: Arreglo del reactor tubular que se usó en la parte experimental para llevar a cabo la síntesis del WO_3 por medio de la técnica de síntesis HFCVD. La distancia entre el filamento de W y el sustrato de Si fue de 18 mm.

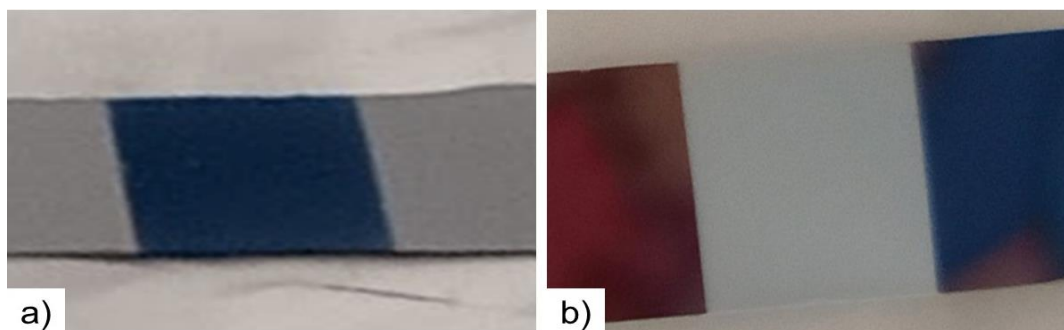


Figura 6: Se muestran los sustratos de Si con el depósito de la capa activa WO_3 a) sin recocido y b) después del recocido. Se observa un cambio de color de azul a gris en las muestras debido a una reacción estequiométrica.

Etapas 2: Elaboración y depósito de las mezclas de zeolita

A) Pretratamiento de la zeolita:

Se realizó un tratamiento térmico a la zeolita de interés con el fin de remover la humedad, para ello se llevó a una temperatura de 100 °C durante 40 min en una mufla (Figura 7).



Figura 7: Mufla programada a una temperatura de 100°C durante 40 minutos para remover la humedad de la zeolita.

B) Preparación de las muestras:

Durante esta etapa se evaluaron distintas concentraciones de mezclas de zeolita LTA usando como disolvente propilenglicol ($C_3H_8O_2$, PG). Debido a que la zeolita se encuentra en estado sólido, se consideró la ecuación (5) para concentraciones en porcentaje peso / peso para la preparación de las mezclas:

$$\% \frac{P}{P} = \frac{\text{masa soluto (g)}}{\text{masa solución (g)}} \cdot 100 = \frac{\text{masa soluto}}{\text{masa soluto} + \text{masa disolvente}} \cdot 100 \quad (5)$$

Para poder añadir el disolvente que se encuentra en estado líquido se consideró la densidad (ρ) de este, se sabe que:

$$\rho = \frac{\text{masa (g)}}{\text{volumen (mL)}} \quad (6)$$

De esta manera se obtuvo la ecuación (7) para determinar el volumen en mL de PG necesario para la preparación de las mezclas de zeolita en función de la concentración %P/P y de la masa del soluto:

$$V_{PG} = \frac{\left[\frac{m_{zeolita}}{\left(\frac{\%P/P}{100} \right)} - m_{zeolita} \right]}{\rho_{PG}} \quad (7)$$

Para los cálculos, se consideró un valor de ρ del PG de 1.04 g/mL.

Procedimiento:

1. Se pesaron 0.05 g de zeolita LTA en una balanza analítica de la marca Sartorius® (Figura 8).
2. Teniendo en cuenta el porcentaje peso / peso (P/P) que se deseaba preparar se añadió el volumen de disolvente (PG) en un vial ámbar de 5 mL (Tabla 3).
3. El vial se selló con cinta Parafilm® y se llevó a agitación sónica durante 30 minutos. Luego la muestra se llevó a agitación magnética a 500 revoluciones por minuto (rpm) (velocidad nivel 2 del motor de la parrilla) durante 15 minutos (Figura 8).

% P/P	V _{disolvente} (mL)
10	0.43
15	0.27
20	0.19

Tabla 3: Volumen de PG requerido para la preparación de las mezclas teniendo en cuenta la concentración en porcentaje peso / peso.

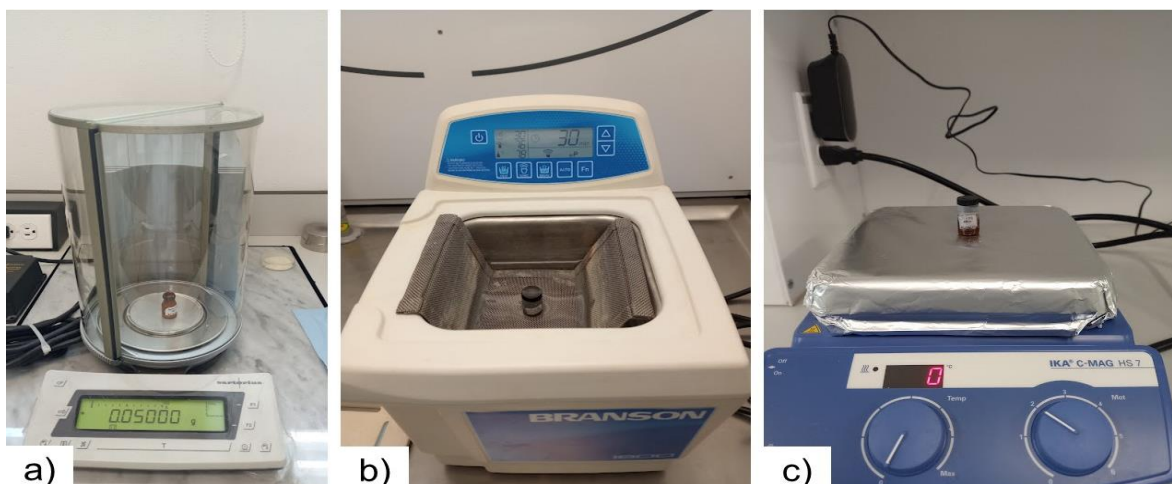


Figura 8: En a) se pesaron los 0.05 g de la zeolita LTA en una balanza analítica, posteriormente en b) se observa el proceso de agitación sónica al que se somete la muestra y finalmente en c) se observa el proceso de agitación magnética que se aplica a la muestra.

Inicialmente se experimentó con diferentes zeolitas como SAPO-34 y HZSM-5, sin embargo, durante la realización de la mezcla con el propilenglicol como disolvente, no se obtuvieron resultados favorables como con la zeolita LTA por tal motivo fueron descartadas. Al final de este documento, en el Anexo A. Procedimiento experimental y caracterizaciones morfológicas de las zeolitas HZSM-5 y SAPO-34, se proporcionan más detalles sobre estas zeolitas y las técnicas empleadas durante el desarrollo experimental así como los resultados de la deposición de las zeolitas.

C) Depósito de las mezclas de zeolita:

Para este proceso se siguieron dos técnicas diferentes, con el objetivo de identificar la más adecuada para el depósito sobre la capa activa, para ello, se utilizaron sustratos de Si con la película de WO_3 y sobre ellas probó la técnica de goteo y la técnica de “*spin-coating*”, las cuales se describen a continuación:

a) Técnica: Microgota

Se usó esta técnica para mezclas del 10%, 15% y 20% P/P de zeolita LTA y PG.

1. Se preparó el sustrato de Si/WO_3 colocando cinta Parafilm ® a los costados de este.

2. Con ayuda de una micropipeta, se colocaron 2.5 μL (1 microgota) de la mezcla de zeolita y PG en la capa activa de WO_3 del sustrato previamente preparado.
3. El sustrato con la gota de la mezcla de interés se llevó a la parrilla donde se evaporó el PG a una temperatura gradual que aumentaba cada minuto y que empezaba en 50°C hasta llegar a los 80°C .
4. Se removió el Parafilm® del extremo de los sustratos de Si con ayuda de unas pinzas de acero inoxidable para laboratorio.
5. La muestra obtenida se guardó para su posterior caracterización.

A continuación, en la Figura 9, se muestran los sustratos de Si/WO_3 obtenidos de la técnica “Microgota” donde en a1, b1 y c1 se refieren a antes de la evaporación en concentración de 10%, 15% y 20% respectivamente. Mientras que a2, b2 y c2 corresponden a las mismas muestras después de evaporar el PG.

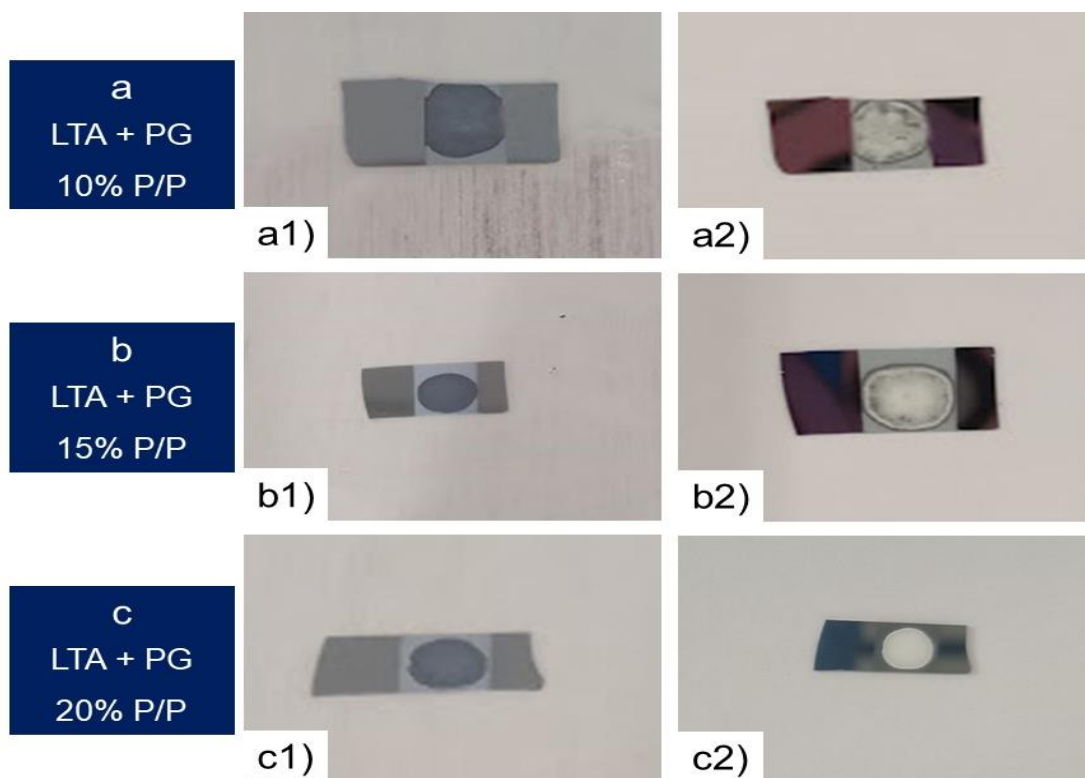


Figura 9: Muestras de Si/WO_3 con el depósito de la mezcla de zeolita LTA por la técnica de microgota antes y después de evaporar el PG.

b) Técnica: “Spin-coating”

1) Proceso de una microgota seguido de un proceso de evaporación

Para esta técnica se utilizaron las mezclas del 10% y 15% P/P de zeolita LTA más propilenglicol.

1. Se preparó el sustrato de Si con la capa activa WO_3 (Si/ WO_3) colocando cinta Parafilm ® a los costados de este (Figura 10).
2. Con ayuda de una micropipeta, se agregaron 2.5 μL (1 microgota) de la mezcla de zeolita y PG en la capa activa de WO_3 del sustrato previamente preparado (Figura 11).
3. La muestra anterior fue llevada al equipo de “spin-coating”, donde se aplicaron distintas revoluciones por minuto (rpm) durante un minuto (Figura 11) con el fin de poder encontrar las condiciones óptimas (Tabla 4).
4. La muestra obtenida se llevó a una parrilla de calentamiento donde se evaporó el propilenglicol a una temperatura gradual que aumentaba cada minuto y que empezaba en 50°C hasta llegar a los 80°C.
5. Se removió el Parafilm ® de los sustratos de Si con ayuda de unas pinzas de acero inoxidable para laboratorio.
6. La muestra resultante se guardó para su posterior caracterización.

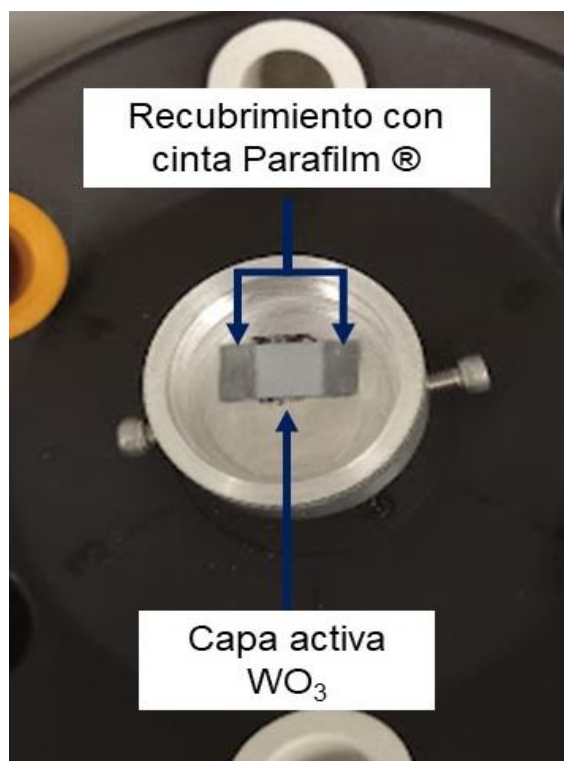


Figura 10: Recubrimiento del sustrato de Si/WO₃ con cinta parafilm a los costados.

Revoluciones por minuto (rpm)	Tiempo (min)
1, 250	1
2, 500	1
5, 000	1

Tabla 4: Condiciones experimentales para encontrar el valor óptimo de rpm de la técnica "spin-coating" por medio del proceso de una microgota seguido de un proceso de evaporación.

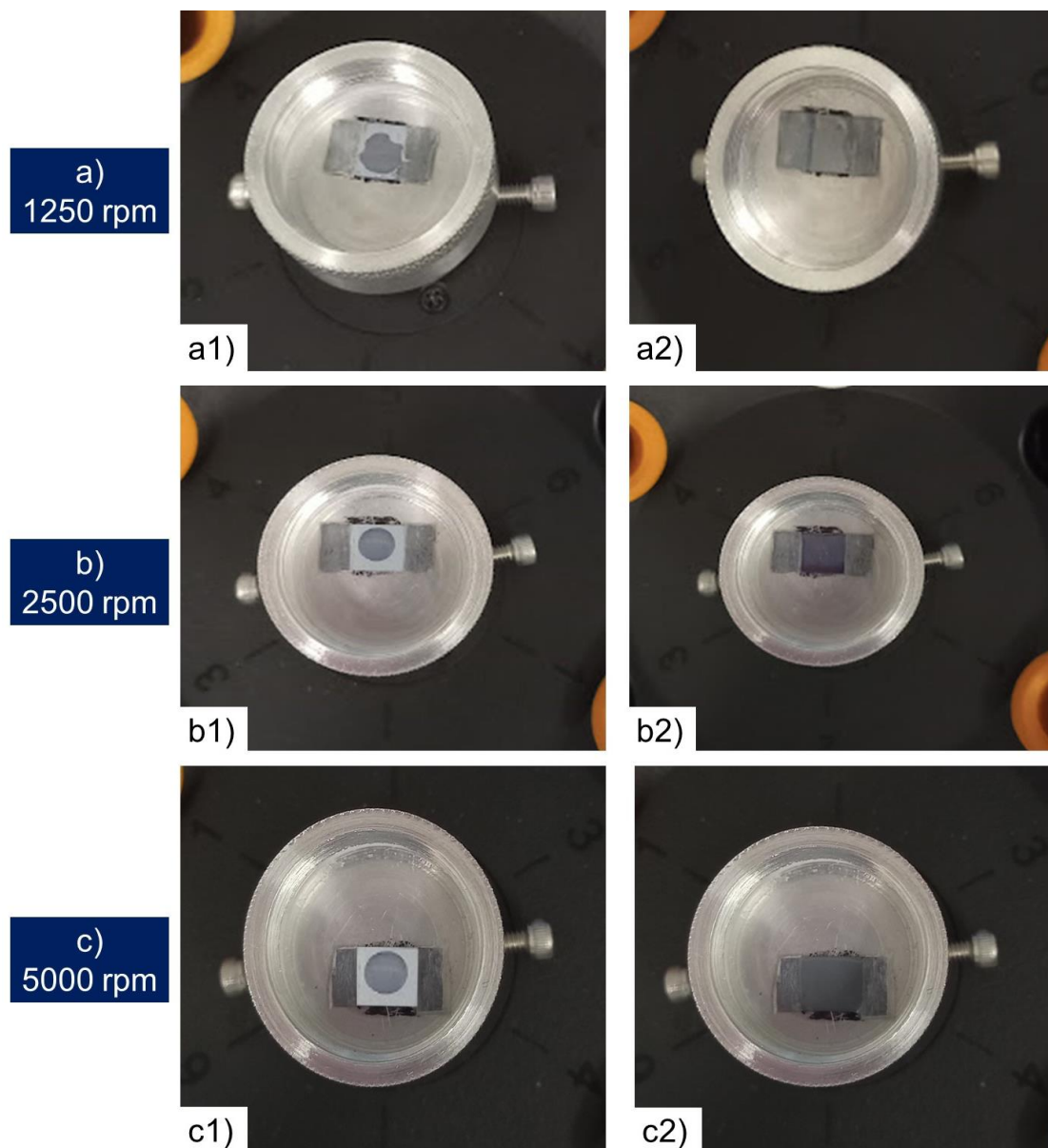


Figura 11: Muestras de los sustratos con la película de WO_3 y una gota de $2.5 \mu\text{L}$ de PG al 10 % P/P antes de emplear la técnica de “spin-coating” (a2, b2 y c2). Después de emplear la técnica de “spin-coating” a 1250, 2500 y 5000 rpm (a2, b2 y c2).

2) Proceso de dos microgotas seguido de un proceso de evaporación

Para esta técnica se utilizaron las mezclas del 10% y 15% P/P de zeolita LTA más propilenglicol.

1. Se preparó el sustrato de Si/WO_3 colocando cinta Parafilm ® a los costados de este.

2. Con ayuda de una micropipeta, se agregaron 2.5 μL (1 microgota) de la mezcla de zeolita y PG en la capa activa de WO_3 del sustrato previamente preparado.
3. La muestra anterior fue llevada al equipo de “*spin-coating*”, donde se aplicaron distintas revoluciones por minuto (rpm) durante un minuto con base en las condiciones óptimas encontradas en el proceso 1 (Tabla 5).
4. Posteriormente, se agregó una segunda microgota (2.5 μL) sobre la capa activa de WO_3 y se volvieron a aplicar distintas revoluciones por minuto durante un minuto (Figura 12).
5. La muestra obtenida se llevó a una parrilla de calentamiento donde se evaporó el propilenglicol a una temperatura gradual que aumentaba cada minuto y que empezaba en 50°C hasta llegar a los 80°C.
6. Se removió el Parafilm® de los sustratos de Si con ayuda de unas pinzas de acero inoxidable para laboratorio.
7. La muestra resultante se guardó para su posterior caracterización.

Mezcla (% P/P)	Revoluciones por minuto (rpm)	Tiempo (min)
10 % LTA + PG	5, 000	1
15 % LTA + PG	2, 500	1

Tabla 5: Condiciones experimentales para encontrar el valor óptimo de rpm de la técnica “spin-coating” por medio del proceso de dos y cuatro microgotas seguido de una evaporación.

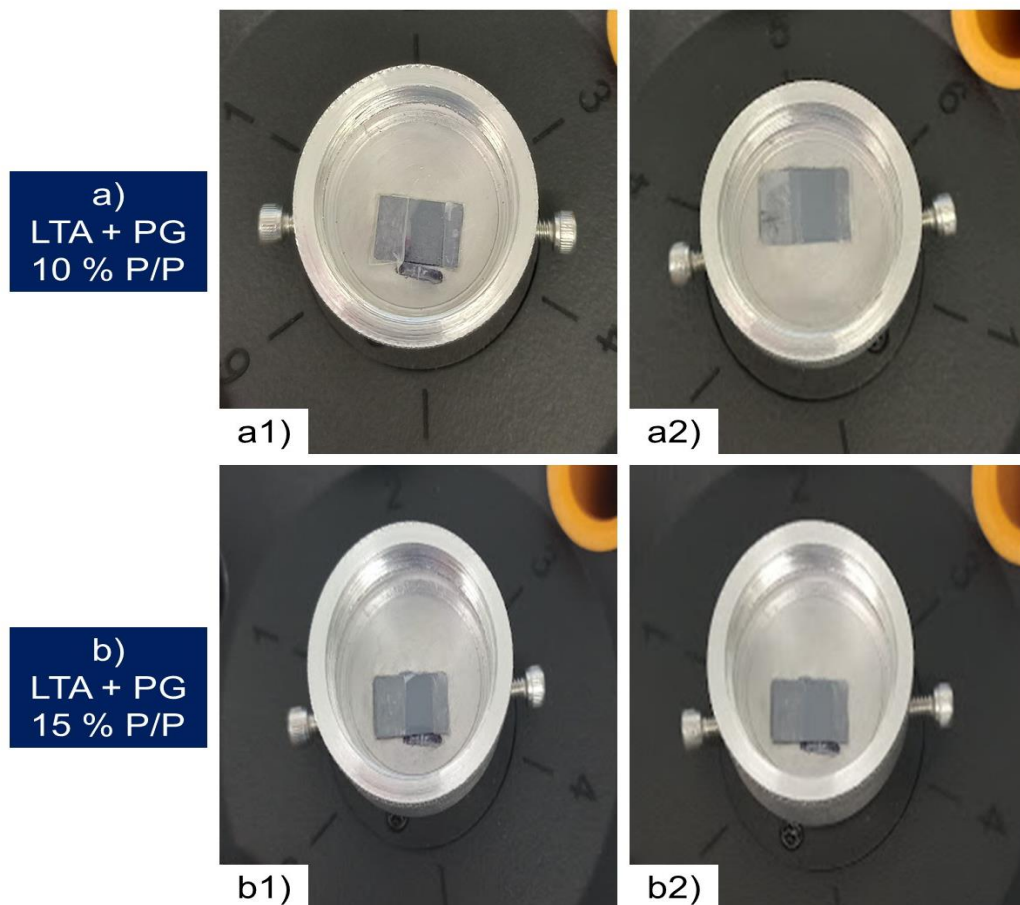


Figura 12: Muestras de la mezcla de zeolita LTA y PG tras la adición de la primera gota de 2.5 μ L, seguida de la aplicación de 5,000 rpm (a1) y 2,500 rpm (b1) durante 1 minuto. Posteriormente, se muestra el resultado después de incorporar una segunda microgota y aplicar 5,000 rpm (a2) y 2,500 rpm (b2) durante 1 minuto.

3) Proceso de cuatro microgotas seguido de un proceso de evaporación

Para esta técnica se utilizaron las mezclas del 10% y 15% P/P de zeolita LTA más propilenglicol.

1. Se preparó el sustrato de Si/WO₃ colocando cinta Parafilm ® a los costados de este.
2. Con ayuda de una micropipeta, se agregaron 2.5 μ L (1 microgota) de la mezcla de zeolita y PG en la capa activa de WO₃ del sustrato previamente preparado.

3. La muestra anterior fue llevada al equipo de “*spin-coating*”, donde se aplicaron distintas revoluciones por minuto (rpm) durante un minuto con base en las condiciones óptimas encontradas en el proceso 1 (Tabla 5).
4. Posteriormente, se agregó una segunda microgota sobre la capa activa de WO_3 y se volvieron a aplicar distintas revoluciones por minuto, el proceso se repitió hasta completar un total de 4 microgotas (Figura 13).
5. La muestra obtenida se llevó a una parrilla de calentamiento donde se evaporó el propilenglicol a una temperatura gradual que aumentaba cada minuto y que empezaba en 50°C hasta llegar a los 80°C .
6. Se removió el Parafilm® de los sustratos de Si con ayuda de unas pinzas de acero inoxidable para laboratorio.
7. La muestra resultante se guardó para su posterior caracterización.

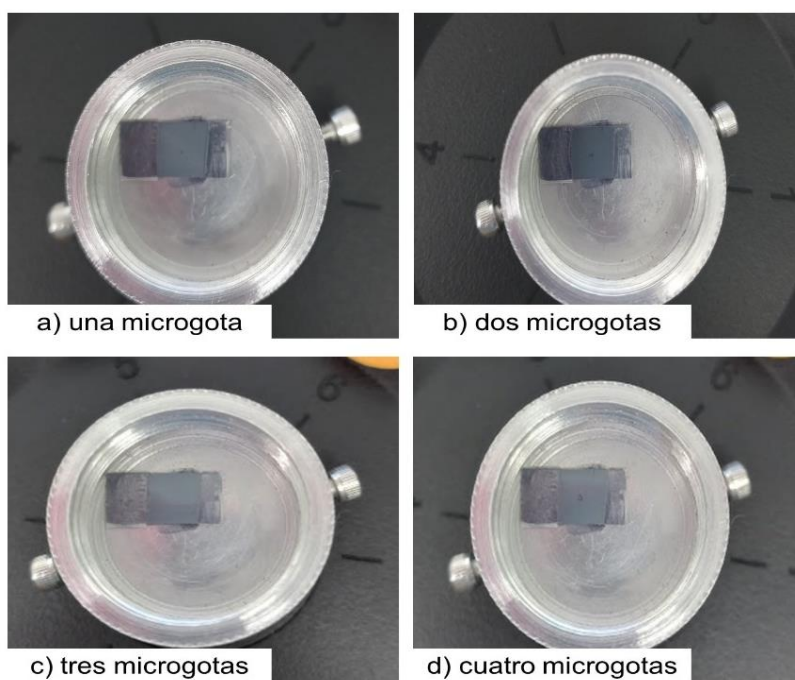


Figura 13: Exploración al adicionar un total de 4 microgotas ($2.5\ \mu\text{L}$) de zeolita LTA + PG al 10% P/P sobre el sustrato de Si/WO_3 y aplicar 5,000 rpm durante 1 minuto entre cada microgota.

4) Proceso de doble ciclo de una microgota seguido de un proceso de evaporación

Para esta técnica se utilizaron las mezclas del 10% y 15% P/P de zeolita LTA más propilenglicol.

1. Se preparó el sustrato de Si/WO₃ colocando cinta Parafilm ® a los costados de este.
2. Con ayuda de una micropipeta, se agregaron 2.5 µL (1 microgota) de la mezcla de zeolita y PG en la capa activa de WO₃ del sustrato previamente preparado.
3. La muestra anterior fue llevada al equipo de “*spin-coating*”, donde se aplicaron distintas revoluciones por minuto (rpm) durante un minuto con base en las condiciones óptimas encontradas en el proceso 1 (Tabla 6).
4. La muestra obtenida se llevó a una parrilla de calentamiento donde se evaporó el propilenglicol a una temperatura gradual que aumentaba cada minuto y que empezaba en 50°C hasta llegar a los 80°C.
5. Con ayuda de una micropipeta, se agregó una segunda microgota de la mezcla de zeolita y PG en la capa activa de WO₃ que ya contenía una capa de zeolita.
6. Se removió el Parafilm ® de los sustratos de Si con ayuda de unas pinzas de acero inoxidable para laboratorio.
7. La muestra obtenida se guardó para su posterior caracterización.

Mezcla (% P/P)	Revoluciones por minuto (rpm)	Tiempo (min)
10 % LTA + PG	5, 000	1
15 % LTA + PG	2, 500	1

Tabla 6: Condiciones experimentales para encontrar el valor óptimo de rpm de la técnica “*spin-coating*” por medio del proceso doble de una microgota seguido de una evaporación.

A continuación, en la Figura 14, en a1 y b1 se observa el depósito de la microgota de la mezcla de zeolita LTA + PG al 15% P/P sobre el sustrato de Si/WO₃, luego en a2 y b2 se observa el equipo para la aplicación de la

técnica “spin-coating”, posteriormente en a3 y b3 se observa la muestra después de la aplicación de las revoluciones por minuto y finalmente en a4 y b4 se observa el proceso de evaporación del PG de la muestra.

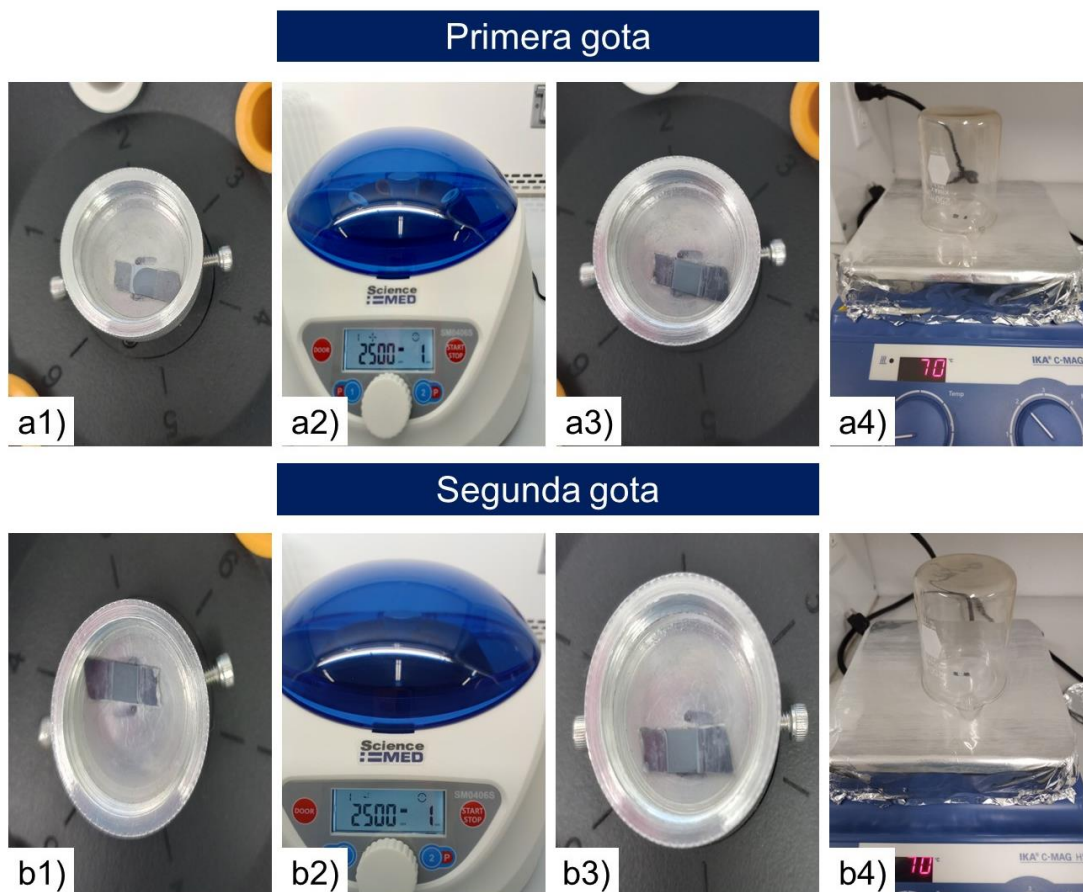


Figura 14: Proceso de doble ciclo de una microgota seguido de una evaporación.

Etapas 3: Caracterización morfológica y estructural del WO_3 y $\text{WO}_3/\text{Zeolita}$

Para la caracterización morfológica se utilizó un microscopio electrónico de barrido de la marca TESCAN VEGA TS513SB, que nos permitió observar de manera detallada la morfología de las capas de WO_3 y $\text{WO}_3/\text{zeolita}$. Además, por medio de un corte transversal en las muestras se evaluó el espesor de las capas depositadas.

Para obtener la información estructural del WO_3 y la zeolita LTA, se empleó un difractor de rayos X de la marca X'PERT PRO MRD de PANalytical. Los datos resultantes fueron indexados utilizando el programa HighScore Plus.

Etapas 4: Fabricación del sensor de gas

La fabricación del sensor de gas se llevó a cabo mediante la aplicación de la técnica de “spin-coating”, utilizando el Proceso de doble ciclo de una microgota seguido de un proceso de evaporación. Se utilizó la mezcla de zeolita LTA + PG al 15% P/P. A continuación, se describe paso a paso el procedimiento empleado:

1. Se depositó una capa de WO_3 sobre un sustrato aislante previsto de interdigitados de oro (Au) por medio de la técnica de HFCVD.
2. Se preparó sustrato de WO_3 con los interdigitados de Au colocando cinta Parafilm® a los costados de este, con el fin de cubrir los electrodos.
3. Con ayuda de una micropipeta, se agregaron 2.5 μL (1 microgota) de la mezcla de zeolita y PG sobre la capa activa de WO_3 del sustrato previamente preparado.
4. La muestra anterior fue llevada al equipo de “spin-coating”, donde se aplicaron 2, 500 revoluciones por minuto (rpm) durante un minuto.
5. La muestra obtenida se llevó a una parrilla de calentamiento donde se evaporó el propilenglicol a una temperatura gradual que aumentaba cada minuto y que empezaba en 50°C hasta llegar a los 80°C.
6. Con ayuda de una micropipeta, se agregó una segunda microgota de la mezcla de zeolita y PG en la capa activa de WO_3 del sustrato previamente preparado.
7. La muestra anterior fue llevada nuevamente al equipo de “spin-coating”, donde se aplicaron 2,500 revoluciones por minuto (rpm) durante un minuto.
8. La muestra obtenida se llevó a una parrilla de calentamiento donde se evaporó el propilenglicol a una temperatura gradual que aumentaba cada minuto y que empezaba en 50°C hasta llegar a los 80°C.
9. Se removió el Parafilm® de los sustratos de Si con ayuda de unas pinzas de acero inoxidable para laboratorio.
10. La muestra resultante se llevó a cabo al sistema de sensado para su posterior caracterización.

A continuación, en la Figura 15 se muestran algunas imágenes del proceso. En a) se muestra el recubrimiento del sustrato con cinta Parafilm®, en b) se observa la colocación del sustrato en el equipo de "spin-coating", en c) se observa la configuración del equipo, en d) se muestra el proceso de evaporación del PG y finalmente en e) se observa la muestra resultante del proceso.

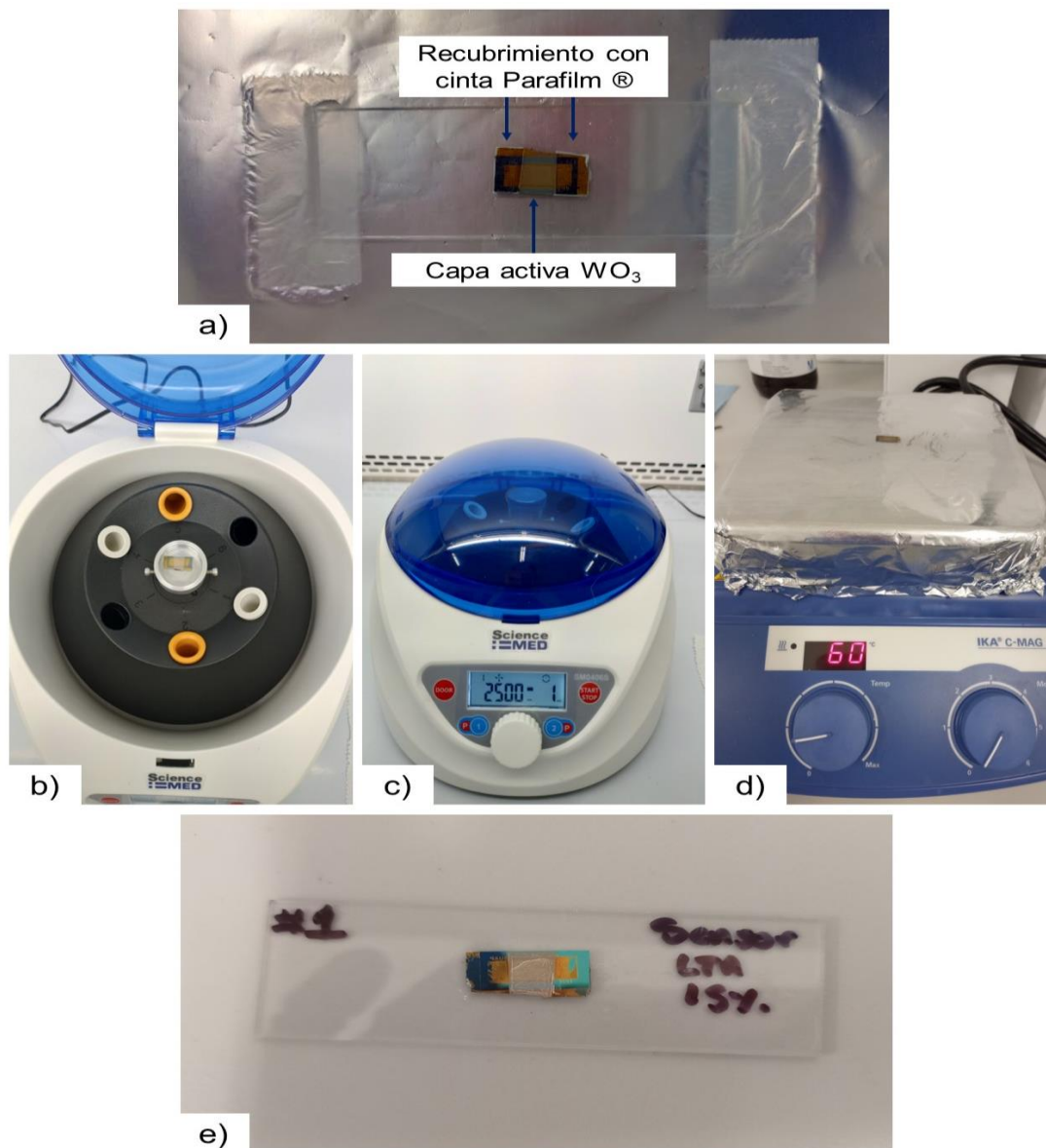


Figura 15: Fabricación del sensor de gas por medio de la técnica de "spin-coating" utilizando el proceso doble de una microgota seguido de un proceso de evaporación.

Etapa 5: Caracterización del sensor conductimétrico

El sistema de sensado (Figura 16) está conformado principalmente por una cámara de cuarzo, controladores de flujo, un mezclador de gases, un burbujeador, un calefactor, un controlador de temperatura y un multímetro modelo Tektronix DMM4050 que se encuentra conectado a una computadora para la adquisición de datos por medio del software LabVIEW. Además, el sistema está diseñado para operar con los siguientes gases: nitrógeno (N_2), dióxido de nitrógeno (NO_2), acetona (C_3H_6O), amoníaco (NH_3), hidrógeno (H_2) y aire sintético (aire). Para este estudio, solo se utilizó aire sintético, hidrógeno y nitrógeno (como gas de arrastre) para el sensado de acetona.

Las condiciones para el sensado de hidrógeno y acetona (usando N_2 como gas de arrastre) se muestran en la Tabla 7, los detalles del cálculo de la concentración en ppm se muestran en el Anexo B. Determinación de la concentración en ppm de hidrógeno y acetona en la cámara de sensado:

Temperatura de operación T _{operación} (°C)	Flujo de H ₂	Flujo de N ₂ (acetona)	Flujo de aire (sccm)	Concentración de H ₂	Concentración de acetona
	(sccm)			(ppm)	
250	6		100	3 000	2 900
	8			4 000	3 800
	10			5 000	4 600
300	6			3 000	2 900
	8			4 000	3 800
	10			5 000	4 600
350	6			3 000	2 900
	8			4 000	3 800
	10			5 000	4 600

Tabla 7: Condiciones de operación para el sensado de gases.

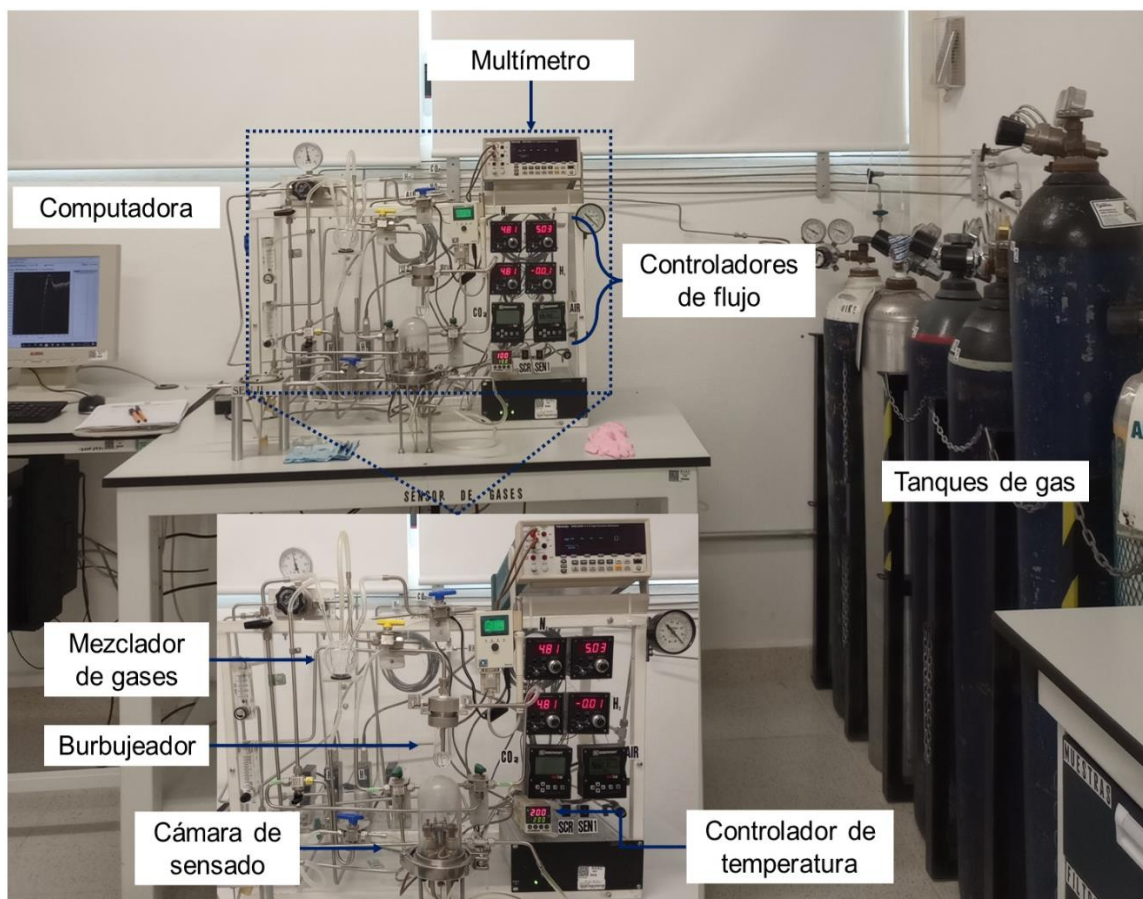


Figura 16: Sistema de medición y caracterización de sensores de gas.

La caracterización del sensor se llevó a cabo para el sensor con la capa activa WO_3 y con la capa activa de WO_3 /zeolita LTA con el fin de poder comparar el efecto de la capa de zeolita sobre la capa nanoestructurada en el sensado de gases. El procedimiento para llevar a cabo el sensado de gases (H_2 y N_2 /acetona) fue el siguiente:

1. Se colocó el sensor de gas en la cámara de sensado (Figura 17).
2. Se encendió el sistema de sensado de gases (controladores, multímetro y computadora)
3. Se ajustó la temperatura de operación, así como los flujos de los gases que se estarían trabajando.
4. Con ayuda de las válvulas se permitió el flujo de aire hacia la cámara de sensado y se dejó estabilizar.

5. Una vez estabilizado el sensor se procedió con el sensado del gas de interés. Con ayuda de las válvulas se permite el flujo del gas hacia la cámara de sensado, el cual se dejó durante 15 minutos.
6. Se cerraron las válvulas del gas de interés, de esta manera se dejó circulando solamente el flujo de aire hacia la cámara de sensado para dejar estabilizar el sensor.
7. Se repitió nuevamente el paso 5 y 6 ajustando los flujos del gas de interés (ver Tabla 7).
8. Una vez que se concluyeron las lecturas del gas de interés se guardaron los datos para su posterior análisis y se apagó el equipo de sensado.

A continuación, en la Figura 17 se observa cómo se colocó el sensor en la cámara de sensado. En la imagen a se muestra el contacto que existe entre los electrodos interdigitados del sensor y dos puntas de flexibles de acero inoxidable con la punta redondeada que permiten la medición de la señal eléctrica con el multímetro. En la imagen b se muestra el sistema completo de la cámara de sensado.

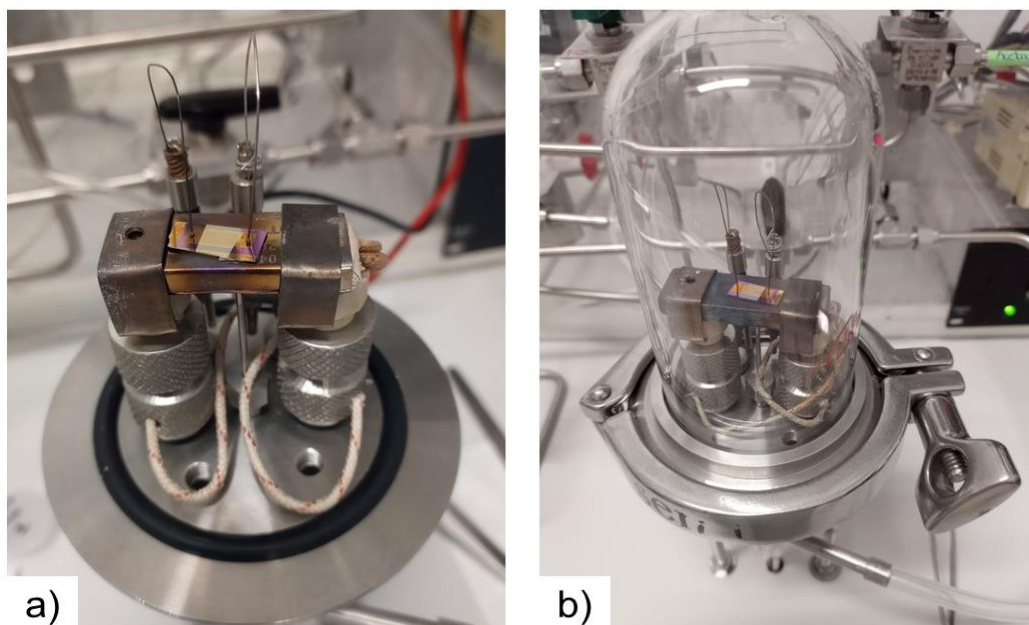


Figura 17: Arreglo del nanosensor en la cámara de sensado.

Finalmente, en la Figura 18, se presenta, a manera de resumen, el procedimiento empleado en la metodología de este trabajo de investigación:

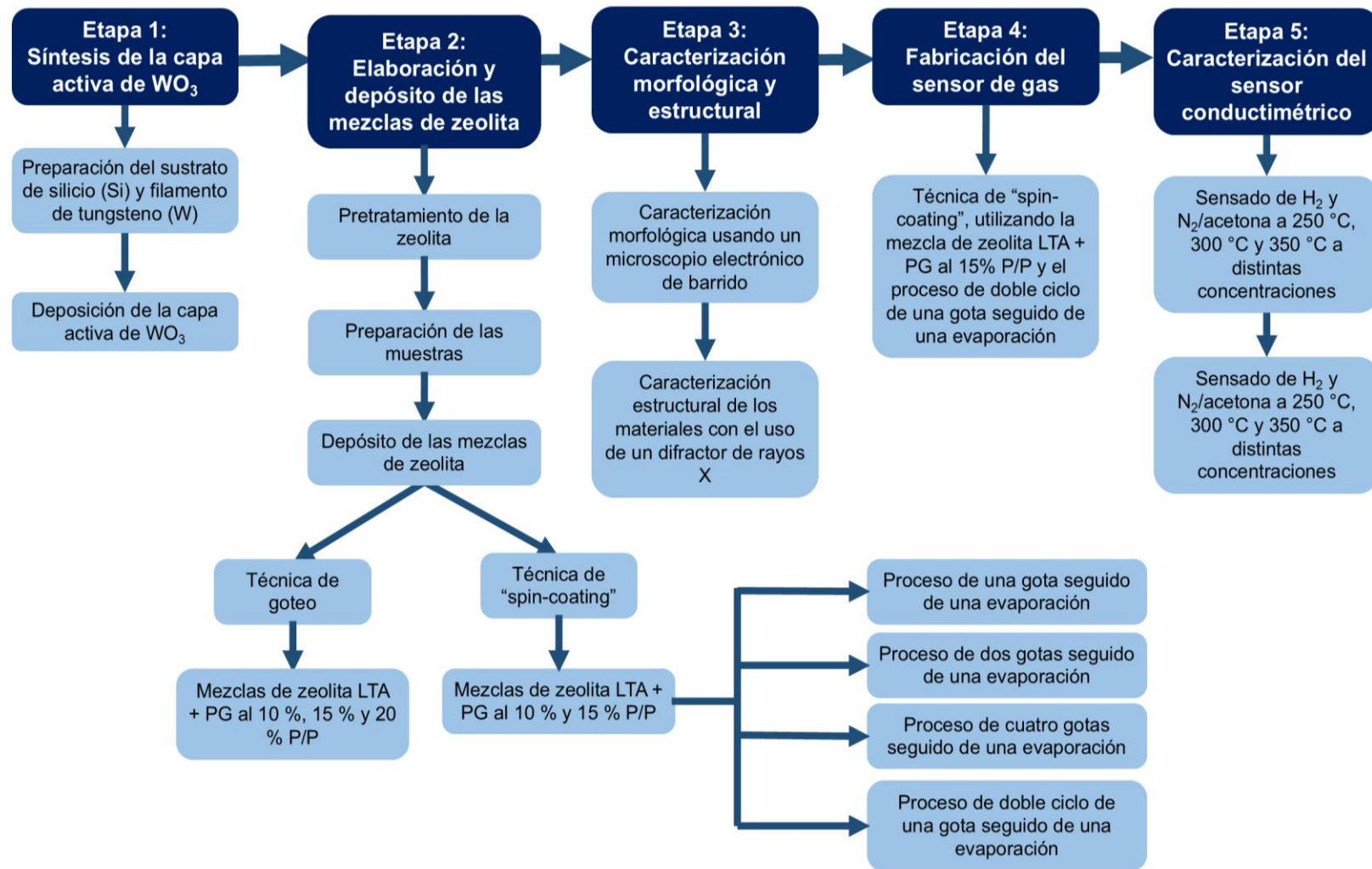


Figura 18: Ruta de la metodología empleada en este proyecto de investigación.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados que fueron obtenidos de la caracterización morfológica de la síntesis de la capa activa de WO_3

Caracterización morfológica de la capa activa de WO_3 :

Los materiales sintetizados por la ruta HFCVD fueron observados a través de SEM, en la Figura 19 se aprecia el material antes y después del recocido, el cual se depositó sobre el silicio formando una película delgada porosa constituida por grupos de esferas pequeñas aglomeradas en forma de “coliflores”, de acuerdo con lo observado, después del recocido, dichas aglomeraciones oscilan en el intervalo de hasta $2.5\ \mu\text{m}$. Para conocer el diámetro de las partículas, se requieren imágenes con mayor aumento o bien en microscopio electrónico de transmisión (TEM), las cuales no fueron realizadas en este estudio, sin embargo de acuerdo con Cruz et al. (2019) el diámetro observado de estas esferas es de aproximadamente $50\ \text{nm}$. Tras el tratamiento térmico se observó un ligero cambio en la morfología superficial, lo que da lugar a un arreglo meso y macroporoso con base en lo observado en Chávez et al., (2010).

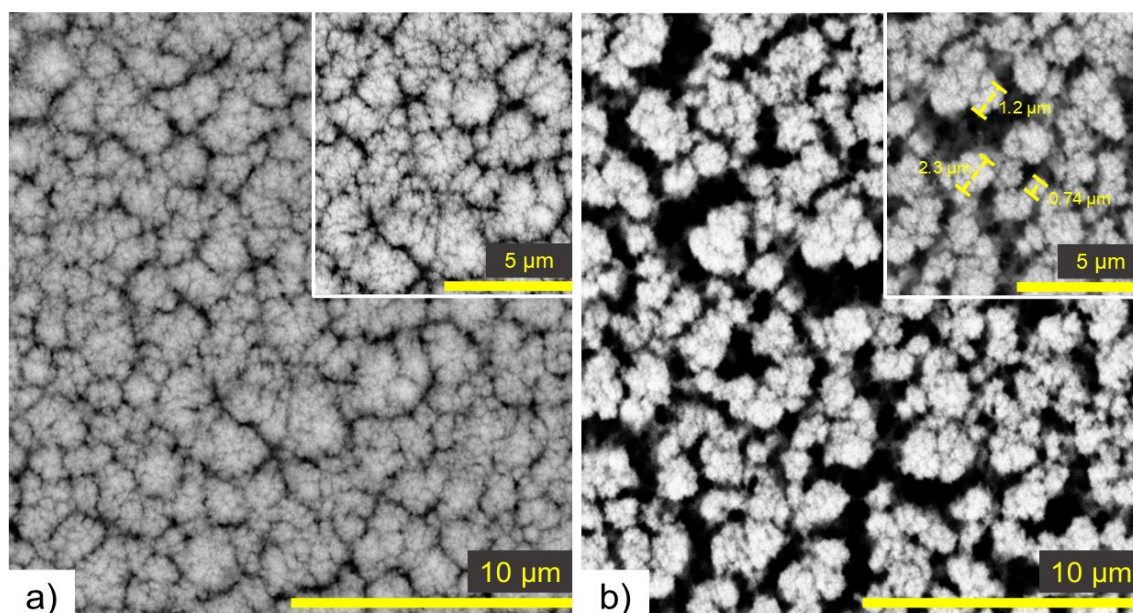


Figura 19: Comparación de la morfología superficial de la capa activa WO_3 , a) antes y b) después del recocido, observadas en SEM.

Se realizó un corte transversal de las muestras con el depósito de WO_3 , a fin de observar el perfil y espesor de los materiales en el SEM (Figura 20), se observa que después del recocido hay una ligera disminución en dicho espesor de 7.9 a 6.2 μm . Esto se atribuye, en parte, a que durante el proceso de recocido se remueve humedad del material, lo que ocasiona la reducción del espesor.

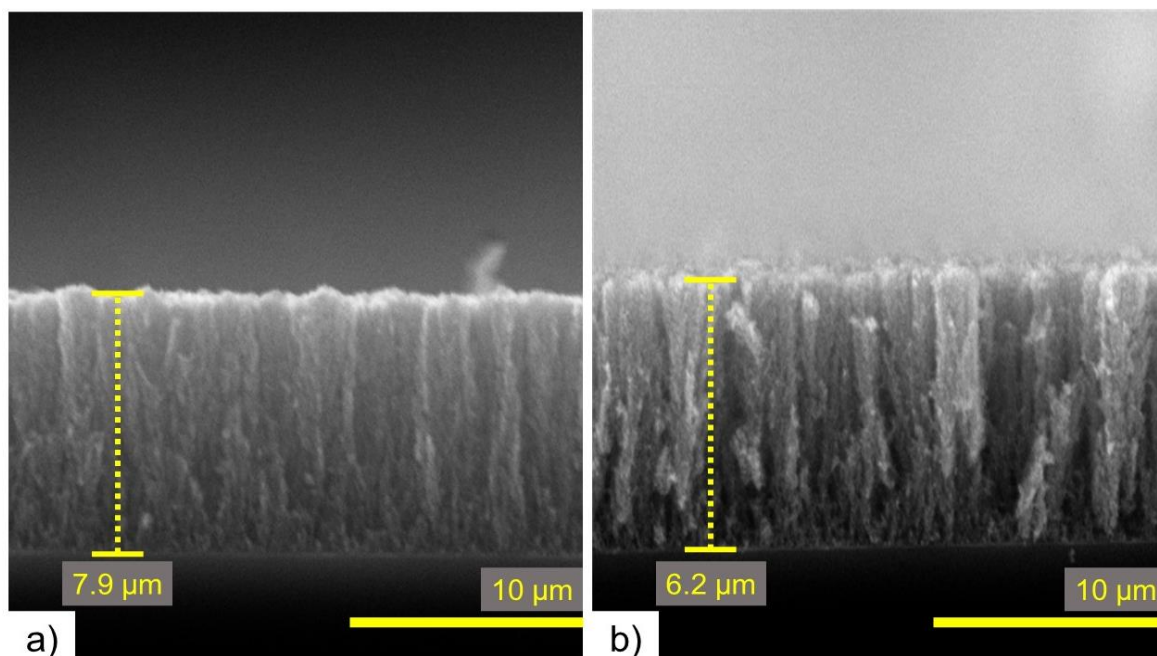


Figura 20: Espesor de la capa activa de WO_3 a) antes y b) después del recocido.

Caracterización estructural del WO_3 y la zeolita LTA:

Para identificar el material sintetizado, se realizaron estudios de difracción de rayos X, de la película de WO_3 , antes y después del recocido, así como de la zeolita LTA.

Para el análisis de difracción, el material se depositó sobre alúmina, para el caso de la muestra antes de someterla a tratamiento térmico, no se aprecian picos característicos de materiales cristalinos, infiriendo que el material es amorfo. En cambio, después del proceso de recocido a 500 $^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas, el material presenta alta cristalinidad (Figura 21), mediante el software HighScorePlus se logró identificar la carta correspondiente al material WO_3 (JCPDS 83-0950).

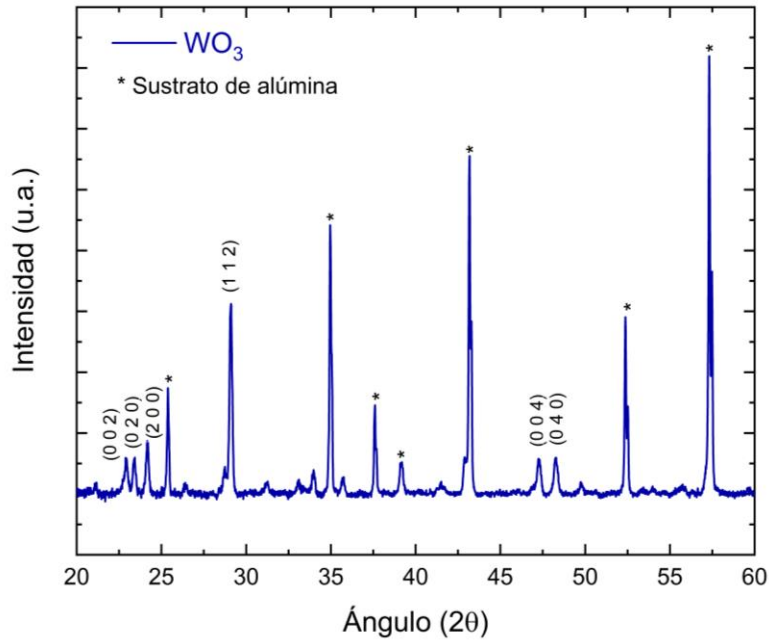


Figura 21: Patrón de difracción de la película de WO_3 después del recocido.

Para el caso de la zeolita LTA, el patrón cristalino (Figura 22) corresponde a la carta cristalográfica PDF 980201456, en cuyo caso la composición es $\text{H}_{23}\text{Al}_{86}\text{Li}_{62}\text{O}_{384}\text{Si}_{106}$.

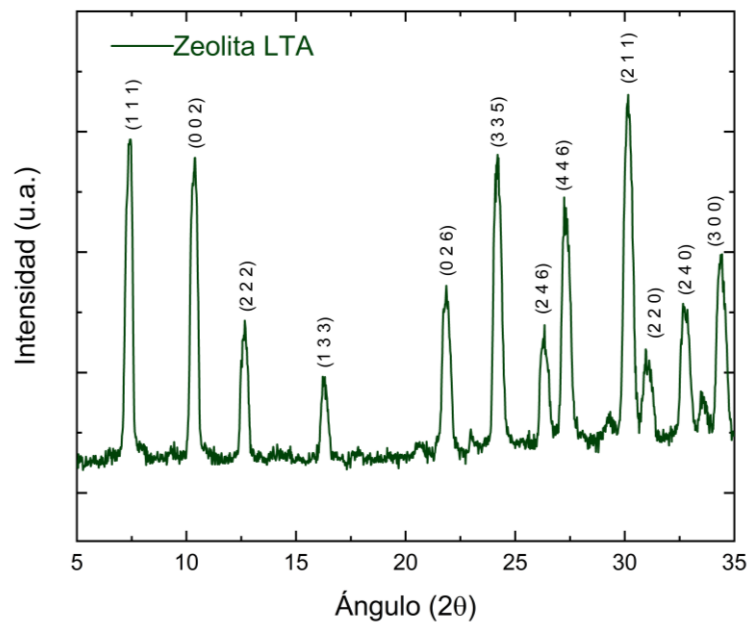


Figura 22: Patrón de difracción de la zeolita LTA.

Caracterización morfológica de la capa de zeolita LTA sobre la capa activa WO₃:

Un análisis usando microscopio óptico permitió determinar y discriminar las concentraciones y condiciones óptimas para generar una capa uniforme de zeolita LTA sobre la superficie de la capa de WO₃. En la Figura 23 se aprecian las muestras realizadas por la técnica de “spin-coating” y el proceso de una microgota seguido de una evaporación observadas con microscopio óptico a una magnificación de 2X; se observa una capa homogénea de la zeolita LTA cubriendo el WO₃ en a3) correspondiente a la muestra de LTA + PG al 10 % y 5000 rpm y en b2) correspondiente a la muestra de LTA + PG al 15% y 2500 rpm, que son las condiciones óptimas que se usaron para explorar los otros procesos por medio de la técnica de “spin-coating”.

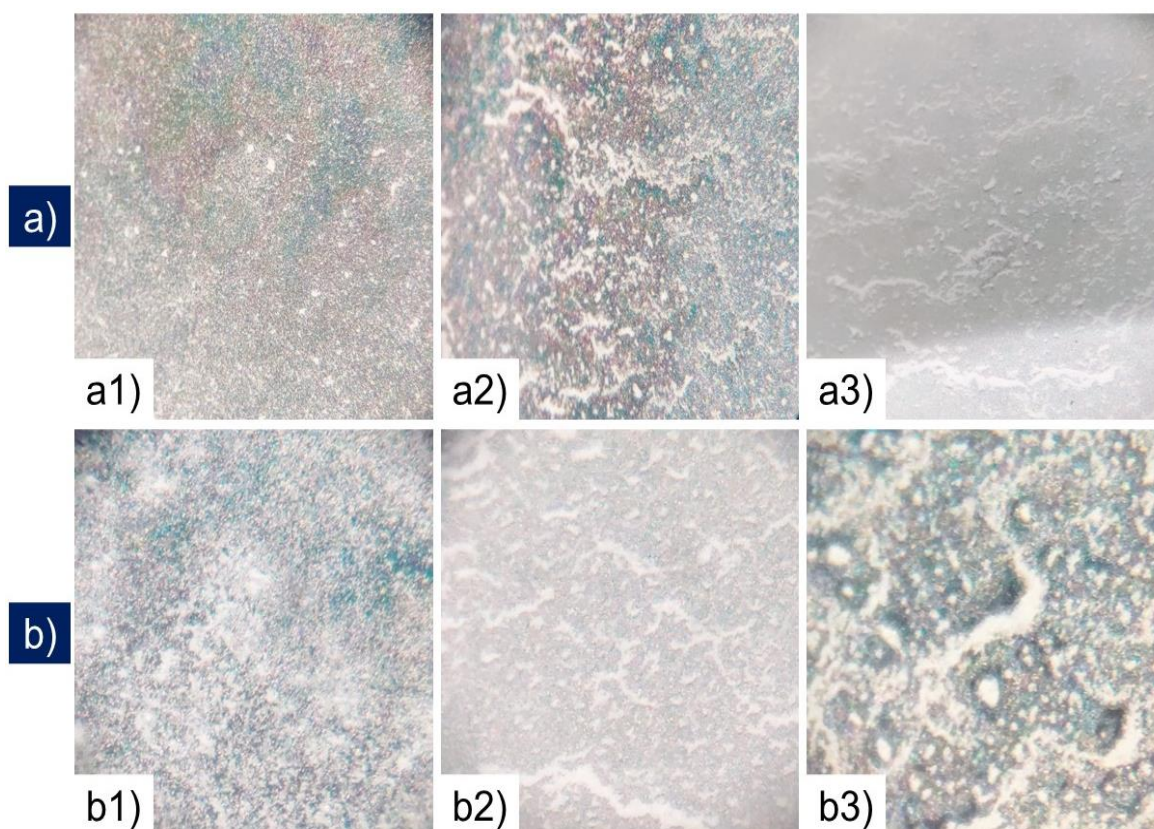


Figura 23: Muestras observadas bajo microscopio óptico de la capa activa de WO₃ y zeolita LTA + PG al a) 10% y b) 15%, para 1250 rpm (a1 y b1), 2500 rpm (a2 y b2) y 5000 rpm (a3 y b3).

En la Figura 24 se observan las caracterizaciones mediante SEM de las capas de zeolita LTA sobre WO_3 nanoestructurado por la técnica de “spin-coating” y el proceso de una microgota seguido de una evaporación. En la fila a) se muestran las capas de zeolita LTA + PG al 10% P/P, siendo a3) a 5000 rpm la que muestra una mejor homogenización de la capa de zeolita sobre la capa de WO_3 , de igual manera, en la fila b) se muestran las capas de zeolita LTA + PG al 15% P/P, siendo b2) a 2500 rpm la que muestra una mejor homogenización, debido a esto es que se consideraron para futuros experimentos esas condiciones como las óptimas, sin embargo, el procedimiento no cumplió con el objetivo de la homogenización pues aún había espacios de la capa de WO_3 que no se cubrían con la zeolita, además la zeolita presentaba una tendencia a aglomerarse, motivo por el cual se exploraron otros procedimientos con la técnica de “spin-coating”.

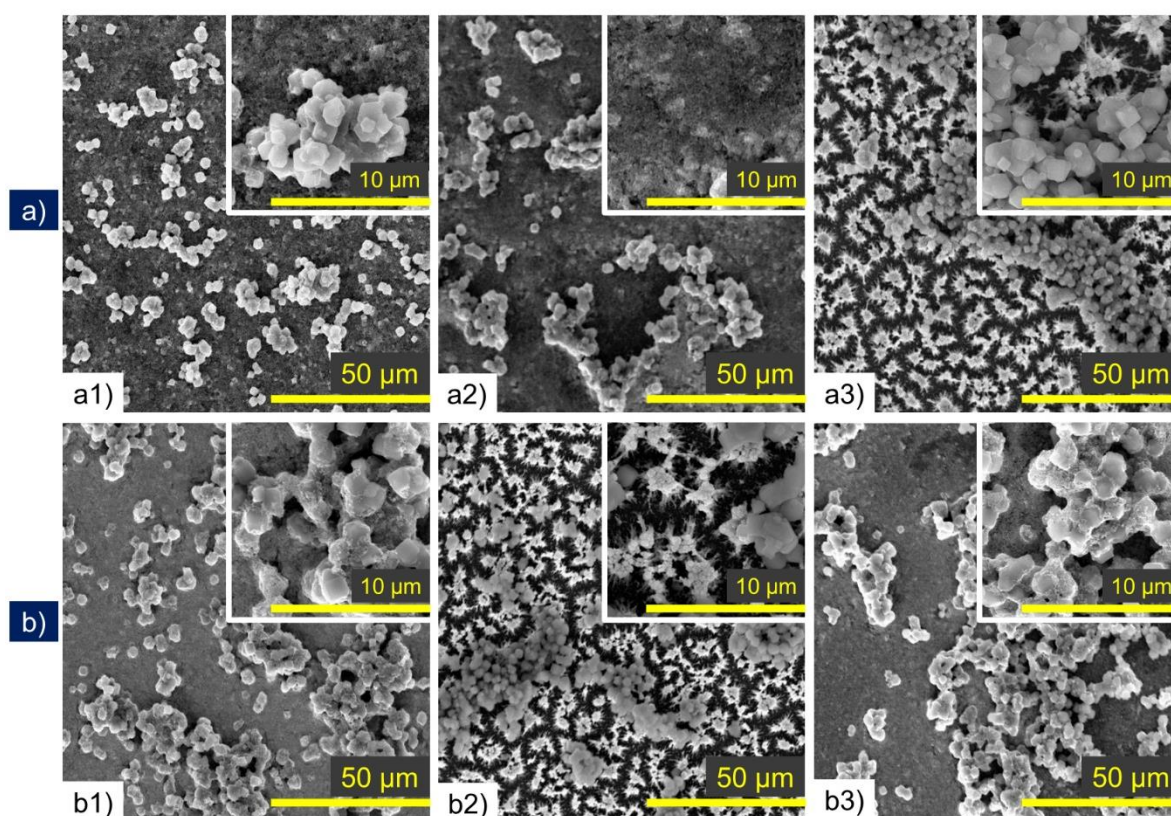


Figura 24: Caracterizaciones mediante SEM de las capas de zeolita LTA sobre WO_3 nanoestructurado por la técnica de “spin-coating” y el proceso de una microgota seguido de una evaporación para las mezclas del a) 10% y b) 15% P/P, para 1250 rpm (a1 y b1), 2500 rpm (a2 y b2) y 5000 rpm (a3 y b3).

En la Figura 25 se presentan las muestras obtenidas mediante la técnica de “*spin-coating*” y el proceso doble de una microgota seguido de una evaporación observadas con microscopio óptico a una magnificación de 2X. Al analizar la homogeneidad de la capa de zeolita en ambas muestras se observa que la muestra b correspondiente a la mezcla de zeolita LTA + PG al 15% P/P y 2500 rpm presenta mejores características.

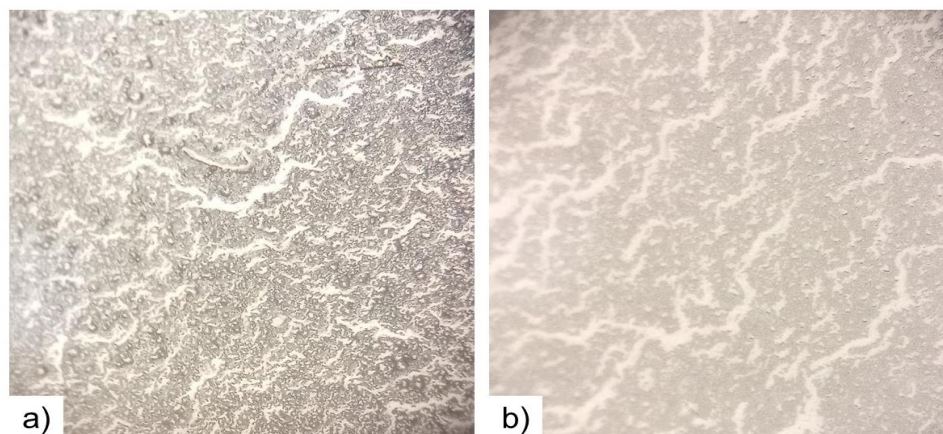


Figura 25: Muestras de la técnica de “spin-coating” y el proceso doble de una microgota seguido de una evaporación observadas bajo microscopio óptico de la capa activa de WO_3 y zeolita LTA + PG para las mezclas del a) 10% P/P a 5000 rpm y b) 15% P/P a 2500 rpm.

Las muestras anteriores del proceso doble de una microgota seguido de una evaporación se analizaron en SEM. En la Figura 26 se observan las caracterizaciones mediante SEM de las capas de zeolita LTA sobre WO_3 nanoestructurado por la técnica de “*spin-coating*” y el proceso doble de una microgota seguido de una evaporación a una escala de 50 y 10 μm . En a) se muestran las capas de zeolita LTA + PG al 10% P/P a 5000 rpm, mientras que en b) se muestran las capas de zeolita LTA + PG al 15% P/P a 2500 rpm. En la Figura 27 se observan ambas muestras en una escala de 500 μm , al realizar la comparación entre ambas capas se observaron mejores características de homogenización de la capa de zeolita en la muestra b, motivo por el cual se optó por usar esas condiciones para la fabricación del sensor de gas.

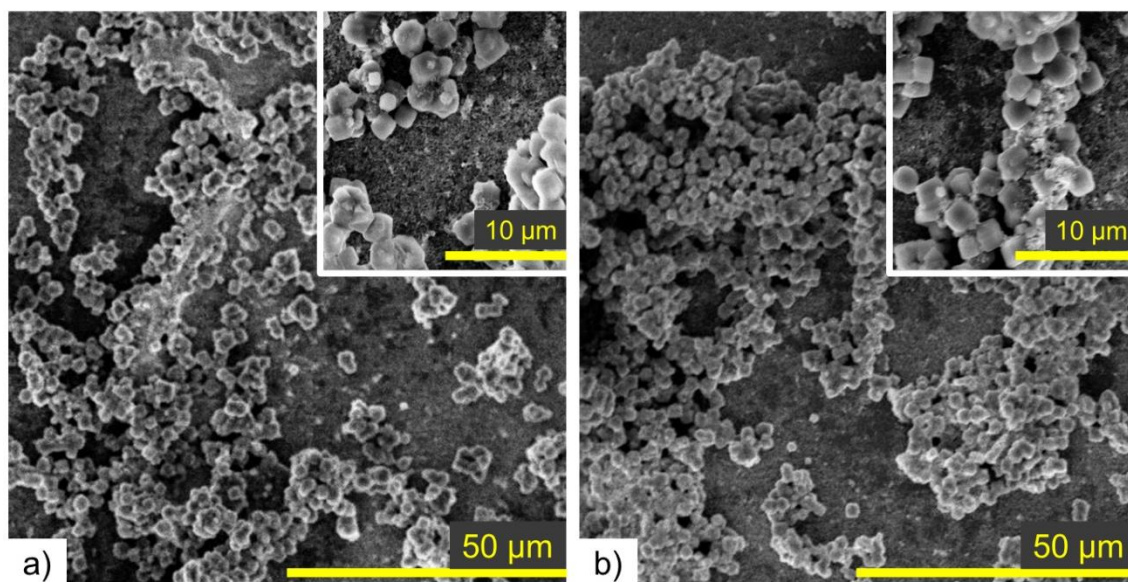


Figura 26: Caracterizaciones mediante SEM de las capas de zeolita LTA sobre WO_3 nanoestructurado por la técnica de “spin-coating” y el proceso de doble ciclo de una microgota seguido de una evaporación para las mezclas del a) 10% P/P a 5000 rpm y b) 15% P/P a 2500 rpm.

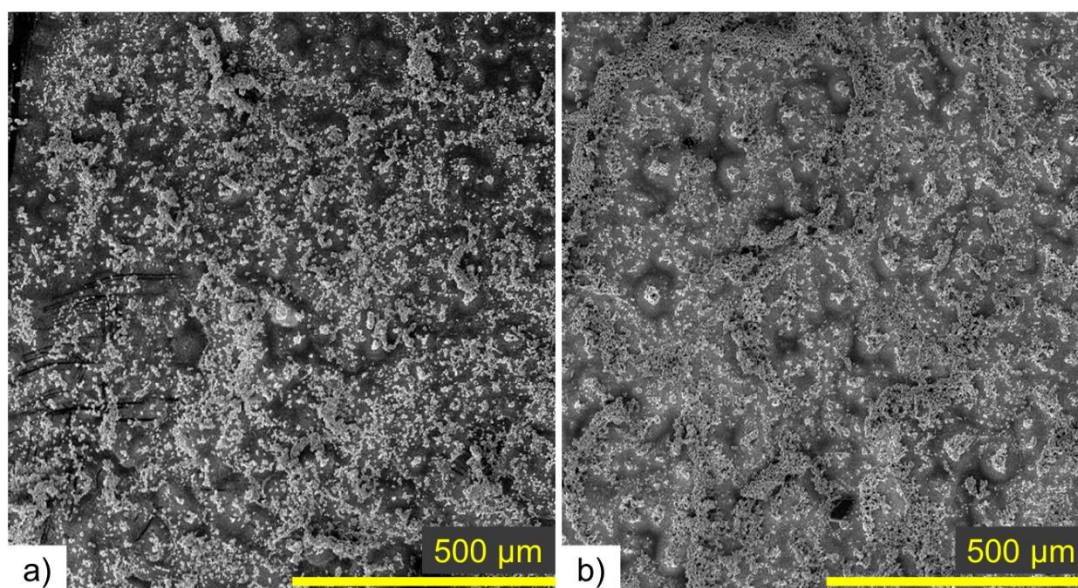


Figura 27: Caracterizaciones mediante SEM para las mezclas de zeolita LTA del a) 10% P/P a 5000 rpm y b) 15% P/P a 2500 rpm a una escala de 500 µm.

En cuanto al espesor, se realizó un corte transversal sobre la muestra de interés, y se realizó una medición para conocer el espesor de la capa de zeolita

depositada, el cual resulto de 4.48 μm para la muestra a y de 6.34 μm para la muestra b (ver Figura 28).

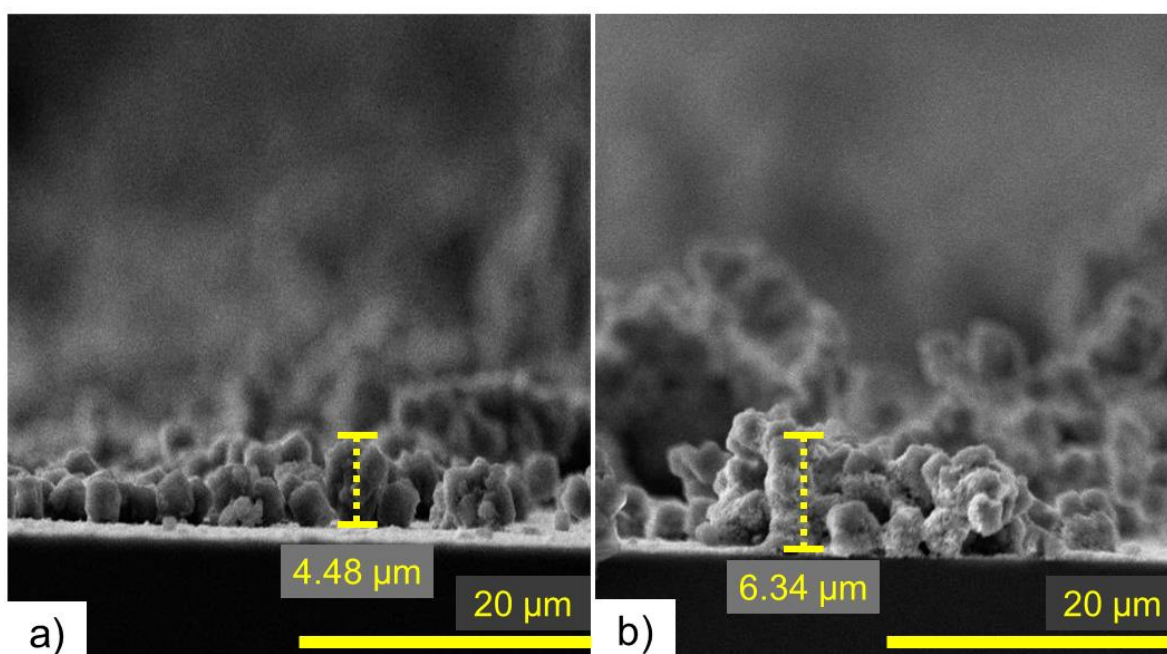


Figura 28: Espesor de las capas de zeolita LTA sobre WO_3 nanoestructurado por la técnica de “spin-coating” y el proceso de doble ciclo de una microgota seguido de una evaporación para las mezclas del a) 10% P/P a 5000 rpm y b) 15% P/P a 2500 rpm.

Las imágenes SEM correspondientes a las muestras de los otros procesos utilizando la técnica de microgota y “spin-coating” pueden ser consultadas en el apartado de anexos Anexo C. Caracterizaciones SEM de las muestras realizadas por la técnica de microgota y “spin – coating” (proceso de dos y cuatro microgotas seguido de una evaporación).

Caracterización de las respuestas del sensor de gas

Primero, se caracterizó el sensor de gas sin la incorporación de la capa de zeolita LTA en presencia de acetona e hidrógeno. Posteriormente, se realizó la caracterización del sensor de gas con la capa de zeolita LTA. En este apartado se describirá el comportamiento para cada gas analizado.

Sin capa de zeolita:

Acetona

Como paso previo se realizó una estabilización del dispositivo en un ambiente de aire sintético durante un periodo de 3 horas a la temperatura de operación deseada (250, 300 y 350 °C).

Para realizar el cálculo de la respuesta se empleó la ecuación (1) para semiconductores tipo n , descrita en el marco teórico (página 19) de este documento.

Para inyectar al sistema el gas de acetona, se utilizó como gas de arrastre N_2 , la concentración se controló al aumentar o disminuir el flujo de este gas, para lo cual se exploraron 2 900, 3 800 y 4 600 ppm.

En la Figura 29 se muestra la gráfica con las resistencias transitorias del sensor sin la incorporación de la capa de zeolita para las temperaturas de operación de 250, 300 y 350 °C, de estas gráficas se extraen los valores de las respuestas, tiempos de respuesta y tiempos de recuperación para cada pulso a las distintas temperaturas de operación, estos valores se pueden consultar en la Tabla 8.

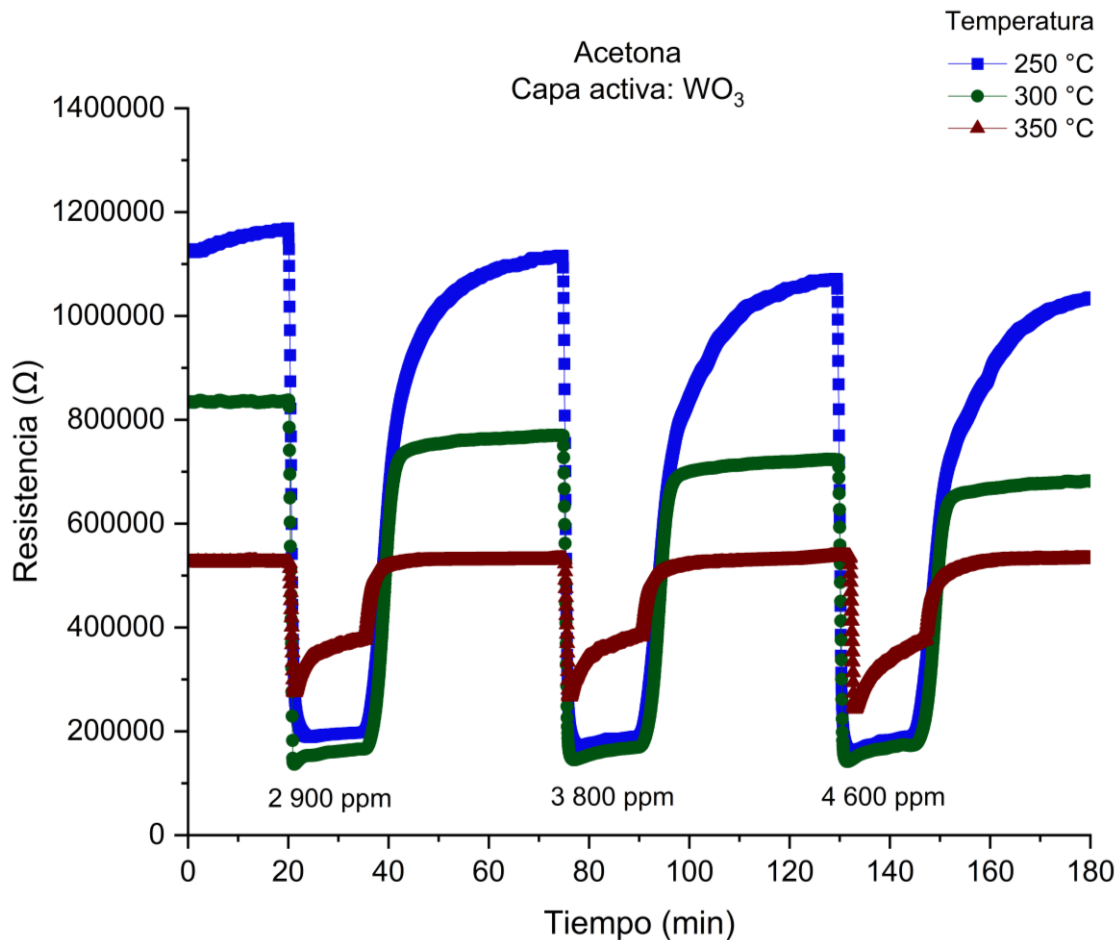


Figura 29: Gráfica con la resistencia transitoria del sensor en presencia de acetona sin la incorporación de la capa de zeolita para las temperaturas de operación de 250, 300 y 350 °C

De los valores de la Tabla 8 se observa que la mejor respuesta ocurrió a 250 °C con una concentración de 4,600 ppm de acetona, con un valor de 5.99. En cuanto a los tiempos de respuesta, el valor más bajo se obtuvo a 350 °C correspondiente a la concentración de 3 800 ppm con un valor de 0.86 min y el tiempo de recuperación más bajo se presenta a 300 °C, correspondiente al pulso de 2 900 ppm con un valor de 7.74 min. Es decir, el sensor presentó mayores valores de respuesta a la menor temperatura de sensado que fue 250 °C, pero los menores tiempos de respuesta y recuperación ocurrieron a 350 y 300 °C (Figura 30), indicando en el caso del tiempo de respuesta que el proceso de adsorción y desorción de la acetona con la capa activa de WO_3 se ve favorecido a mayores temperaturas. El fenómeno que ocurre durante la interacción de las

moléculas de acetona con la película de WO_3 se describió en la ecuación (3), en el marco teórico de este documento (página 26).

$T_{\text{operación}}$ (°C)	Concentración (ppm)	Respuesta	Tiempo de respuesta (min)	Tiempo de recuperación (min)
250	2 900	5.56	3.96	19.68
	3 800	5.87	3.02	22.18
	4 600	5.99	2.64	25.25
300	2 900	5.51	0.97	7.74
	3 800	4.77	1.87	8.01
	4 600	4.58	1.62	10.19
350	2 900	1.72	0.95	8.95
	3 800	1.79	0.86	9.04
	4 600	1.99	0.95	12.72

Tabla 8: Respuestas, tiempos de respuesta y tiempos de recuperación del sensor en presencia de acetona a las distintas temperaturas de operación y concentraciones de sensado.

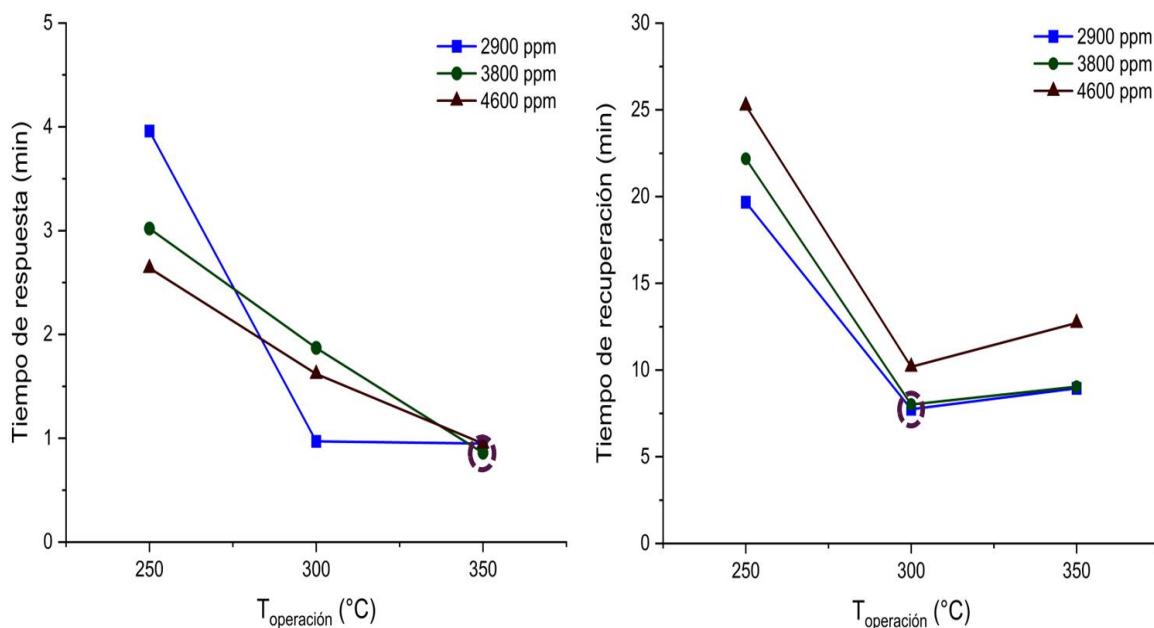


Figura 30: Tiempo de respuesta (izquierda) y recuperación (derecha) a las distintas temperaturas y concentraciones de sensado de acetona en el sensor sin zeolita.

Hidrógeno

En la Figura 31 se muestra la gráfica con las resistencias transitorias del sensor sin la incorporación de la capa de zeolita para las temperaturas de operación de 250, 300 y 350 °C, de estas gráficas se extraen los valores de las respuestas, tiempos de respuesta y tiempos de recuperación para cada pulso a las distintas temperaturas de operación, estos valores se pueden consultar en la Tabla 9.

En el caso del sensado de hidrógeno, se puede observar en la Tabla 9, donde se resalta el valor máximo de respuesta obtenido, que la mejor respuesta se obtuvo a 250 °C con un valor de 4.57, y a diferencia de la acetona, los tiempos de respuesta y recuperación son más cortos, debido a que se obtuvieron valores de 1.44 min y 3.65 min, respectivamente, a una temperatura de 300°C para el pulso 5 000 y 3 000 ppm. En la Figura 32 se muestran las gráficas con la comparación de los tiempos de respuesta y recuperación a las distintas temperaturas de operación y concentraciones de sensado de hidrógeno para el sensor sin zeolita. En el caso de los tiempos de respuesta los mejores valores se presentan a la temperatura de 300 y 350 °C a 4 000 y 5 000 ppm, mientras que los tiempos de recuperación presentan mejores valores a 300 °C, sin embargo la diferencia entre los tiempos de respuesta y recuperación son ligeramente diferentes. Esto indica que el proceso de adsorción y desorción del hidrógeno con la capa activa de WO_3 se ve favorecido principalmente a 300 °C. El fenómeno que ocurre durante la interacción de las moléculas de hidrógeno con la película de WO_3 se describió en la ecuación (4), en el marco teórico de este documento (página 26).

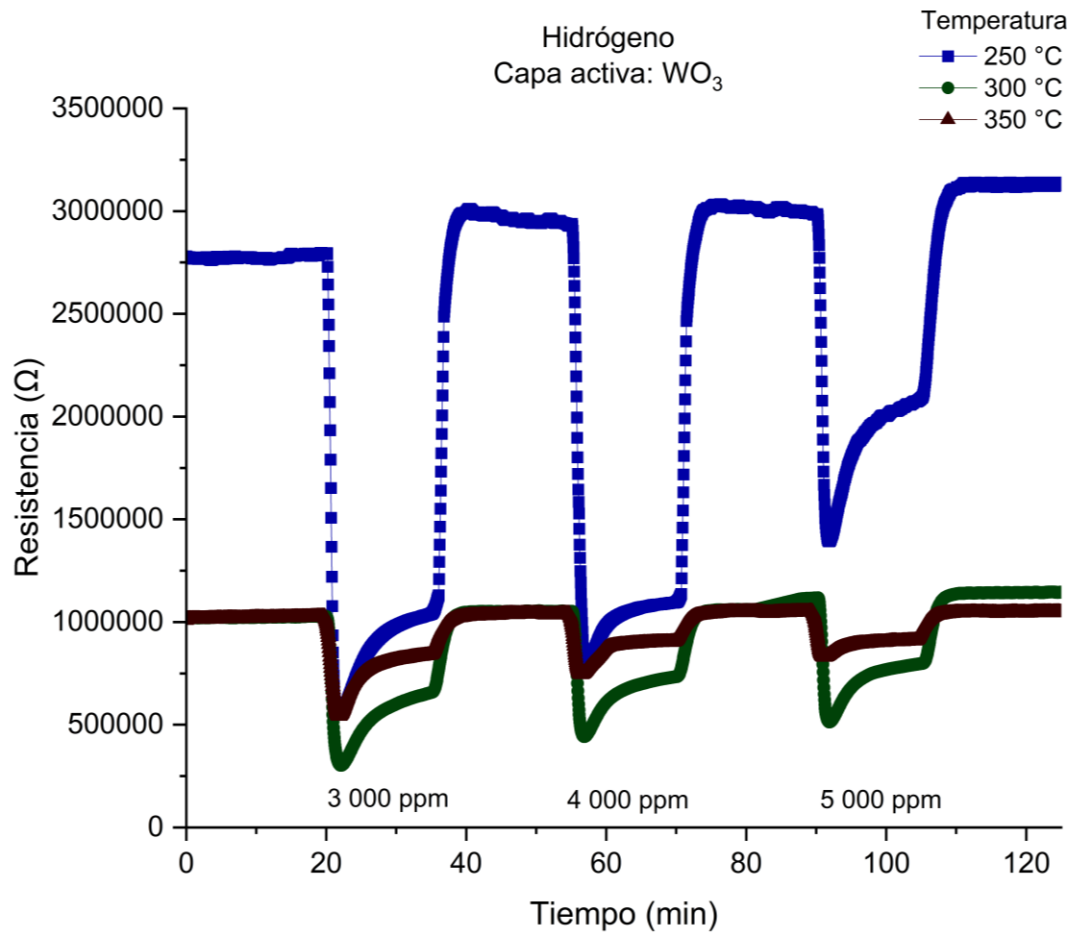


Figura 31: Gráfica con la resistencia transitoria del sensor en presencia de hidrógeno sin la incorporación de la capa de zeolita para las temperaturas de operación de 250, 300 y 350 °C.

T _{operación} (°C)	Concentración (scc/m)	Respuesta	Tiempo de respuesta (min)	Tiempo de recuperación (min)
250	3 000	4.57	1.67	5.19
	4 000	3.48	1.62	5.54
	5 000	1.93	1.57	6.20
300	3 000	3.05	1.84	3.65
	4 000	2.14	1.57	4.32
	5 000	1.96	1.44	4.57
350	3 000	1.70	1.89	5.12
	4 000	1.26	1.62	5.70
	5 000	1.14	1.57	5.87

Tabla 9: Respuestas, tiempos de respuesta y tiempos de recuperación del sensor en presencia de hidrógeno a distintas temperaturas de operación y concentraciones de sensado.

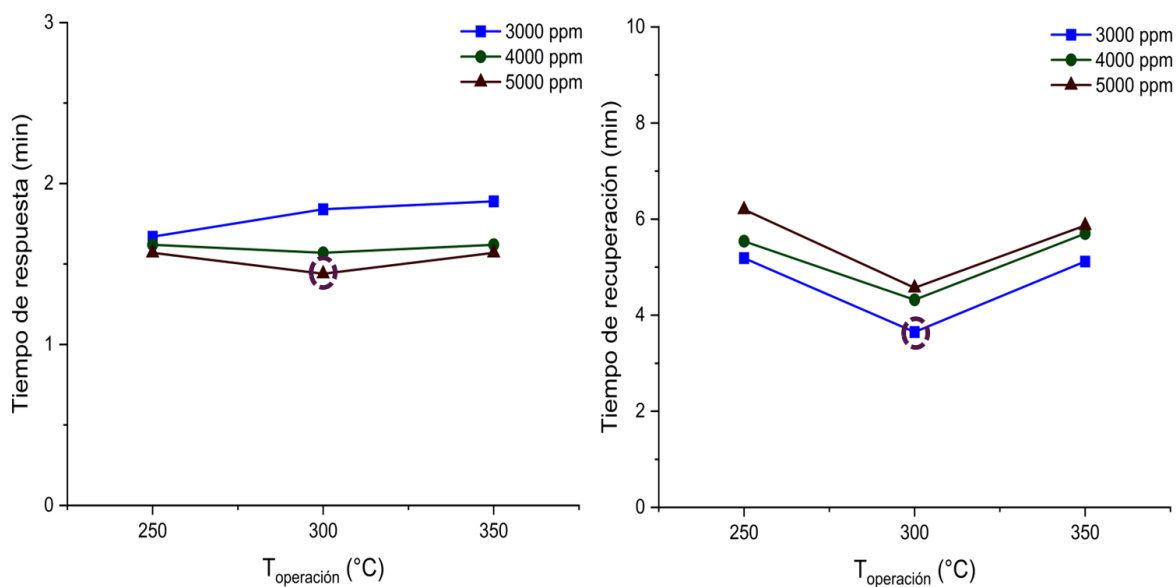


Figura 32: Tiempo de respuesta (izquierda) y tiempo de recuperación (derecha) a distintas temperaturas y concentraciones de sensado de hidrógeno en el sensor sin zeolita.

Con capa de zeolita:

Acetona

En la Figura 33 se muestra la gráfica con las resistencias transitorias del sensor una vez incorporada la capa de zeolita LTA para las temperaturas de operación de 250, 300 y 350 °C, de estas gráficas se extraen los valores de las respuestas, tiempos de respuesta y tiempos de recuperación para cada pulso a las distintas temperaturas de operación, estos valores se pueden consultar en la Tabla 10, donde se resalta el valor máximo de respuesta obtenido, así como los menores tiempos de respuesta y recuperación.

A 350 °C, se observó un comportamiento atípico de la respuesta del sensor, debido a que hubo un aumento en la resistencia cuando la capa activa de WO_3 fue expuesta a acetona, este comportamiento ha sido previamente reportado en (Li et al., 2015) quienes también observaron un comportamiento similar en semiconductores tipo *n*, donde se produjo un cambio inverso, actuando como un semiconductor tipo *p*.

Es importante destacar que los tiempos más cortos tanto de respuesta como de recuperación se registraron a 350 °C, con valores de 1.30 minutos y 8.55 minutos, respectivamente. Sin embargo, la mejor respuesta se obtuvo a una temperatura de 250 °C con un valor de 6.37. En la Figura 34 se muestran las gráficas con la comparación de los tiempos de respuesta y recuperación a las distintas temperaturas de operación y concentraciones de sensado de acetona para el sensor con zeolita, en ellas se observa que el mejor tiempo de respuesta ocurre con la concentración de 3 800 ppm a 350 °C, mientras que el mayor tiempo de respuesta ocurre con la concentración de 4 600 ppm a la misma temperatura. Así mismo el menor tiempo de recuperación se registró con la concentración de 2 900 ppm a 350 °C y de manera general los menores tiempos de recuperación se registraron a esa temperatura.

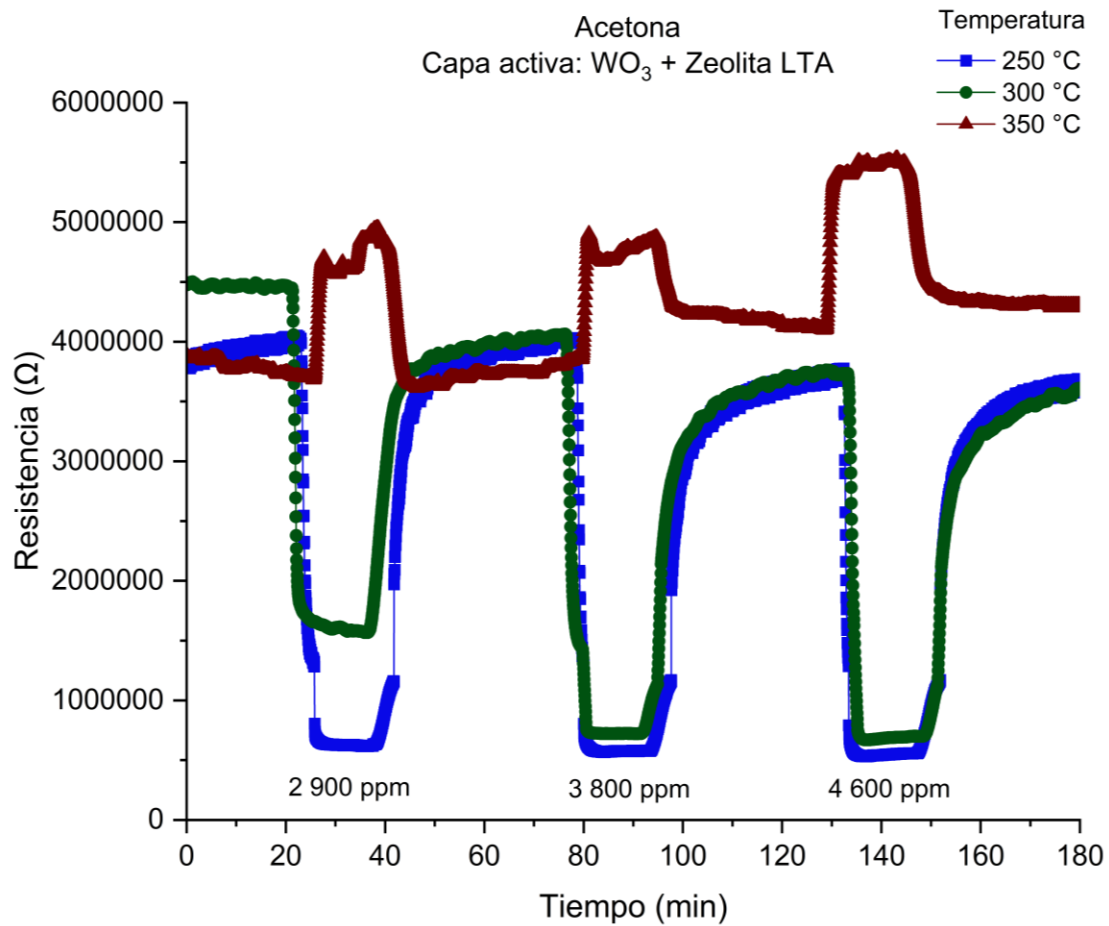


Figura 33: Gráfica con la resistencia transitoria del sensor en presencia de acetona con la incorporación de la capa de zeolita para las temperaturas de operación de 250, 300 y 350 °C

T _{operación} (°C)	Concentración (ppm)	Respuesta	Tiempo de respuesta (min)	Tiempo de recuperación (min)
250	2 900	5.77	6.61	15.65
	3 800	6.37	5.01	17.70
	4 600	6.30	3.96	16.70
300	2 900	2.51	7.20	14.14
	3 800	5.06	6.66	16.76
	4 600	5.01	3.42	18.74
350	2 900	1.21	6.18	8.55
	3 800	1.15	1.30	9.86
	4 600	1.19	8.97	14.57

Tabla 10: Respuestas, tiempos de respuesta y recuperación del sensor con capa de zeolita en presencia de acetona a distintas temperaturas de operación y concentraciones de sensado.

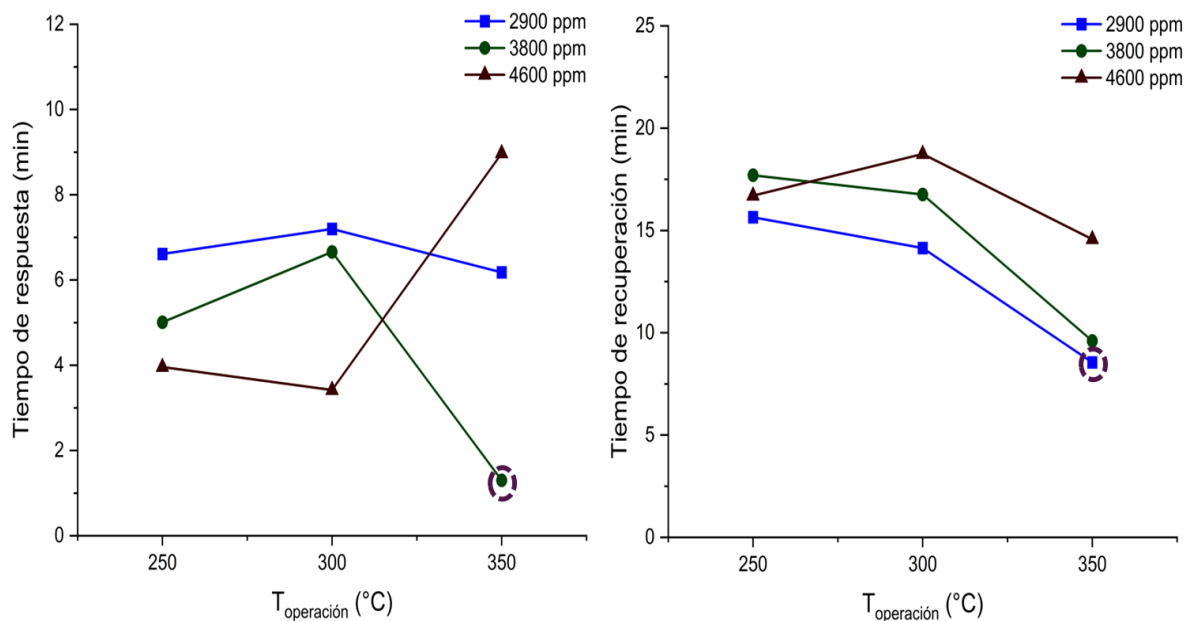


Figura 34: Tiempo de respuesta (izquierda) y recuperación (derecha) a las distintas temperaturas y concentraciones de sensado de acetona en el sensor con zeolita.

Hidrógeno

Para el caso del sensado de H_2 , en la Figura 35 se muestra la gráfica con las resistencias transitorias del sensor una vez incorporada la capa de zeolita LTA para las temperaturas de operación de 250, 300 y 350 °C, de estas gráficas se extraen los valores de las respuestas, tiempos de respuesta y tiempos de recuperación para cada pulso a las distintas temperaturas de operación reportadas en la Tabla 11. La respuesta disminuyó notablemente al incorporar la capa de zeolita, en comparación con la respuesta obtenida previo a la incorporación de la zeolita que fue de 4.57 a una temperatura de 250°C, al incorporar la zeolita la mayor respuesta obtenida fue de 2.12 a una temperatura de 300°C. En la Tabla 11, donde se resalta el valor máximo de respuesta obtenido, así como los menores tiempos de respuesta y recuperación, se observa que el mejor tiempo de respuesta fue de 1.40 min a una temperatura de 300°C para el pulso de 5 000 ppm y el mejor tiempo de recuperación fue de 4.92 a una temperatura de 350 °C para el pulso de 4 000 ppm. En la Figura 36 se muestran las gráficas con la comparación de los tiempos de respuesta y recuperación a las distintas temperaturas de operación y concentraciones de sensado de hidrógeno para el sensor sin zeolita. Se observa que, de manera general, los menores tiempos de respuesta ocurren a la temperatura de 300°C y los menores tiempos de recuperación a 350°C. Esto indica que el proceso de adsorción y desorción del hidrógeno con la capa activa de WO_3 y la zeolita LTA se ve favorecido a 300 °C y 350 °C.

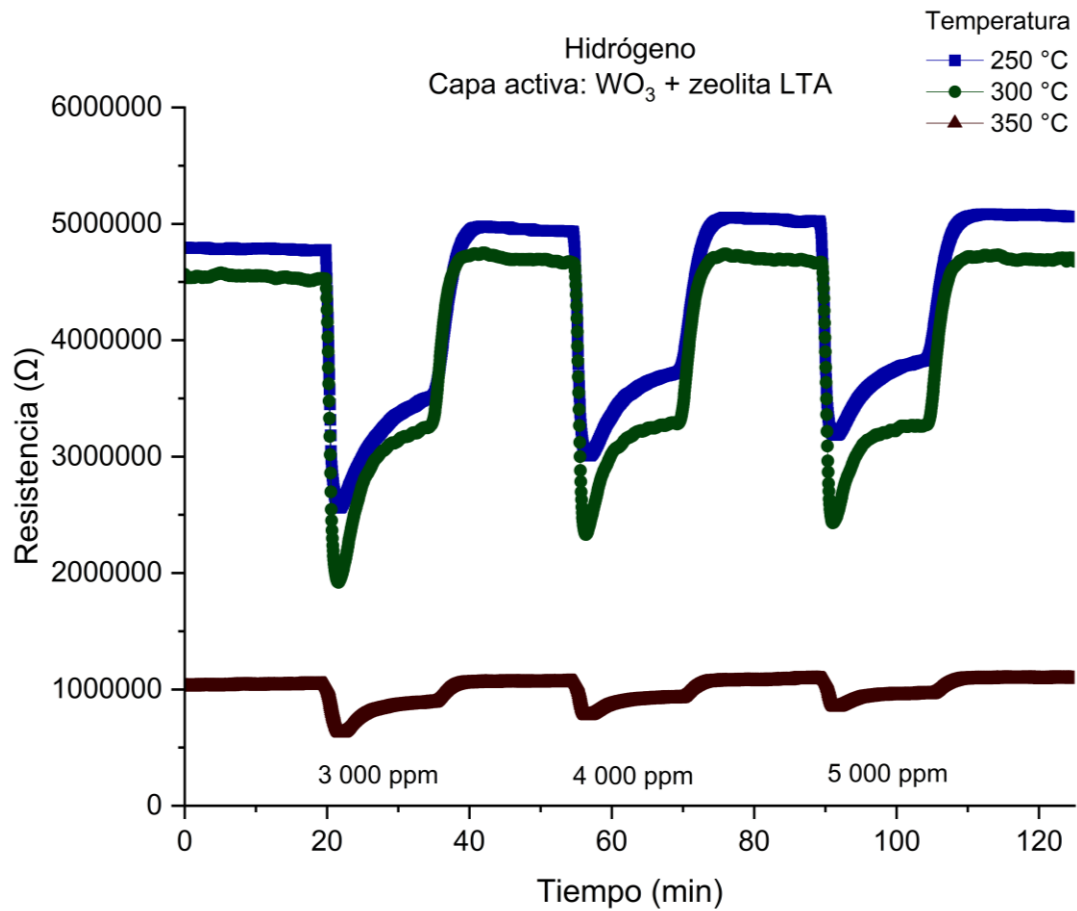


Figura 35: Gráfica con la resistencia transitoria del sensor en presencia de hidrógeno con la incorporación de la capa de zeolita para las temperaturas de operación de 250, 300 y 350 °C.

T _{operación} (°C)	Concentración (scc/m)	Respuesta	Tiempo de respuesta (min)	Tiempo de recuperación (min)
250	3 000	1.68	1.75	6.84
	4 000	1.48	2.02	6.20
	5 000	1.42	1.98	6.64
300	3 000	2.12	1.62	6.63
	4 000	1.80	1.53	6.02
	5 000	1.73	1.40	5.40
350	3 000	1.49	2.07	6.11
	4 000	1.23	1.71	4.92
	5 000	1.15	1.62	5.49

Tabla 11: Respuestas, tiempos de respuesta y recuperación del sensor con capa de zeolita en presencia de hidrógeno a distintas temperaturas de operación y concentraciones de sensado.

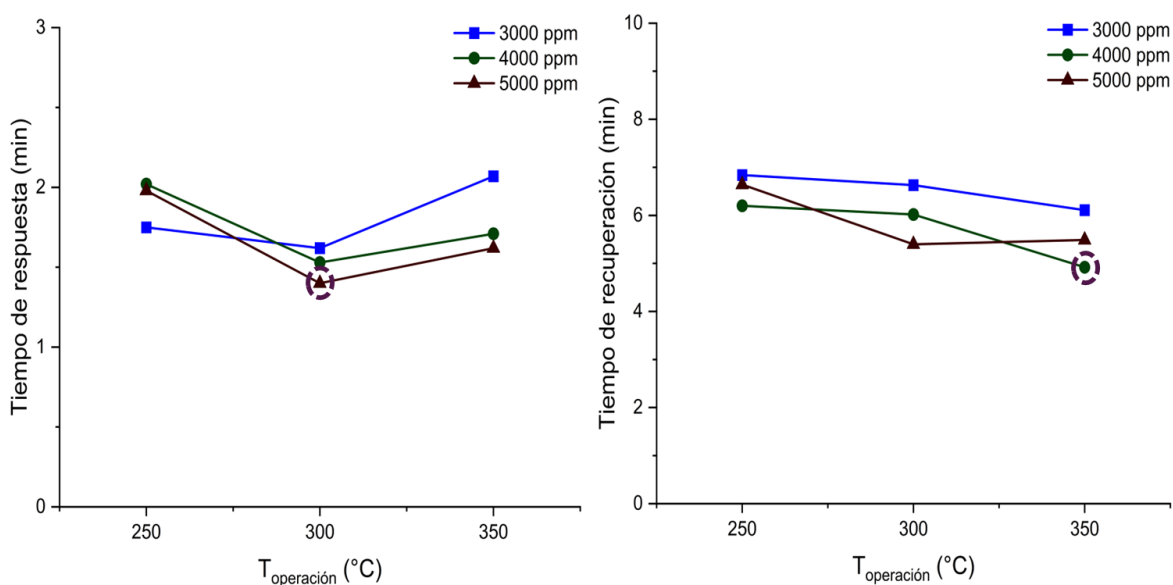


Figura 36: Tiempo de respuesta (izquierda) y recuperación (derecha) a las distintas temperaturas y concentraciones de sensado de hidrógeno en el sensor con zeolita.

Comparación de los resultados obtenidos

A) Acetona

Como se aprecia en la Figura 37, de manera general los valores de respuesta para la acetona son ligeramente similares para el sensor de WO_3 con y sin capa de zeolita. Esto indica que las moléculas de acetona logran interactuar con la capa activa de WO_3 , sin que la zeolita interfiera en el proceso de detección entre la capa activa y el gas, considerando el tamaño de las moléculas de los gases en comparación con el tamaño de los poros de la zeolita. De acuerdo con (Park & Tabata, 2021) las moléculas de acetona cuentan con un tamaño aproximado de 4.6 Å, por lo que pueden difundirse fácilmente a través de los poros de la zeolita LTA, además de tratarse de una molécula polar. Dado que los poros de la zeolita LTA permiten el paso de las moléculas de acetona, estas pueden alcanzar la superficie activa del WO_3 sin obstáculos, lo que explica por qué no se observa una disminución ni un aumento radical en la respuesta del sensor. De acuerdo con Binions et al. (2009) las zeolitas cuentan con varias características superficiales, como cavidades, que el gas de prueba debe atravesar para encontrar un sitio adecuado en la superficie activa. Considerando que la curva del sensor sin la zeolita es parecida a la del sensor modificado (con zeolita), esto puede indicar que la capa de zeolita no afectó significativamente la difusión hacia la superficie del elemento sensor. Así mismo, de acuerdo con el mecanismo de sensado para la acetona (ecuación (1)), los resultados obtenidos de los valores de las respuestas podrían indicar que a mayor temperatura la cantidad de moléculas de acetona adsorbidas en el material es menor, lo que genera una disminución de las respuestas a medida que la temperatura incrementa para el sensor sin y con zeolita.

La mayor respuesta registrada se presentó en el sensor con zeolita a una temperatura de 250°C y concentración de 3 800 ppm con un valor de 6.37, a diferencia del sensor sin zeolita donde el valor más alto de respuesta fue de 5.99 a una temperatura de 250°C y una concentración de 4 600 ppm, con base en estos resultados la respuesta mejoró en un 6.34% para el sensor que contiene la capa de zeolita LTA, lo que permite demostrar la hipótesis de este proyecto

de investigación, demostrando así que la adición de una capa de zeolita a un sensor de gases compuesto por nanoestructuras de WO_3 mejora la selectividad y aumenta la respuesta hacia la acetona como gas de interés.

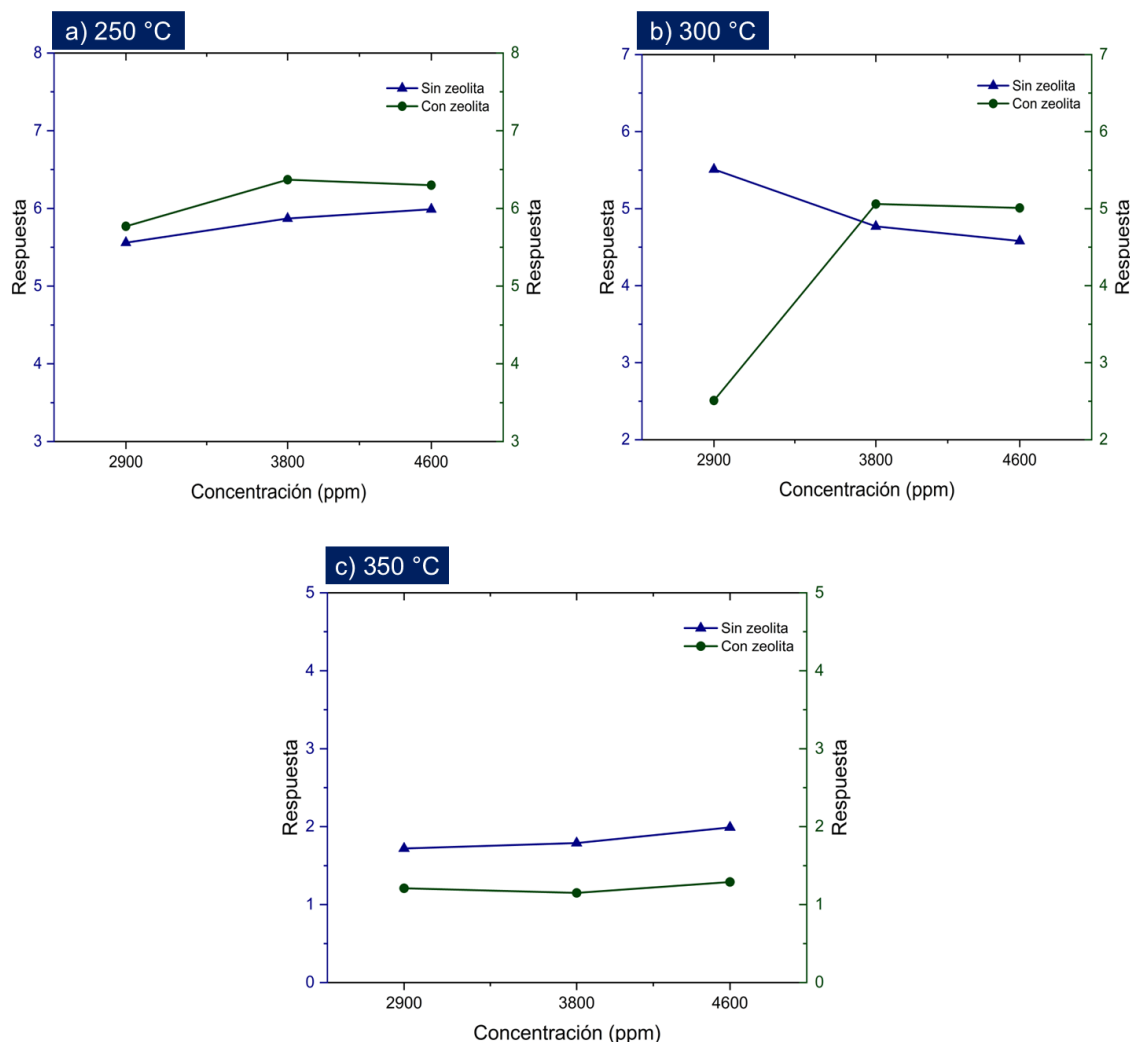


Figura 37: Comparación de respuesta del sensor en presencia de acetona con y sin capa de zeolita a a)250°C, b)300°C y c)350°C.

B) Hidrógeno

Como se aprecia en la Figura 38, el sensor de WO_3 sin capa de zeolita mostró una mejor respuesta a 250°C, alcanzando un valor máximo de 4.57 a una concentración de 3 000 ppm, en comparación con el sensor recubierto con zeolita, cuyo valor más alto fue de 2.12 a 300°C a la misma concentración. A temperaturas de 300 y 350°C, las respuestas de ambos sensores, con y sin

zeolita, presentan comportamientos similares. En particular, a 350°C y con concentraciones de 4 000 y 5 000 ppm, la diferencia en las respuestas entre ambos sensores fue de apenas 0.03 y 0.01, respectivamente. La mejor respuesta para el sensor sin zeolita fue de 4.57 a una temperatura de 250°C a una concentración de 3 000 ppm, mientras que para el sensor con zeolita la mejor respuesta fue de 2.12 a una temperatura de 300°C y una concentración de 3 000 ppm, con base en estos resultados la respuesta se redujo en un 53.61% para el sensor que contiene la capa de zeolita LTA.

Adicionalmente, el tamaño molecular del hidrógeno es de aproximadamente 3.6 Å (Silvestre & Rodríguez, 2012), mientras que el diámetro de los poros de la zeolita LTA es de 4.1 Å. La relación entre el tamaño de los poros de la zeolita y la molécula de hidrógeno permite entender la diferencia en las respuestas observadas. Dado que el diámetro de la molécula de H₂ es muy cercano al tamaño de los poros de la zeolita LTA, la difusión de H₂ a través de los poros puede estar parcialmente restringida. Esta restricción podría limitar la cantidad de moléculas de hidrógeno que llegan a la superficie activa del sensor, lo que explica por qué el sensor de WO₃ sin capa de zeolita muestra una mejor respuesta. En ausencia de la zeolita, el hidrógeno puede interactuar directamente con la superficie del WO₃ sin obstrucciones, mejorando así la sensibilidad del sensor.

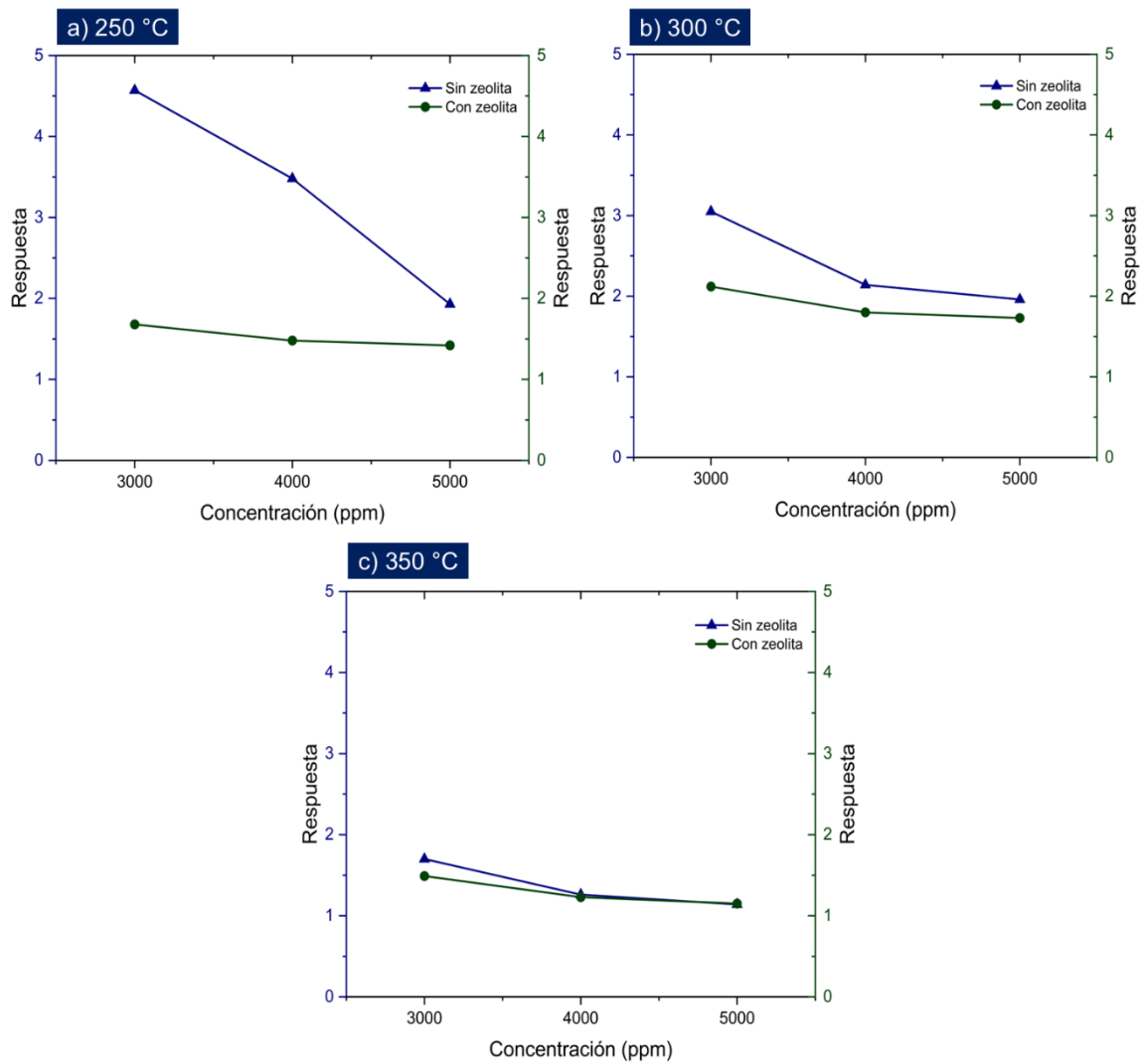


Figura 38: Comparación de respuesta del sensor en presencia de hidrógeno con y sin capa de zeolita a a)250 °C, b)300°C y c)350°C.

CONCLUSIONES

Se confirmó que el material obtenido por la ruta HFCVD se trata de una película delgada de WO_3 nanoestructurado, de un espesor de 6.20 μm . La cristalinidad del material fue analizada por DRX, permitiendo identificar que la estructura cristalina se trata de la fase monoclinica de WO_3 y de la zeolita Li-A.

La capa de zeolita LTA fue depositada satisfactoriamente sobre la superficie de la película de WO_3 , siguiendo la metodología aquí planteada utilizando la técnica de “spin – coating”, que consideró un proceso de doble ciclo de una microgota seguido de una evaporación usando la mezcla de zeolita LTA + PG al 15% P/P y aplicando 2 500 rpm. El espesor de dicha capa de zeolita fue medido mediante SEM, obteniendo 6.34 μm de espesor.

Por otro lado, el sensor de gas conductimétrico a base de la película de WO_3 fue fabricado y probado en presencia de acetona e hidrógeno, así mismo se compararon las respuestas del sensor con y sin la capa de zeolita LTA, con los resultados obtenidos se puede destacar lo siguiente:

- El sensor presenta mejores valores de respuesta para acetona que para hidrógeno (tanto con la capa y sin la capa de zeolita LTA).
- La capa de zeolita aumentó en promedio un 6.34% la respuesta del sensor en presencia de acetona a una temperatura de 250°C. La mejor respuesta se presentó para el sensor con zeolita a una temperatura de 250 °C y una concentración de 3 800 ppm, lo que permite demostrar la hipótesis de este proyecto de investigación.
- El material sensible, presentó un comportamiento atípico de semiconductor tipo *n* a una temperatura de operación de 350 °C en presencia de acetona, esto debido a la acumulación de iones hidróxido como mecanismo de reacción de la acetona, generando una acumulación de portadores de carga positiva en la superficie del WO_3 .
- La respuesta para el sensor con zeolita cuando se expuso a hidrogeno en comparación con el sensor sin zeolita a 250°C disminuyo en promedio 49.14%, a 300 °C disminuyo 19.33% y para 350°C disminuyo 4.50%.

En este sentido, se observó que la aplicación de una capa de zeolita LTA como filtro molecular en un sensor de gases no interfiere significativamente en el proceso de detección. Por ello, se sugiere explorar el uso de zeolitas con tamaños de poro más pequeños y zeolitas intercambiadas con iones metálicos que actúen como catalizadores, con el fin de mejorar la sensibilidad del sensor y reducir los tiempos de respuesta y recuperación.

TRABAJO A FUTURO

- Analizar el comportamiento de la zeolita LTA bajo diferentes condiciones experimentales, como la variación en la concentración de la mezcla, la temperatura de sensado y la reducción de ppm de la concentración de acetona.
- Evaluar el comportamiento del disolvente mediante una comparación con otro disolvente con el fin de determinar si existen diferencias significativas en el comportamiento de sensado de los distintos gases.
- Realizar un estudio comparativo utilizando la zeolita HZSM-5, aplicando un disolvente distinto, que permita mejor adhesión a la capa activa WO_3 para comparar su efectividad en relación con la zeolita LTA.
- Explorar el uso de zeolitas intercambiadas con iones metálicos para mejorar la sensibilidad en la detección de gases como la acetona.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdul, S., Judit, T., Ilona, F., & Nikoletta, M. (2018). Functional thin films and nanostructures for sensors. In *Fundamentals of Nanoparticles: Classifications, Synthesis Methods, Properties and Characterization*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51255-8.00016-1>
- Antúnez, J., Galván, D. H., Petranovskii, V., Murrieta, F. N., Yocupicio, R. I., Shelyapina, M. G., & Fuentes, S. (2021). The effect of chemical composition on the properties of LTA zeolite: A theoretical study. *Computational Materials Science*, 196, 110557. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110557>
- Binions, R., Davies, H., Afonja, A., Dungey, S., Lewis, D., Williams, D. E., & Parkin, I. P. (2009). Zeolite-Modified Discriminating Gas Sensors. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(3), J46. <https://doi.org/10.1149/1.3065436>
- Chávez, F., Felipe, C., Lima, E., Lara, V., Ángeles, C., & Hernández, M. (2010). Preparation of self-organized porous tungsten oxide using HFCVD technique. *Materials Chemistry and Physics*, 120(1), 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.10.017>
- Cruz, M. (2020). *Fabricación de películas delgadas de óxido de tungsteno por la técnica de HFCVD y su aplicación a sensado de CO₂, H₂ y NO₂* [Tesis doctoral, Instituto Politécnico Nacional]. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.13668.71040>
- Cruz, M., Goiz, O., Chávez, F., Pérez, G., Hernández, N., Santes, V., & Felipe, C. (2019). Study of the Thermal Annealing on Structural and Morphological Properties of High-Porosity A-WO₃ Films Synthesized by HFCVD. *Nanomaterials* 2019, Vol. 9, Page 1298, 9(9), 1298. <https://doi.org/10.3390/NANO9091298>
- Dey, A. (2018). Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 229, 206–217. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>
- Dong, C., Zhao, R., Yao, L., Ran, Y., Zhang, X., & Wang, Y. (2020). A review on WO₃ based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties.

- In *Journal of Alloys and Compounds* (Vol. 820).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153194>
- Franke, M., Koplin, T., & Simon, U. (2006). Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: Does the nanoscale matter? In *Small* (Vol. 2, Issue 1).
<https://doi.org/10.1002/smll.200500261>
- Gutpa, J., Shaik, H., Naveen Kumar, K., & Sattar, S. A. (2022). PVD techniques proffering avenues for fabrication of porous tungsten oxide (WO₃) thin films: A review. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 143, 106534.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106534>
- Hao, X., Wu, D., Wang, Y., Ouyang, J., Wang, J., Liu, T., Liang, X., Zhang, C., Liu, F., Yan, X., Gao, Y., & Lu, G. (2019). Gas sniffer (YSZ-based electrochemical gas phase sensor) toward acetone detection. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 278. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.09.025>
- John, R. & Kumar, A. (2021). A review on resistive-based gas sensors for the detection of volatile organic compounds using metal-oxide nanostructures. In *Inorganic Chemistry Communications* (Vol. 133).
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108893>
- Kadja, G., Culsum, N., Mardiana, S., Azhari, N., Fajar, A., & Irkham. (2022). Recent advances in the enhanced sensing performance of zeolite-based materials. *Materials Today Communications*, 33, 104331.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104331>
- Li, H., Xie, W., Ye, T., Liu, B., Xiao, S., Wang, C., Wang, Y., Li, Q., & Wang, T. (2015). Temperature-Dependent Abnormal and Tunable p-n Response of Tungsten Oxide–Tin Oxide Based Gas Sensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(44), 24887–24894. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08211>
- Maity, A., Ghosh, A., & Majumder, S. B. (2015). Understanding the anomalous conduction behavior in ‘n’ type tungsten oxide thin film during hydrogen gas sensing: Kinetic analyses of conductance transients. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220, 949–957. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.038>

- Morais, P., Suman, P., Silva, R., & Orlandi, M. (2021). High gas sensor performance of WO₃ nanofibers prepared by electrospinning. *Journal of Alloys and Compounds*, 864, 158745. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158745>
- Murty, B., Shankar, P., Raj, B., Rath, B., & Murday, J. (2013). Tools to Characterize Nanomaterials. In *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology* (pp. 149–175). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-28030-6_5
- Nakate, U., Singh, V., Yu, Y., & Park, S. (2021). WO₃ nanorods structures for high-performance gas sensing application. *Materials Letters*, 299. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130092>
- Nasri, A., Pétrissans, M., Fierro, V., & Celzard, A. (2021). Gas sensing based on organic composite materials: Review of sensor types, progresses and challenges. In *Materials Science in Semiconductor Processing* (Vol. 128). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105744>
- Nunes, D., Pimentel, A., Santos, L., Barquinha, P., Pereira, L., Fortunato, E., & Martins, R. (2018). Metal oxide nanostructures: Synthesis, properties and applications. In *Metal Oxide Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications*. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-01647-9>
- Núñez, C. (2019). *Construcción y validación de un sistema de caracterización de sensores químicos de gas en estado sólido*. [Tesis de licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla].
- Park, J., & Tabata, H. (2021). Gas sensor array using a hybrid structure based on zeolite and oxide semiconductors for multiple bio-gas detection. *ACS Omega*, 6(33), 21284–21293. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01435>
- Serati, H., Jafari, A., Roshangar, L., Dadashpour, M., Pilehvar, Y., & Zarghami, N. (2020). Biomedical applications of zeolite-based materials: A review. In *Materials Science and Engineering C* (Vol. 116). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111225>

- Sierra Instruments. (n.d.). *Serie SmartTrack® 50. Controlador másico digital con caudales de hasta 200 litros.* <https://www.sierrainstruments.com/products/50series-es.html>
- Silvestre, J., & Rodríguez, F. (2012). *Nuevos materiales de carbon para la captura de CO₂.* <http://hdl.handle.net/10261/83039>
- Sun, Y., Wang, J., Du, H., Li, X., Wang, C., & Hou, T. (2021). Formaldehyde gas sensors based on SnO₂/ZSM-5 zeolite composite nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*, 868. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159140>
- Tan, G., Tang, D., Dastan, D., Jafari, A., Silva, J., & Yin, X. (2021). Effect of heat treatment on electrical and surface properties of tungsten oxide thin films grown by HFCVD technique. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 122. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105506>
- Tarttelin, P., Hailes, S., & Parkin, I. (2017). Hydrocarbon detection with metal oxide semiconducting gas sensors modified by overlayer or admixture of zeolites Na-A, H-Y and H-ZSM-5. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 242. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.006>
- Vázquez, J. (2018). *Obtención de la presión de vapor y temperatura de ebullición.* <https://ceta.zaragoza.unam.mx/wp-content/recursosi/calculadoras/constantes-de-antonio/constantes-de-antonio.htm>
- Verma, A., Yadav, D., Natesan, S., Gupta, M., Chandra Yadav, B., & Kumar M. (2024). Advancements in nanohybrid material-based acetone gas sensors relevant to diabetes diagnosis: A comprehensive review. *Microchemical Journal*, 201, 110713. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.110713>
- Yunusa, Z., Hamidon, M. N., Kaiser, A., & Awang, Z. (2014). Sensors & Transducers Gas Sensors: A Review. *Sensors & Transducers*, 168(4). https://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/april_2014/Vol_168/P_1957.pdf

Zeng, Y., Hua, Z., Tian, X., Li, X., Qiu, Z., Zhang, C., Wang, M., & Li, E. (2018). Selective detection of methanol by zeolite/Pd-WO₃ gas sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 273. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.041>

ANEXOS

Anexo A. Procedimiento experimental y caracterizaciones morfológicas de las zeolitas HZSM-5 y SAPO-34

Mediante la técnica de microgota, se llevó a cabo el proceso experimental de deposición de zeolita HZSM-5 y SAPO 34 en la capa activa WO_3 , al igual que con la zeolita LTA se usó como disolvente PG para la elaboración de las mezclas, en la Tabla 12 se especifican las condiciones de concentración en %P/P que se emplearon, de igual manera en la Figura 39 se observan las mezclas preparadas. En el caso de la zeolita HZSM-5, se examinó una concentración del 5% debido a que a diferencia de las zeolitas SAPO-34 y LTA, una concentración del 15% resultaba en una mezcla demasiado concentrada y difícil de manipular, lo que complicaba la toma de muestras para la deposición.

Zeolita + Disolvente	%P/P de la mezcla
HZSM-5 + PG	10%
	15%
SAPO-34 + PG	10%
	15%

Tabla 12: Condiciones experimentales de las mezclas de zeolitas.



Figura 39: Mezclas preparadas de zeolitas HZSM-5 y SAPO-34 en diferentes concentraciones de %P/P.

El procedimiento de deposición de la zeolita sobre la capa activa WO_3 se describe a continuación:

1. Se preparó el sustrato de Si/WO_3 colocando cinta Parafilm® a los costados de este.

2. Con ayuda de una micropipeta, se colocaron 2.5 μL (1 microgota) de la mezcla de zeolita y PG en la capa activa de WO_3 del sustrato previamente preparado.
3. El sustrato con la gota de la mezcla de interés se llevó a la parrilla donde se evaporó el PG a una temperatura gradual que aumentaba cada minuto y que empezaba en 50°C hasta llegar a los 80°C .
4. Se removió el Parafilm $\text{\textcircled{R}}$ del extremo de los sustratos de Si con ayuda de unas pinzas de acero inoxidable para laboratorio.
5. La muestra obtenida se guardó para su posterior caracterización.

A continuación, en la figura se observan las deposiciones de la zeolita sobre la capa activa WO_3 antes, durante y después del recocido:

Respecto a la zeolita HZSM-5, al tratarse de una zeolita MFI, presentó un comportamiento hidrofóbico, lo que generaba que su deposición en la capa activa de WO_3 fuera más difícil en comparación con la zeolita LTA (Linde Type A) y SAPO-34 (chabazita). Se realizó el procedimiento de deposición de la zeolita en la capa activa WO_3 , sin embargo, al momento de querer realizar la caracterización morfológica usando el microscopio electrónico de barrido (SEM) la capa se desprendió con facilidad del WO_3 , lo que sirvió como indicador de que no había adherencia entre la zeolita y la capa activa, motivo por el cual se descartó su uso para continuar con la parte experimental. Como se observa en la Figura 40, en ambas muestras la capa activa de WO_3 no se cubrió por completo, la muestra b presentó mejores características, sin embargo, en ambas muestras hubo poca adherencia de la zeolita a la capa activa, motivo por el cual se descartó esta zeolita para pruebas posteriores.

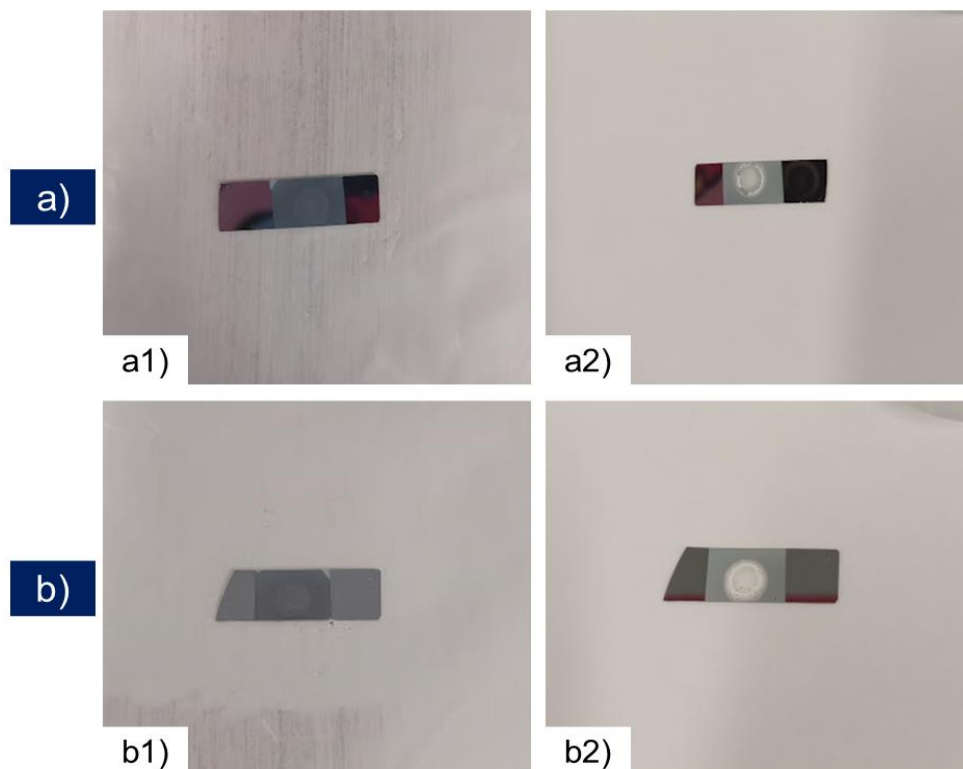


Figura 40: Muestras de la mezcla de zeolita HZSM-5 + PG a a)10% P/P y b)15% P/P antes del recocido (a1, b1) y después del recocido (a2, b2).

En cuanto a la zeolita SAPO-34, al ser una zeolita chabazita presenta un comportamiento hidrofílico, lo que permitió una mejor adherencia en la capa activa de WO_3 , en la Figura 41 se presentan las muestras correspondientes al 10 y 15% P/P antes del recocido. Como se observa en las imágenes a y b, la mezcla no cubre por completo la capa activa de WO_3 , sin embargo, estas muestran una mejor adherencia a la capa activa, permitiendo su caracterización mediante SEM. En la Figura 42 se presentan las caracterizaciones realizadas con SEM a una escala de 100 μm y 20 μm para las mezclas de 10% y 15% P/P, si bien en ambas imágenes se observa un buen recubrimiento de la capa de zeolita, estas tienden a aglomerarse en grandes bloques lo cual se comprueba en la Figura 43 donde se observan los espesores para ambas muestras. En estas se puede observar que el espesor para la capa de zeolita SAPO-34 sobre la capa activa de WO_3 para la mezcla del 10% P/P es de 21.8 μm , y para la mezcla del 15% P/P es de 50.7 μm siendo esta última la de mayor espesor de todas las muestras analizadas. Debido a

las aglomeraciones presentadas y los valores de espesor obtenidos se descartó continuar con esta zeolita debido a que no se ajustaba a los objetivos de este proyecto de investigación.

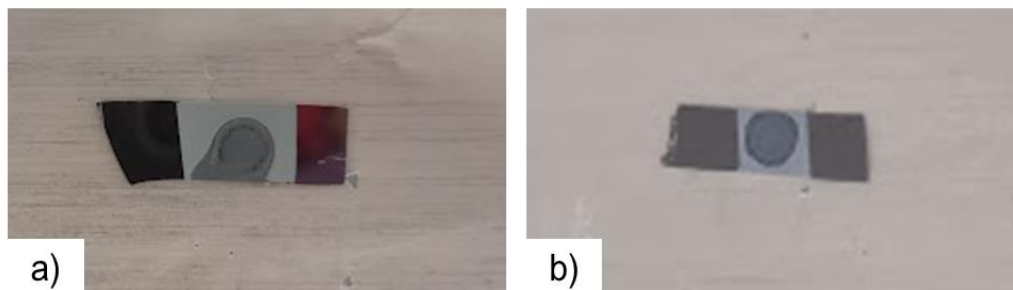


Figura 41: Muestras de la mezcla de zeolita SAPO-34 + PG a) 10% P/P y b) 15% P/P antes del recocido.

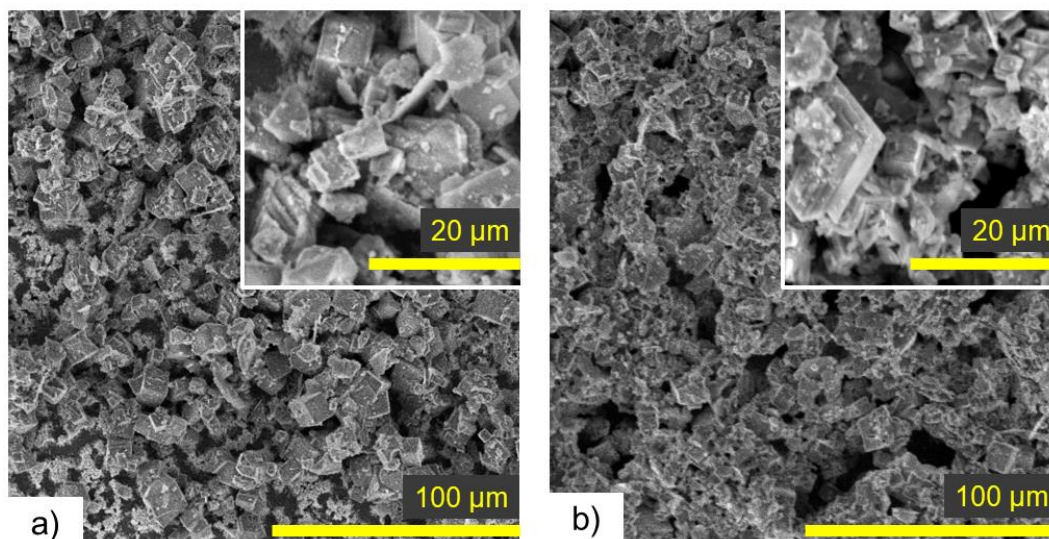


Figura 42: Caracterizaciones mediante SEM de las muestras de zeolita SAPO-34 + PG sobre WO₃ por la técnica de microgota para las mezclas del a) 10% y b) 15% P/P.

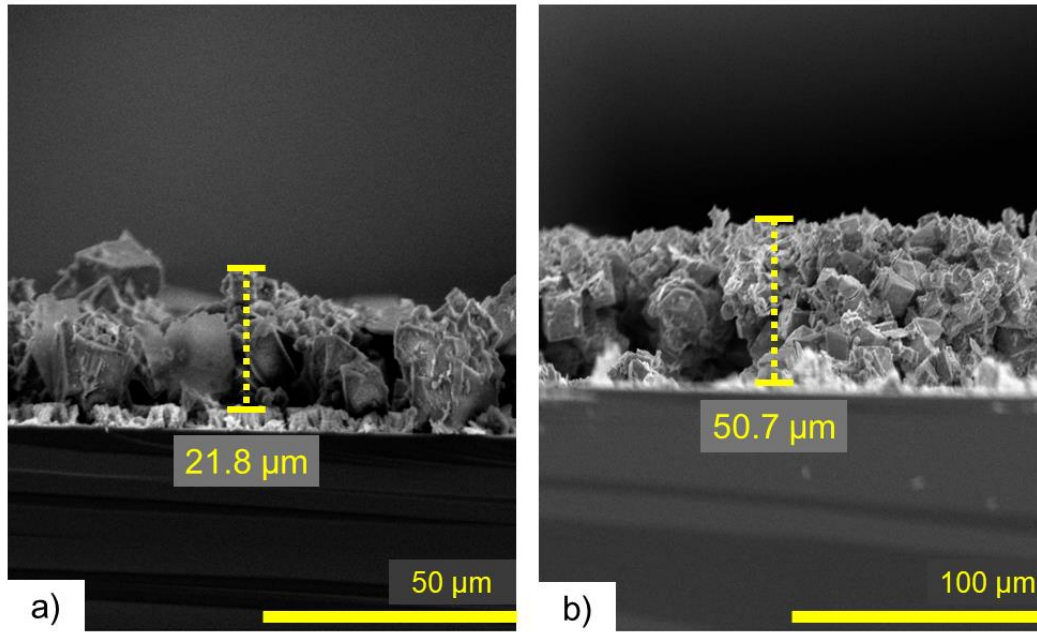


Figura 43: Espesor de las muestras de zeolita SAPO-34 + PG sobre WO_3 nanoestructurado por la técnica de microgota para las mezclas del a) 10% y b) 15% P/P.

Anexo B. Determinación de la concentración en ppm de hidrógeno y acetona en la cámara de sensado

Para determinar la concentración de H₂ en ppm se consideró la siguiente ecuación (Núñez, 2019):

$$ppm = \frac{F_{H_2}}{(F_{H_2} + F_A)} \times 10^6 \quad (8)$$

Donde:

- F_{H_2} es el flujo de hidrógeno hacia la cámara (scc/m).
- F_A es el flujo de aire (scc/m).

Se consideró que el flujo de H₂ que se suministró a la cámara de sensado tenía una concentración del 5% de acuerdo con las especificaciones técnicas del proveedor (INFRA ®), de esa manera al realizar las sustituciones correspondientes se obtiene lo siguiente:

Para el flujo de 6 scc/m de H₂:

$$ppm = \frac{6 \left[\frac{scc}{m} \right] \left(\frac{5}{100} \right)}{6 \left[\frac{scc}{m} \right] \left(\frac{5}{100} \right) + 100 \left[\frac{scc}{m} \right]} \times 10^6 = 2,991 \sim 3,000 \quad (9)$$

Para el flujo de 8 scc/m de H₂:

$$ppm = \frac{8 \left[\frac{scc}{m} \right] \left(\frac{5}{100} \right)}{8 \left[\frac{scc}{m} \right] \left(\frac{5}{100} \right) + 100 \left[\frac{scc}{m} \right]} \times 10^6 = 3,984 \sim 4,000 \quad (10)$$

Finalmente, para el flujo de 10 scc/m de H₂:

$$ppm = \frac{10 \left[\frac{scc}{m} \right] \left(\frac{5}{100} \right)}{10 \left[\frac{scc}{m} \right] \left(\frac{5}{100} \right) + 100 \left[\frac{scc}{m} \right]} \times 10^6 = 4,975 \sim 5,000 \quad (11)$$

Para determinar la concentración de acetona en ppm se consideraron las siguientes ecuaciones (Núñez, 2019):

$$ppm = \frac{F_{acetona}}{F_{GA} + F_A} \times 10^6 \quad (12)$$

Donde:

- $F_{acetona}$ es el flujo de acetona que sale del burbujeador (scc/m).
- F_{GA} es el flujo del gas de arrastre y portador (scc/m).
- F_A es el flujo de aire (scc/m).

Para poder determinar el flujo de acetona (flujo de vapor) que sale del burbujeador teniendo en cuenta que esto se logra por medio de un gas de arrastre que es el N_2 se requiere determinar la presión de vapor (P°) de la acetona mediante la ecuación de Antoine:

$$\log_{10} P^\circ = A - \frac{B}{T + C} \quad (13)$$

Donde:

- P° es la presión de vapor de la sustancia (bar).
- T es la temperatura ($^\circ C$).
- A, B, C son las constantes de Antoine específicas para cada sustancia (adimensionales).

Una vez que se determinó el valor de P° se determina el valor del flujo de acetona por medio de la siguiente ecuación:

$$F_{acetona} = \frac{(F_{GA} \times P^\circ)}{(P_{TO} - P^\circ)} \quad (14)$$

Donde:

- P_{TO} es la presión total al interior del bubujeador (bar).

De esta manera, al realizar las sustituciones correspondientes se obtiene lo siguiente:

Se consideraron condiciones normales de temperatura (T) y presión (P) para determinar la P° , así mismo, se tomaron en cuenta los siguientes valores para las constantes de Antoine, reportados en Vázquez (2018):

Condiciones normales de T y P	
Temperatura:	0 °C
Presión:	0.99 bar
Valores de las constantes de Antoine para la acetona	
A:	4.22
B:	1, 197.01
C:	228.06

Tabla 13: Valores para determinar la P° usando la ecuación de Antoine

Al realizar las sustitución y despeje correspondientes de la ecuación (13) se obtiene lo siguiente:

$$P^\circ = 10^{\left(4.22 - \frac{1,197.01}{0 [^\circ\text{C}] + 228.06}\right)} = 0.09 \text{ bar} \quad (15)$$

Como resultado se obtiene el valor de P° igual a 0.09 bar. Una vez determinado este valor, se realizan las sustituciones correspondientes de la ecuación (14) para determinar el flujo de acetona a las distintas condiciones experimentales empleadas en el proceso experimental:

Para el flujo de 6 scc/m de acetona:

$$F_{\text{acetona}} = \left(\frac{6 \left[\frac{\text{scc}}{\text{m}} \right] \times 0.09 [\text{bar}]}{1.93 [\text{bar}] - 0.09 [\text{bar}]} \right) = 0.30 \frac{\text{scc}}{\text{m}} \quad (16)$$

Una vez obtenido el valor, se procede a realizar el cálculo para determinar la concentración en ppm, para ello se realizan las sustituciones de los valores correspondientes de la ecuación (12), obteniendo lo siguiente:

$$\text{ppm} = \frac{0.30 \left[\frac{\text{scc}}{\text{m}} \right]}{6 \left[\frac{\text{scc}}{\text{m}} \right] + 100 \left[\frac{\text{scc}}{\text{m}} \right]} \times 10^6 = 2,871 \sim 2,900 \quad (17)$$

Para el flujo de 8 scc/m de acetona:

$$F_{acetona} = \left(\frac{8 \left[\frac{scc}{m} \right] \times 0.09 [bar]}{1.93 [bar] - 0.09 [bar]} \right) = 0.41 \frac{scc}{m} \quad (18)$$

Una vez obtenido el valor, se procede a realizar el cálculo para determinar la concentración en *ppm*, para ello se realizan las sustituciones de los valores correspondientes de la ecuación (12), obteniendo lo siguiente:

$$ppm = \frac{0.41 \left[\frac{scc}{m} \right]}{8 \left[\frac{scc}{m} \right] + 100 \left[\frac{scc}{m} \right]} \times 10^6 = 3,757 \sim 3,800 \quad (19)$$

Para el flujo de 10 scc/m de acetona:

$$F_{acetona} = \left(\frac{6 \left[\frac{scc}{m} \right] \times 0.09 [bar]}{1.93 [bar] - 0.09 [bar]} \right) = 0.51 \frac{scc}{m} \quad (20)$$

Una vez obtenido el valor, se procede a realizar el cálculo para determinar la concentración en *ppm*, para ello se realizan las sustituciones de los valores correspondientes de la ecuación (12), obteniendo lo siguiente:

$$ppm = \frac{0.30 \left[\frac{scc}{m} \right]}{6 \left[\frac{scc}{m} \right] + 100 \left[\frac{scc}{m} \right]} \times 10^6 = 4,611 \sim 4,600 \quad (21)$$

Los valores fueron redondeados para facilitar la manipulación de los datos, teniendo en cuenta que, de acuerdo con la ficha técnica del controlador de flujo, su exactitud es de $\pm 1.5\%$ (Sierra Instruments, n.d.).

Anexo C. Caracterizaciones SEM de las muestras realizadas por la técnica de microgota y “spin – coating” (proceso de dos y cuatro microgotas seguido de una evaporación) de la zeolita LTA

En este anexo se muestran las caracterizaciones SEM de las muestras realizadas por la técnica de microgota y “spin – coating” para el proceso de dos y cuatro microgotas seguido de una evaporación de la zeolita LTA.

Técnica: Microgota

El procedimiento experimental de esta técnica se presenta en la sección “Técnica: Microgota”, en la página 38 de este documento. A continuación, se presentan los resultados de las caracterizaciones mediante SEM. En la Figura 44 se observan las caracterizaciones realizadas con SEM para las capas de zeolita LTA sobre WO_3 , correspondientes a las mezclas del 10,15 y 20% P/P. Se observó que, a mayor concentración la zeolita tendía a aglomerarse en bloques, provocando que la capa no fuera homogénea sobre la capa nanoestructurada de WO_3 . Al analizar los espesores, como se muestra en la Figura 45, se observa que el menor espesor corresponde a la capa de la zeolita LTA al 15% P/P, con un valor de 9.02 μm , mientras que el mayor valor de espesor se obtuvo en la capa de zeolita LTA al 20% P/P. Adicionalmente, se observó que en esta última capa (20% P/P) hubo un levantamiento de la capa de zeolita sobre la capa nanoestructurada de WO_3 motivo por el cual se descartó continuar con experimentos posteriores con esa mezcla. Como resultado del análisis cualitativo de las imágenes SEM, se optó por continuar con las mezclas de zeolita LTA + PG al 10% y 15%, con el fin de lograr una capa lo más homogénea posible, reducir el espesor de esta y así poder garantizar que exista una respuesta al momento de exponer el sensor a los gases objetivos.

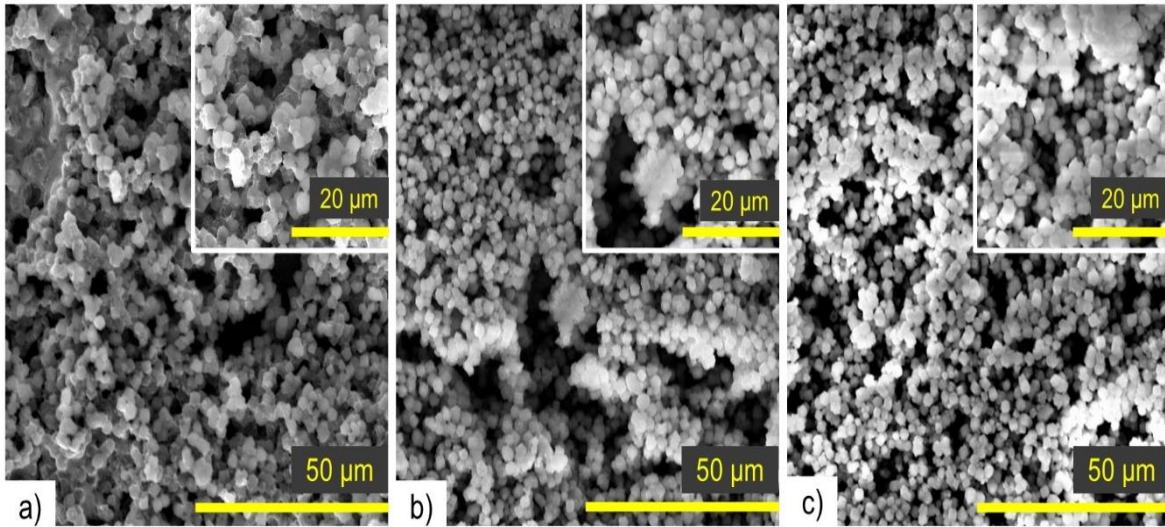


Figura 44: Caracterizaciones mediante SEM de las muestras de zeolita LTA + PG sobre WO_3 por la técnica de microgota para las mezclas del a) 10%, b) 15% y c) 20% P/P.

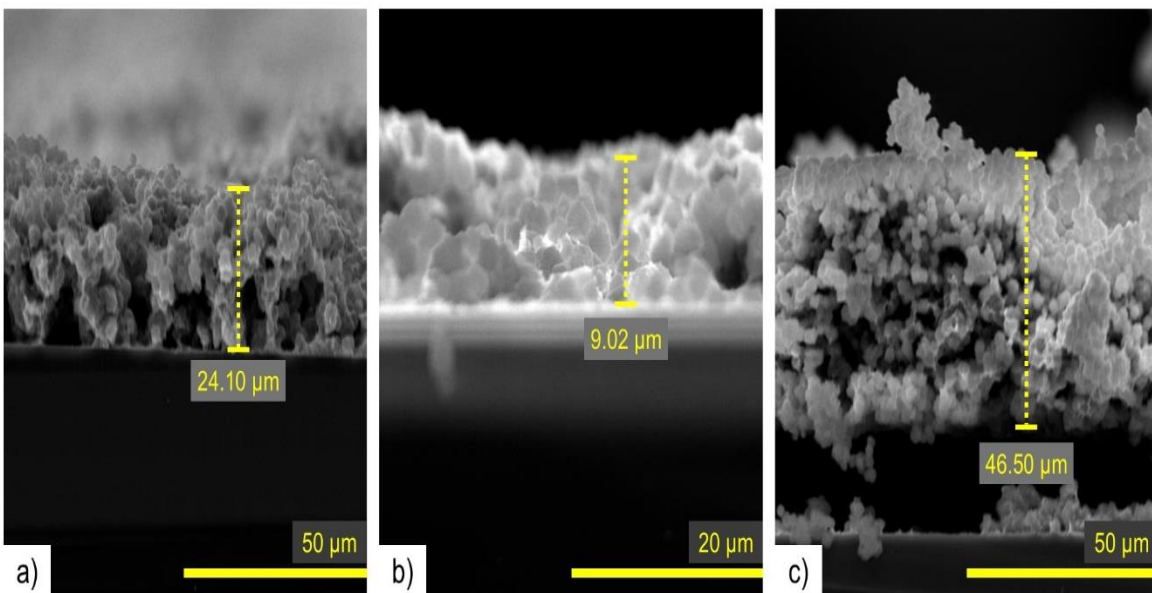


Figura 45: Espesor de las muestras de zeolita LTA + PG sobre WO_3 nanoestructurado por la técnica de microgota para las mezclas del a) 10%, b) 15% y c) 20% P/P.

Técnica: “Spin-coating”

Proceso de dos microgotas seguido de una evaporación

El procedimiento experimental de esta técnica se presenta en la sección “Proceso de dos microgotas seguido de un proceso de evaporación”, en la página 42 de este documento. En la Figura 46 se observan las caracterizaciones

realizadas con SEM para las capas de zeolita LTA sobre WO_3 , correspondientes a las mezclas del 10 y 15% P/P a 5,000 y 2,500 rpm. Se observó que, existe una separación y aglomeración del material para ambas muestras, provocando que la capa de zeolita no fuera homogénea sobre la capa nanoestructurada de WO_3 . En la Figura 47, se observan los espesores de las capas estudiadas. En la imagen a), correspondiente a la muestra de zeolita LTA al 10% P/P, no se logró medir el espesor de la capa de zeolita, ya que, durante el análisis SEM, es posible que la zeolita se haya desprendido de la capa activa, lo que sugiere una falta de adherencia adecuada entre ambas capas. Por otro lado, en la imagen b), correspondiente a la muestra de zeolita LTA al 15% P/P, el valor de espesor observado fue de $10.15\ \mu\text{m}$. Sin embargo, en ambas imágenes se logró observar que la capa nanoestructurada de WO_3 presenta una ligera deformación debido a que esta tiende a doblarse, reduciendo así su espesor, lo que indica que la cantidad de mezcla utilizada es desfavorable y afecta la morfología de la capa de WO_3 . Estas observaciones llevaron a descartar este proceso para futuras experimentaciones.

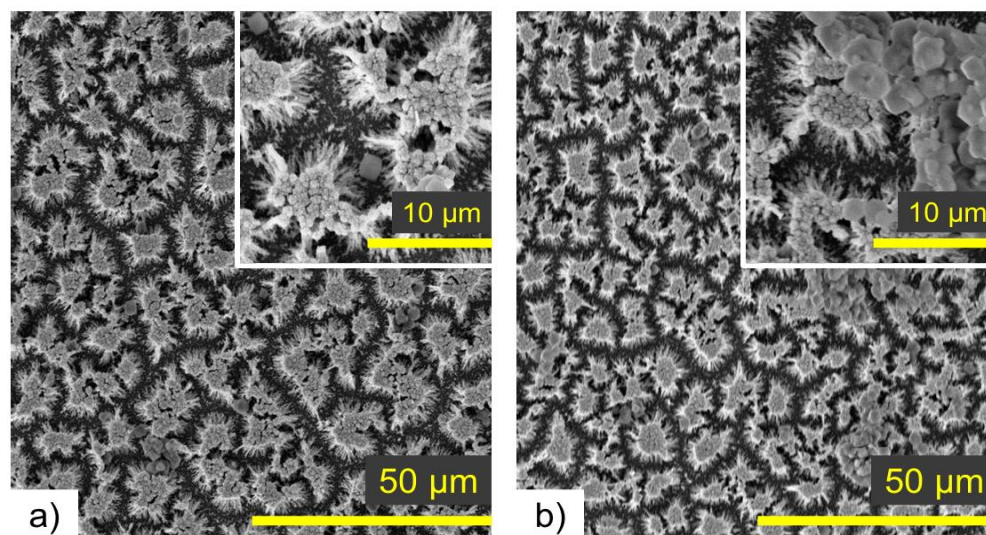


Figura 46: Caracterizaciones mediante SEM de las muestras de zeolita LTA + PG sobre WO_3 por la técnica de “spin-coating” y el proceso de dos microgotas seguido de una evaporación para las mezclas a) 10% P/P a 5000 rpm y b) 15% P/P a 2500 rpm.

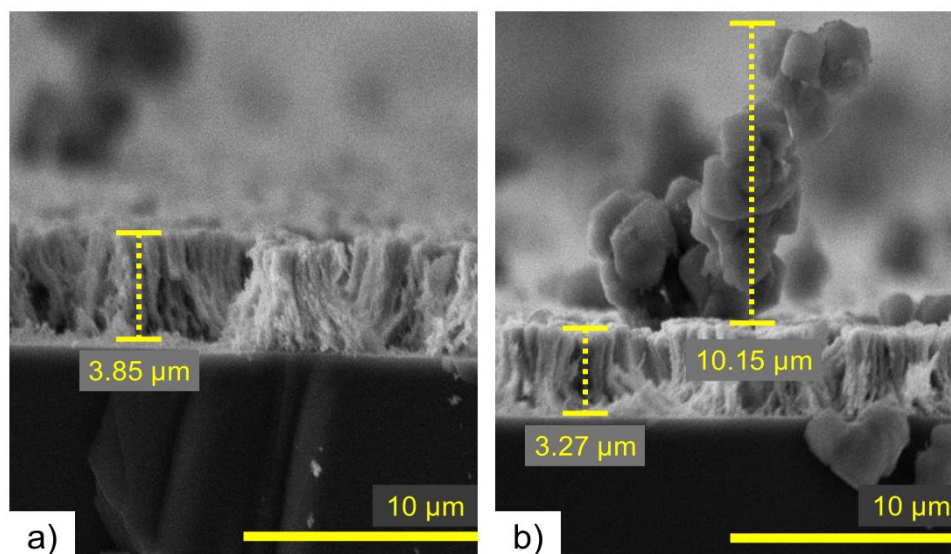


Figura 47: Espesor de las capas de zeolita LTA sobre WO_3 nanoestructurado por la técnica de “spin-coating” y el proceso de dos microgotas seguido de una evaporación para las mezclas del a) 10% P/P a 5000 rpm y b) 15% P/P a 2500 rpm.

Proceso de cuatro microgotas seguido de una evaporación

El procedimiento experimental de esta técnica se presenta en la sección “Proceso de cuatro microgotas seguido de un proceso de evaporación”, en la página 44 de este documento. En la Figura 48 se observan las caracterizaciones realizadas con SEM para las capas de zeolita LTA sobre WO_3 , correspondientes a las mezclas del 10 y 15% P/P a 5,000 y 2,500 rpm. Se observó que, existe una separación y aglomeración del material para ambas muestras similar a lo que ocurre en el proceso de dos gotas seguido de una evaporación, esto genera que la capa de zeolita no sea homogénea sobre la capa nanoestructurada de WO_3 . En la Figura 49, se observan los espesores de las capas estudiadas. En la imagen a), correspondiente a la muestra de zeolita LTA al 10% P/P se observó un espesor de la capa de zeolita de $5.07 \mu\text{m}$ y un espesor de la capa nanoestructurada de $3.95 \mu\text{m}$. Por otro lado, en la imagen b), correspondiente a la muestra de zeolita LTA al 15% P/P no se logró medir el espesor de la capa de zeolita, ya que, durante el análisis SEM, es posible que la zeolita se haya desprendido de la capa activa, lo que sugiere una falta de adherencia adecuada entre ambas capas. En ambas imágenes se logró observar que la capa nanoestructurada de WO_3 presenta una ligera deformación debido a que esta tiende a doblarse reduciendo así su espesor

(fenómeno parecido a lo que ocurre en el proceso de dos gotas seguido de una evaporación), lo que indica que la cantidad de mezcla utilizada es desfavorable y afecta la morfología de la capa de WO_3 . Estas observaciones llevaron a descartar este proceso para futuras experimentaciones y debido a esto se optó por el Proceso de doble ciclo de una microgota seguido de un proceso de evaporación, descrito en la página 46 de este documento.

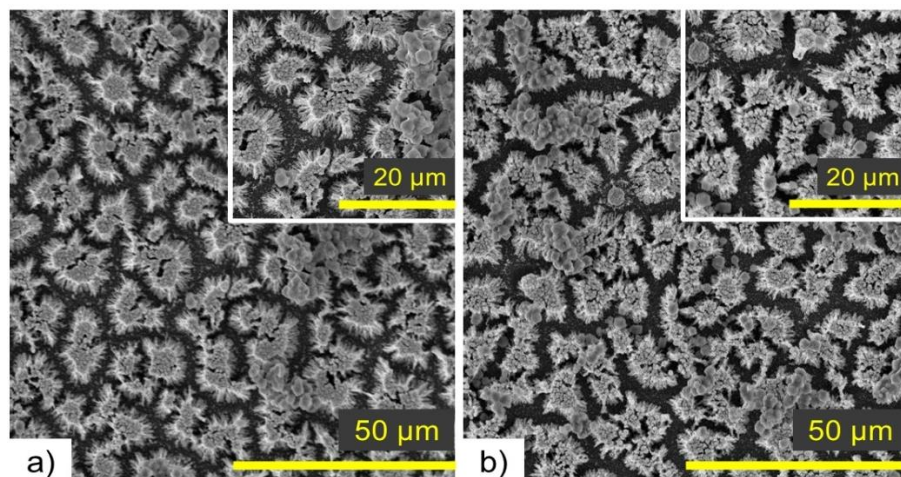


Figura 48: Caracterizaciones mediante SEM de las muestras de zeolita LTA + PG sobre WO_3 por la técnica de “spin-coating” y el proceso de cuatro microgotas seguido de una evaporación para las mezclas a) 10% P/P a 5000 rpm y b) 15% P/P a 2500 rpm

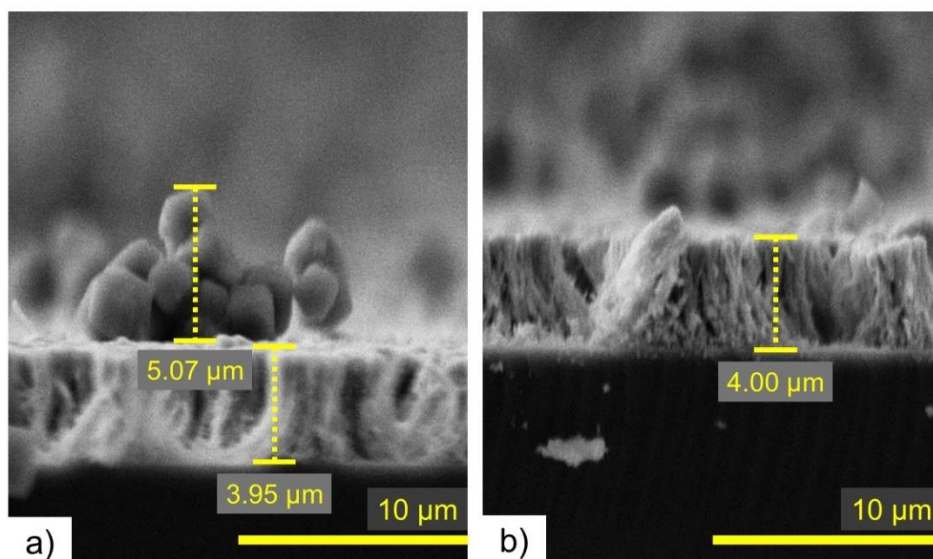


Figura 49: Espesor de las capas de zeolita LTA sobre WO_3 nanoestructurado por la técnica de “spin-coating” y el proceso de cuatro microgotas seguido de una evaporación para las mezclas del a) 10% P/P a 5000 rpm y b) 15% P/P a 2500 rpm.