

**Obtención de piezas cerámicas para la
detección de acetona para su potencial
uso en el diagnóstico de la diabetes
*mellitus***

Trabajo de Investigación



Juan David Muñoz Bolaños

Director: Dr. J.E. Rodríguez

Departamento de Física
Universidad del Cauca

Tesis presentada para optar al título de
Ingeniero Físico

Noviembre 2017

Agradecimientos

A la universidad del Cauca por el apoyo logístico e instrumental. Al Dr. Jorge Enrique Rodríguez, por su atenta y profesional colaboración en el desarrollo del trabajo. Y a mis padres por su apoyo incondicional.

Resumen

El trióxido de tungsteno (WO_3) es un semiconductor con relevantes propiedades eléctricas y ópticas que han hecho posible su empleo como sensor de gas. El método de síntesis del WO_3 puede afectar sus propiedades, y es por ello que se requiere estructurar procesos reproducibles y de bajo costo. Su potencial uso como sensor de gas de acetona lo ha transformado en el preferido para el diagnóstico de enfermedades como la diabetes mellitus. Se sintetizaron nanopartículas de WO_3 utilizando el método de complejo polimérico, y se determinaron las mejores condiciones. Los polvos sintetizados se caracterizaron y mostraron resultados como: una estructura monoclinica, partículas monocristalinas de 30 nm, un gap de 3.0 eV y abundantes defectos. Con estos polvos se conformaron piezas cerámicas mediante slip casting y las piezas sinterizadas se evaluaron considerando su capacidad sensora frente a la presencia de gases de acetona y oxígeno, obteniéndose una buena sensibilidad para ambos y abriendo la posibilidad de estudiar su potencial uso en el diagnóstico de la diabetes *mellitus*.

Lista de Contenido

Lista de Figuras	6
Lista de Tablas	9
1 Introducción	10
2 Síntesis y caracterización del trióxido de tungsteno WO₃	14
2.1 Métodos de obtención del WO ₃	15
2.2 Pechini modificado	17
2.2.1 Síntesis del WO ₃	18
2.2.2 Caracterización del WO ₃ sintetizado	24
2.2.2.1 Espectroscopia Infrarroja	24
2.2.2.2 UV-Visible y fotoluminiscencia	28
2.2.2.3 Difracción de rayos X	33
2.2.2.4 MET y MEB	35
2.3 Conclusiones	37
3 Conformado, capacidad sensora y fotodegradación	39
3.1 Conformado de piezas cerámicas para el sensado de gases	39
3.1.1 Prensado	39
3.1.2 Método Coloidal	40
3.1.2.1 Colado en cinta (" <i>Tape casting</i> ")	41
3.1.2.2 Colado en Molde (" <i>slip casting</i> ")	41
3.1.2.3 Caracterización de la pieza sinterizada	45
3.1.3 Estudio de la funcionalidad de las piezas sinterizadas como sensores de gas	48

3.1.3.1 Evolución del WO ₃ como sensor de gas (Oxígeno y acetona)	49
3.2 Otra posible aplicación del WO ₃ : evaluación como material fotodegradante .	60
3.3 Conclusiones	61
Bibliografía	63

Lista de Figuras

1.1	Ejemplo de un sensor de gas cilíndrico: (a) dispositivo comercial y (b) estructura y componentes básicos.	11
1.2	Preseca de la bacteria <i>HelicobacterPylori</i> dentro del estomago y posible causante del desarrollo de cáncer de estómago.	12
2.1	Ejemplos de estructuras cristalinas del WO_3 : (a) ϵ -Monoclínica, (b) δ -Triclínica y (c) γ -Monoclínica.	14
2.2	Países líderes en extraer Sheelita (materia prima para la producción de WO_3).	15
2.3	Componentes básicos de un instrumento usado para la síntesis Solvotermal, tales como: el reactor, agitador y el control de temperatura y presión.	16
2.4	Reacciones químicas en el proceso Pechini: (a) Formación de ésteres y (b) Formación de la matriz polimérica.	18
2.5	Procedimiento experimental de síntesis Pechini.	19
2.6	Curvas de valoración potenciométrica (pH vs Vol (NH_4OH)) y temperatura (T vs Vol (NH_4OH)) de la solución (EG + AC) y los cationes W. La curva permite identificar cuatro zonas de interés y puntos de pH (PE = 7.33 y pKa = 1.72).	20
2.7	Macerado de los polvos WO_3 precalcinados: (a) mortero de Agata y (b) polvo macerado homogéneo y fino.	22
2.8	Tratamiento térmico de 550 °C.	22
2.9	Formación de ésteres y adición del cation tungsteno.	23
2.10	Formación de la matriz polimérica con los cationes de tungsteno.	23
2.11	IR de los espectros de los polvos de WO_3 a diferentes tratamientos térmicos: (a) 700 °C, (b) 550 °C, (c) 500 °C, (d) 450 °C, (e) 300 °C y (f) AMT 550 °C.	25
2.12	IR de los espectros del WO_3 con diferentes tratamientos térmicos y con diferencias apreciables en sus grupos funcionales: (a) 700 °C, (b) 550 °C, (c) 300 °C y (d) AMT 550 °C.	26

2.13	Colores de los polvos sintetizados de WO_3 tratados a diferentes temperaturas: (a) 300 °C, (b) 450 °C, (c) 550 °C y (d) AMT 550 °C.	27
2.14	Deconvolución del espectro del tratamiento térmico del WO_3 a 550 °C.	28
2.15	Espectroscopia absorción UV-Vis de los polvos del WO_3 : (a) espectro de absorción y ajuste lineal para encontrar el Gap y (b) deconvolución del espectro de absorción.	29
2.16	Transiciones electrónicas entre los estados activos del material y la banda de conducción (BC). E_g es la energía del gap del WO_3 experimental (Figura 2.15a) y E_L es la energía del laser de la técnica.	31
2.17	Fotoluminiscencia del WO_3 : (a) espectro y (b) deconvolución del espectro.	32
2.18	Rizado de la curva envolvente del espectro de fotoluminiscencia.	32
2.19	Difractograma y planos de Miller experimental.	33
2.20	Difractograma correspondiente al WO_3 monoclinico de la literatura.	34
2.21	Micrografías obtenidas con MET de los polvos de WO_3 : (a) conglomerados de partículas, (b) agregado de partículas nanométricas y (c) distribución del tamaño de partícula.	36
2.22	Micrografías obtenidas con MEB de los polvos a 550 °C: (a) X 1000y (b) X 5000	37
3.1	Elementos del método <i>slip casting</i> : (a) barbotina vertiendose en un molde.y (b) moldes de acrílico y yeso.	42
3.2	Tiempo de secado de las piezas.	43
3.3	Programa de calentamiento utilizado para sinterizar piezas de WO_3 a 1100 °C.	45
3.4	Micrografías obtenidas con MEB de la superficie de piezas de WO_3 sinterizadas a 1100 °C: (a)X 1000, (b) X 2000y (c) X 5000.	46
3.5	Micrografías obtenidas con MEB de secciones transversales de piezas de WO_3 sinterizadas a 1100 °C: (a) X 250, (b) X 1000 y (c) X 5000.	47
3.6	Elementos empleados para determinar la capacidad de sensado de las piezas de WO_3 : (a) cámara de gas, (b) evaporación de acetona, (c) control de la temperatura y (d) multímetro (AGILENT 34401A).	50
3.7	Portamuestra con dos electrodos cilindricos que sostienen una pieza sinterizada lista para determinar su capacidad sensora.	50

- 3.8 Ciclos de histéresis cerrados de la resistencia eléctrica contra temperatura presentado por las piezas de WO_3 . Ciclo I: la pieza empezó desde un valor elevado de resistencia, del orden de los megaohmios a una temperatura ambiente, luego se calentó hasta $300\text{ }^\circ\text{C}$ y obtuvo una valor de resistencia $<10\text{ k}\Omega$ finalmente se deja enfriar; Ciclo II: la pieza tiene el mismo barrido térmico que la anterior. La resistencia permanece entre 100 y $10\text{ k}\Omega$; Ciclo III: el comportamiento es similar al del ciclo II, se puede apreciar el ciclo cerrado que tomó la histéresis; Ciclo IV: es similar al ciclo II y III, con la diferencia de que se dejó enfriar en temperatura ambiente por un período de tiempo más extenso, mostrando que la resistencia incrementó. 52
- 3.9 Respuestas eléctricas (en color negro) de las piezas de WO_3 y las presiones en la cámara (color azul) contra tiempo, además se muestra una aproximación de las concentración de los pulsos de oxígeno aplicados. Las temperaturas de trabajo fueron: (a) $200\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $250\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $300\text{ }^\circ\text{C}$ y (d) $330\text{ }^\circ\text{C}$. Las gráficas tienen un ruido correspondiente a picos pequeños de presión y resistencia por errores instrumentales de la bomba de vacío. 54
- 3.10 Cambio de la Resistencia eléctrica de las piezas de WO_3 a lo largo de isoterma de temperatura en presencia de distintas concentraciones de oxígeno. 56
- 3.11 Comportamiento de las respuestas de sensado con acetona bajo temperaturas de trabajo de: (a) $200\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $250\text{ }^\circ\text{C}$ y (c) $300\text{ }^\circ\text{C}$ 58
- 3.12 Película gruesa de WO_3 sobre sustrato de alumina: (a) sustrato, (b) película gruesa y (c) película gruesa sinterizada. 59
- 3.13 Curva de remoción de azul de metileno por acción de las nanopartículas de WO_3 , en función del tiempo, sin y con irradiación del sistema. 61

Lista de Tablas

2.1	Grupos funcionales químicos del WO_3	25
3.1	Porcentaje de porosidad en las piezas sinterizadas	46
3.2	Tiempo de respuesta a concentraciones de oxígeno.	55

Capítulo 1

Introducción

El desarrollo de sensores semiconductores para el sensado de gases es de gran interés debido al aumento en la demanda de la protección del medio ambiente (gases contaminantes y efecto invernadero, principalmente), de la seguridad y eficiencia agrícola y por su potencial uso en el diagnóstico de ciertas enfermedades y detección de signos vitales (respiración). El proceso para obtener sensores que puedan ser usados en la medicina, se centra principalmente en encontrar materiales capaces de detectar ciertos gases que sean generados durante el desarrollo o presencia de enfermedades, posibilitando estructurar técnicas de diagnóstico no invasivo de la respectiva enfermedad, ejemplos son el amoníaco (NH_3) y la acetona ($\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_3$) que se generan en pacientes con cancer de estómago y diabetes respectivamente. Los avances tecnológicos en el desarrollo de sensores de gas con naturaleza semiconductor son una alternativa interesante debido a su bajo costo, respuesta rápida y su conformado en tamaños pequeños y/o diferentes presentaciones. Una desventaja de estos dispositivos es la baja selectividad para un gas específico, cuando está en la presencia de varios gases. La Figura 1.1a muestra un dispositivo semiconductor para el sensado de gas comercial, y la Figura 1.1b sus componentes.

En el caso concreto del uso de estos sensores en el diagnóstico de ciertas enfermedades, se evidencia por ejemplo, que niveles anormales de concentración de acetona en el aliento del paciente es un signo de diabetes. Por lo tanto, con un sensor semiconductor adecuado, se podría detectar la diabetes de manera no invasiva, rápida y a un bajo costo.

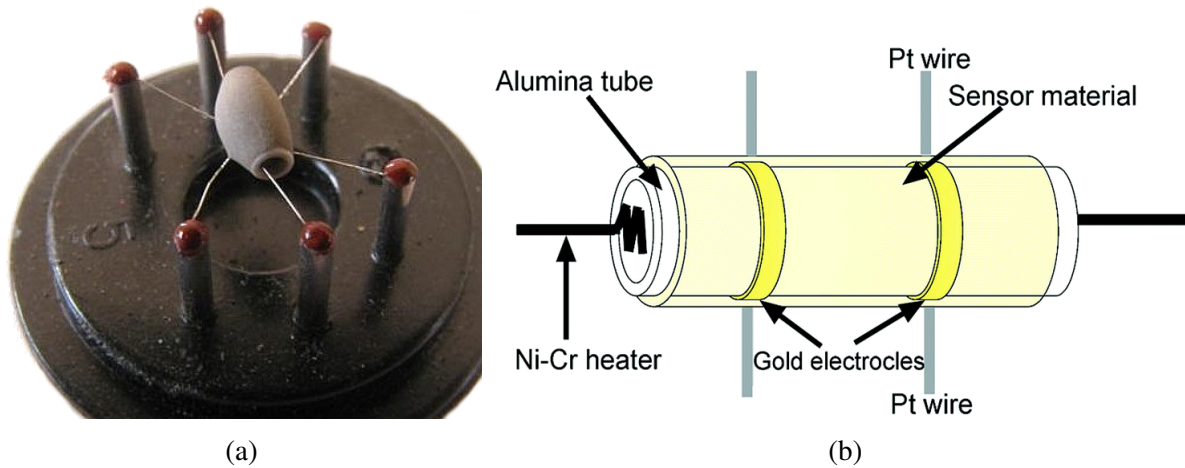


Figura 1.1 Ejemplo de un sensor de gas cilíndrico: (a) dispositivo comercial y (b) estructura y componentes básicos.

De manera similar, niveles anormales de concentración de amoníaco en el aliento de una persona (producido por la reacción entre la urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) y la enzima ureasa, dentro del estómago) indicaría la presencia de la bacteria *Helicobacter Pylori* (Figura 1.2), presente en dos tercios de la población mundial, y que es una posible causa del cáncer de estómago. Por lo mencionado, el estudio del uso de sensores semiconductores para gases, como alternativa de diagnóstico de enfermedades como diabetes y cáncer de estómago, es realmente interesante e importante. Dentro de los materiales activos empleados para sensar gases, en general, está el óxido de estaño (SnO_2) que es el más investigado por su bajo costo de producción y gran capacidad sensora de gases; actualmente se estudian otras familias de materiales que permitan mejorar y optimizar la capacidad de sensado. Tal es el caso del trióxido de tungsteno (WO_3), compuesto que se ha constituido en un material de interés actual por su potencial aplicación en campos como: sensores de gases, fotocatalisis, materiales fotocromicos y electrodos para paneles solares, entre otros.

Los sensores de gas de naturaleza semiconductora presentan ventajas frente a los sensores tradicionales tipo espectrómetro de masa-carga o cromatografía de gases, si se considera su pequeño tamaño, su bajo costo económico y su rápido tiempo de respuesta. Por lo anterior, se genera el interés de investigar, de una manera sistemática y rigurosa, las propiedades de semiconductores que puedan presentar esta funcionalidad. Estos resultados son de gran utilidad para realizar estudios donde se considere su potencial uso en industrias como la alimentaria,

los fármacos, la minería y, especialmente, en el campo de la medicina para el diagnóstico no invasivo de enfermedades.

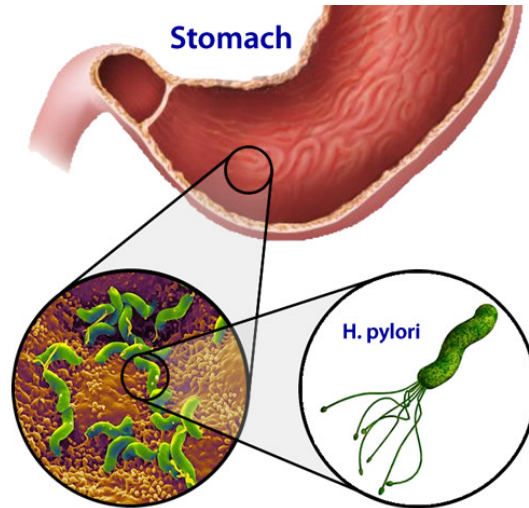


Figura 1.2 Presecia de la bacteria *HelicobacterPylori* dentro del estomago y posible causante del desarrollo de cáncer de estómago.

A partir de lo mencionado, es necesario obtener nuevo conocimiento e información sobre los materiales semiconductores, con respecto a cómo se pueden sintetizar de manera controlada y reproducible y conformar piezas para facilitar su manipulación, y específicamente su capacidad sensora de gases. La nueva información permitira desarrollar materiales activos más eficientes y confiables considerando, al futuro, el diseño de un dispositivo que permita obtener información sobre la presencia de un cierto gas para ciertas condiciones de temperatura, composición de la atmósfera, humedad del ambiente y dimensiones de los elementos del dispositivo, garantizando la confiabilidad de los datos suministrados por el sensor.

En la búsqueda y obtención de un material activo como sensor de gas, se debe considerar su relación estructura-propiedades con el fin de favorecer una cierta microestructura y/o nanoestructura en él, con el fin de optimizar su funcionalidad. La materia prima se debe sintetizar adecuadamente, considerando un tamaño nanométrico (para favorecer su reactividad) y alta pureza química. Esto exige estructurar un método de síntesis capaz de favorecer estas condiciones, y que sea controlable y reproducible. Posteriormente se puede diseñar un proceso de conformado de piezas para obtener un material activo con la micro o nanoestructura requerida para favorecer el sensado de gases. En estos aspectos se centró la problemática de este trabajo de grado, es decir, en la estructuración de una metodología para sintetizar polvos de WO_3 , con los que se conformaron piezas cerámicas de este óxido empleando una metodología diseñada

con este fin y, finalmente, evaluar su capacidad sensora de gases, principalmente de acetona volatilizada.

Se estableció y estructuró un método de síntesis adecuado, reproducible y confiable, considerando parámetros críticos para la síntesis, como: naturaleza química del precursor y del solvente de síntesis, pH de trabajo y tratamientos térmicos a los que se debe someter el sistema para obtener el WO_3 (capítulo 2). Obtenida la materia prima, se conformaron piezas cerámicas, por el método coloidal (“slip casting”), lo que requirió de la determinación de las condiciones adecuadas para estabilizar la barbotina (suspensión acuosa de partículas de WO_3) así como para el secado y sinterización de la pieza en verde (sin tratamiento térmico para consolidarla). Con las piezas sinterizadas, se analizó la respuesta eléctrica de detección de acetona volatilizada bajo diferentes condiciones de temperatura, buscando establecer una relación estructura-propiedades del material activo, considerando esta funcionalidad (capítulo 3).

Por todo lo anterior, el objetivo general de este trabajo de investigación fue obtener una pieza cerámica de WO_3 , y determinar su capacidad para detectar acetona.

Capítulo 2

Síntesis y caracterización del trióxido de tungsteno WO_3

El tungsteno o wolframio (W) presenta una configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^46s^2$, con el oxígeno forma la estructura más estable, el trióxido de tungsteno WO_3 , el cual presenta una estructura α -Tetragonal a temperaturas superiores de $740\text{ }^\circ\text{C}$, entre 330 y $740\text{ }^\circ\text{C}$ β -Ortorrónica, 17 a $300\text{ }^\circ\text{C}$ la estructura γ -Monoclónica (Figura 2.1c, la más común) con un grupo espacial $P 2_1/n$, entre 17 y $-50\text{ }^\circ\text{C}$ la δ -Triclónica (Figura 2.1b) y por debajo de $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ε -Monoclónica (Figura 2.1a) [1].

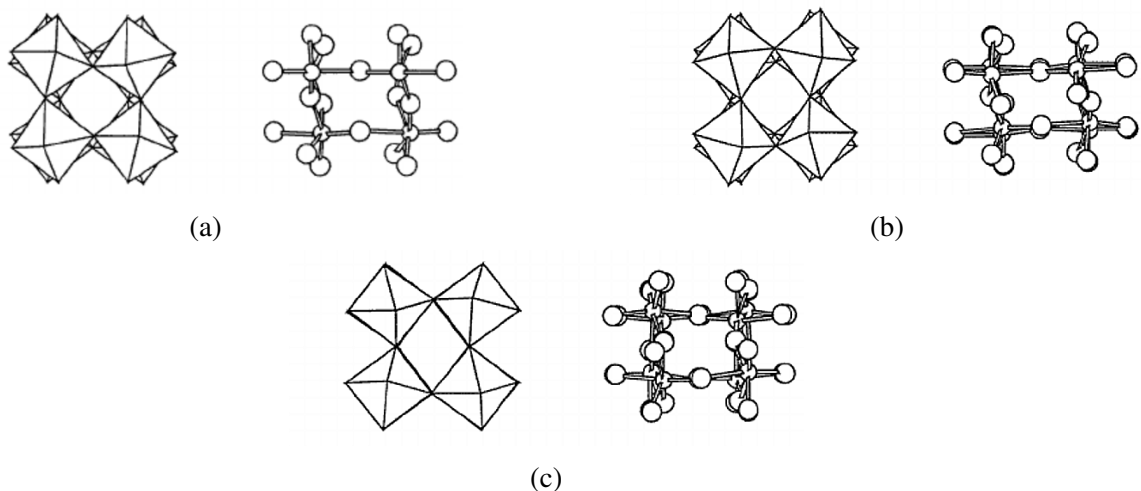


Figura 2.1 Ejemplos de estructuras cristalinas del WO_3 : (a) ε -Monoclónica, (b) δ -Triclónica y (c) γ -Monoclónica.

A condiciones estándar, 25 °C y 1 atmósfera, el WO₃ es un polvo amarillo-verdoso, convirtiéndose en naranja oscuro cuando se calienta y vuelve a tomar el color amarillo-verdoso cuando se enfría, su densidad es de 7.2 g/cm³ y funde a 1,472 °C [2]. El WO₃ es un compuesto insoluble en agua, ligeramente soluble en ácidos y soluble en alcalinos cáusticos. Este óxido es un semiconductor tipo n capaz de cambiar su resistencia eléctrica drásticamente con la temperatura: entre 25 y 300 °C su resistencia puede disminuir de ~200 a 20 kΩ [3]. El WO₃ tiene una banda de energía prohibida (gap) ~2.6 eV [4]. El trióxido de tungsteno es un óxido de gran interés tecnológico debido a sus diversos usos en campos como la optoelectrónica, microelectrónica, catálisis selectiva, sensores de gas e ingeniería ambiental; entre sus aplicaciones se encuentra el de las ventanas inteligentes, en edificios arquitectónicos, celdas de hidrógeno, paneles solares y sensores de gas en el ámbito médico [5]. Con relación a esta última aplicación, la capacidad sensora del WO₃ podría permitir su uso en el diagnóstico de enfermedades en los seres humanos, como la diabetes *mellitus*, ya que detecta ciertos gases presentes en la exhalación del paciente, en concentraciones anormales, como por ejemplo el biomarcador gas acetona [6].

2.1 Métodos de obtención del WO₃

Los métodos industriales para obtener WO₃ se basan en la descomposición térmica de algunos compuestos de tungstato de amonio. La materia prima para obtener WO₃ es la *Sheelita* (CaWO₄), la cual es extraída directamente de minas alrededor del mundo (2.2).

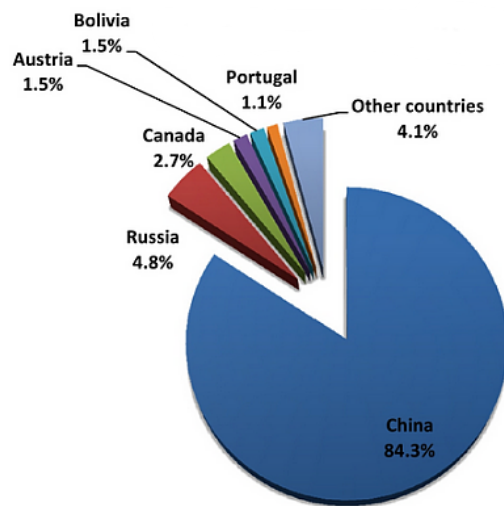


Figura 2.2 Países líderes en extraer Sheelita (materia prima para la producción de WO₃).

Este compuesto es acidificado para obtener ácidos tungsticos los que se tratan térmicamente para obtener paratungstos [7]. El paratungstato de amonio es el más usado en esta descomposición térmica por descomponerse en WO_3 en alrededor de $600\text{ }^\circ\text{C}$, presentando buena pureza química y estructura estable [8]. Los métodos no convencionales o avanzados, empleados para sintetizar el trióxido de tungsteno, son el solvotermal y el sol-gel, aunque también se ha utilizado el complejo polimérico. La síntesis de WO_3 generalmente se dificulta debido a que hay varios tipos de óxidos no estequiométricos WO_{3-x} con diversas estructuras cristalinas [9]. El **método solvotermal** involucra la reacción entre un precursor y un solvente dentro de un recipiente sellado (Figura 2.3). Es muy utilizado para sintetizar cerámicos nanométricos a temperaturas inferiores de $350\text{ }^\circ\text{C}$ [10] y es uno de los procesos preferidos para obtener WO_3 por ser económico y porque permite una fácil manipulación del solvente, lo que ha llevado a la obtención de diversas morfologías y tamaño de las estructuras de óxido de tungsteno sintetizadas [11]. Cuando el solvente utilizado es agua se denomina hidrotermal.

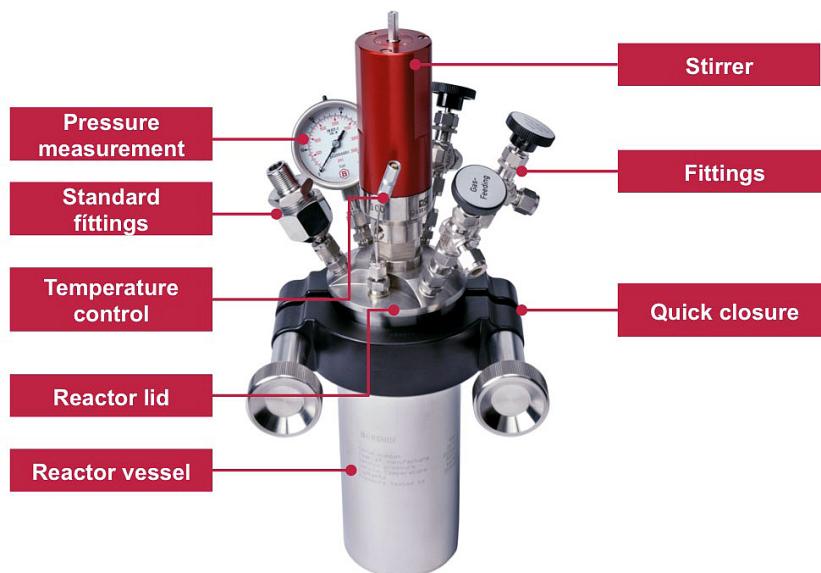


Figura 2.3 Componentes básicos de un instrumento usado para la síntesis Solvotermal, tales como: el reactor, agitador y el control de temperatura y presión.

Este método de síntesis es sencillo y no requiere de mucho tiempo ni de grandes cantidades de energía. Sus desventajas más relevantes son: el requerimiento de una atmósfera controlada y la adición de componentes orgánicos. Un material en polvo de WO_3 , con un tamaño de partícula muy pequeño ($\sim 1.5\text{ nm}$), pocos aglomerados y agregados [12].

El **método sol-gel** es otra de las rutas químicas empleadas en la síntesis de nanopartículas. A lo largo del proceso se genera una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido (sol), y una sustancia en una fase dual (gel), conformada por un solvente y un esqueleto sólido; cuando el solvente es removido, el gel se puede convertir en un gel sólido. Durante la preparación del sol, los precursores del catión de interés deben experimentar principalmente dos reacciones químicas: hidrólisis y condensación. En este método de síntesis, por lo general, se emplean tanto precursores orgánicos como inorgánicos los cuales a menudo son compuestos hidrolizables como los alcoxidos [13]. El empleo de la ruta química Sol-Gel para la síntesis de WO_3 , requiere de un tratamiento térmico de alrededor de 500-550 °C para obtener el WO_3 cristalino [14].

El proceso denominado **complejo polimérico** o **Pechini** [13], usado en este trabajo de grado, consiste en la deshidratación de un ácido carboxílico y un poli-alcohol, con el fin de favorecer la formación de ésteres y posteriormente de una resina (a través de un proceso de poli-esterificación) capaz de aislar y retener los cationes de interés. Al final del proceso es necesario un proceso de calcinación para romper las cadenas poliméricas que existen en la resina, y así eliminar los compuestos orgánicos presentes en el sistema. Comúnmente se utilizan etilenglicol y ácido cítrico para obtener la resina, y los cationes provienen de ciertos precursores de naturaleza orgánica o inorgánica; el proceso es favorable si los cationes presentan una valencia superior a +1, lo que permite formar quelatos estables [13].

2.2 Obtención del WO_3 utilizando un método modificado del complejo polimérico o Pechini

El método original planteado por Pechini requiere el uso de ácido cítrico (AC) y etilenglicol (EG) en una proporción 1:4 respectivamente, esto con el fin de promover la formación de una resina polimérica; sin embargo, se han realizado estudios recientemente de una manera más cuidadosa y detallada sobre el proceso, que han llevado a la conclusión de que 1:4 no es la más adecuada proporción [15], pero se sigue utilizando esta relación “tradicional” porque las posibles reacciones químicas que ocurren dentro del sistema, durante el proceso no se han determinado de manera precisa. Las reacciones químicas que pueden ocurrir en el sistema son de dos tipos: la primera estaría relacionada con la formación de citratos debido a la reacción del AC con el catión de interés, el EG intervendría en la estabilización de la reacción y en la formación de la resina. El otro tipo de reacción involucra la reacción entre el EG y el AC para favorecer la conformación de ésteres, con la posterior incorporación del catión a estos

complejos; la polimerización del sistema se propiciaría por reacciones de poli-esterificación favorecidas por efecto de la temperatura. La segunda reacción mencionada fue la que más probablemente ocurrió durante el proceso de síntesis utilizado en este trabajo, esto debido a que primero se disolvió el EG y el AC (Figura 2.4a), y después se adicionó el catión de interés a la mezcla de EG y AC (Figura 2.4b) [16].

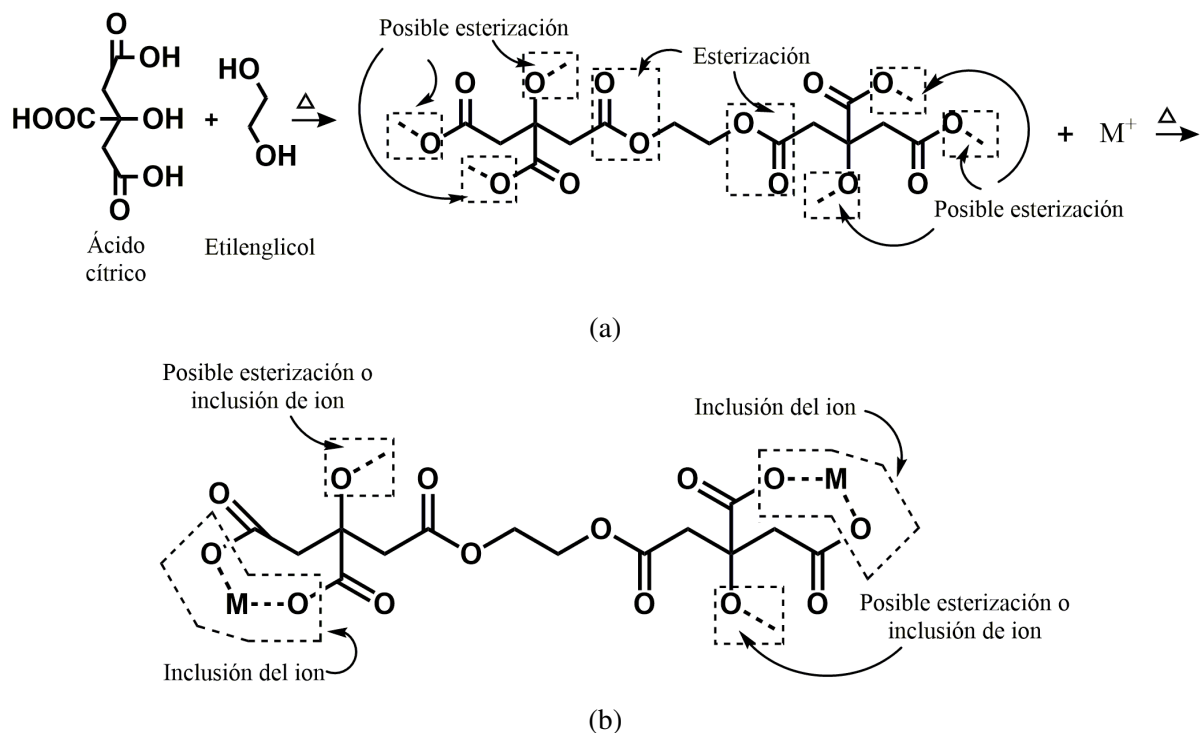


Figura 2.4 Reacciones químicas en el proceso Pechini: (a) Formación de ésteres y (b) Formación de la matriz polimérica.

2.2.1 Síntesis del WO_3

En este trabajo no se empleó el método Pechini rigurosamente, ya que se adicionó agua e hidróxido de amonio al sistema durante el proceso, con el fin de favorecer la hidrólisis y condensación de los cationes que no se incorporaran a los complejos tipo éster y, para modificar el pH del sistema. Por lo tanto, nos referiremos a esta metodología, como Pechini modificado (los pasos seguidos se resumen en la Figura 2.5).

Para obtener el WO_3 se usó 3.16 g del precursor metatungstato de amonio hidratado (Ammonium tungsten oxide hydrate (AMT = $(NH_4)(H_2W_{12}O_{40})nH_2O$) - Alfa Aesar CAS:

12028487) que se disolvió en 10 g de H₂O desionizada, manteniendo la solución en agitación a 200 rev/min, durante 1 hora.

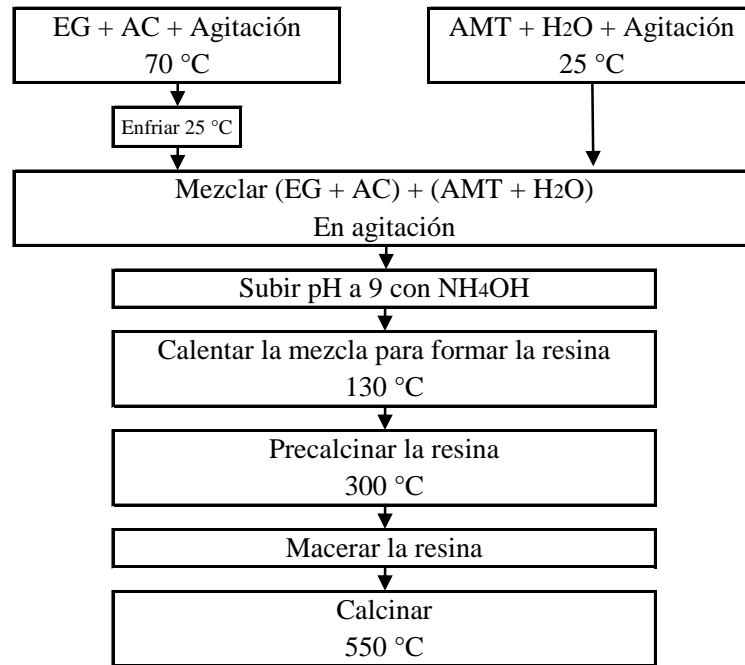
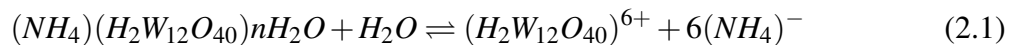


Figura 2.5 Procedimiento experimental de síntesis Pechini.

Esta acción debió promover la disociación de los iones del precursor (Ecuación 2.1), además de reacciones de hidrólisis de estos iones [17].



De manera simultánea se colocaron 3.21 g de etilenglicol (Ethylen glycol (EG) - Merck CAS: 107211) en un baker pequeño, a una temperatura de 70 °C, y se le adicionó de manera controlada 2.72 g de ácido cítrico (citric acid monohydrate (AC), marca: Merck CAS: 5949291); el sistema se mantuvo en agitación continua, a 200 rev/min durante 30 min, a una temperatura de 70 °C. Finalmente se enfrió hasta temperatura ambiente. La solución de AMT + H₂O se vertió lentamente en la de EG + AC y se dejó estabilizar durante 30 min en continua agitación (200 rev/min), a temperatura ambiente. A esta mezcla se adicionó de manera lenta y controlada hidróxido de amonio (NH₄OH - Merck 25%), a una velocidad de 0.240 ml/min, esto con el propósito de establecer un medio que permitiera realizar un seguimiento eficaz del proceso, que

permita controlar y garantizar la reproducibilidad del mismo; registrando los datos de pH del sistema (con un pH-metro (Metrohm, 702 SM Titrino), en función del volumen de NH_4OH suministrado, se obtuvo la curva de valoración potenciométrica (Figura 2.6). La adición del NH_4OH se detuvo cuando el sistema se saturó en un pH 9, el cual favoreció un medio básico y gran avance de las reacciones de hidrólisis y condensación [18].

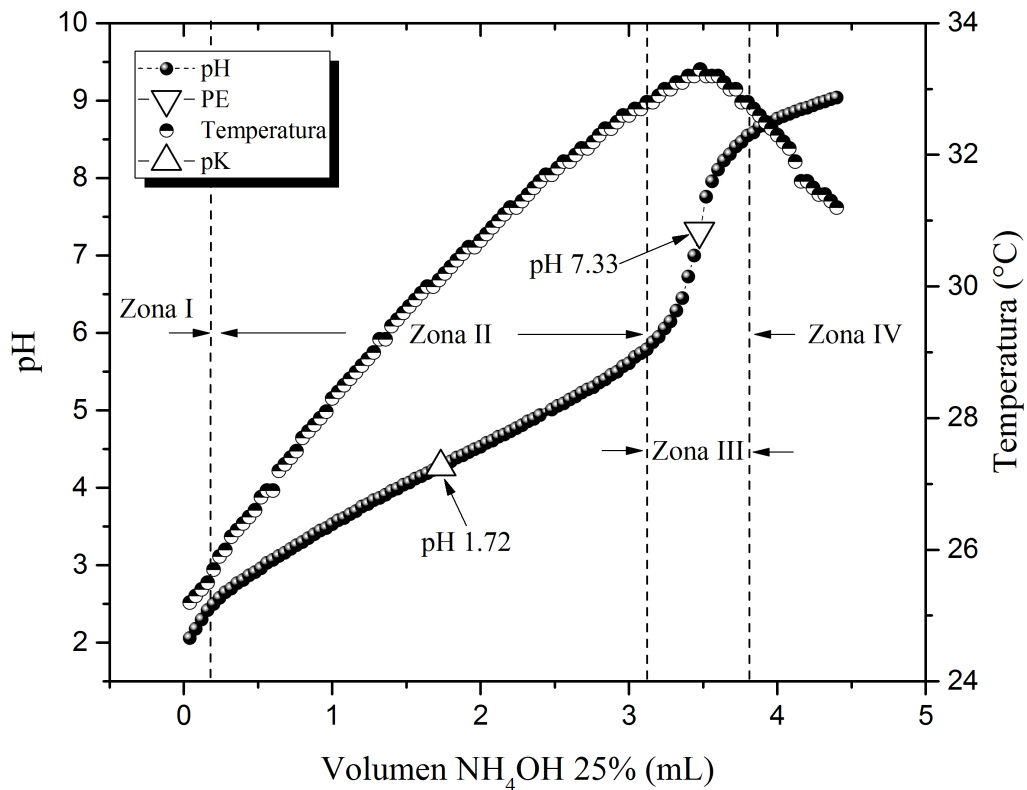


Figura 2.6 Curvas de valoración potenciométrica (pH vs Vol (NH_4OH)) y temperatura (T vs Vol (NH_4OH)) de la solución (EG + AC) y los cationes W. La curva permite identificar cuatro zonas de interés y puntos de pH (PE = 7.33 y pKa = 1.72).

El seguimiento del pH permitió determinar la cantidad de hidróxido de amonio necesario para llevar la solución a un pH 9, determinar el punto de equivalencia (PE, punto en donde la cantidad de moles de la solución de valoración es igual a la solución valorada), y la constante de acidez (pKa, punto donde las concentraciones de disociación están en equilibrio), con un PE a pH ~ 7.33 (4.5 ml de precipitante) y un pKa de ~ 1.72 para el presente caso. Como el PE se encontraba por encima de pH 7, y los cambios de la gráfica de valoración no fueron abruptos (Figura 2.6), se concluyó que la valoración de la mezcla correspondía a la de una solución ácida

débil (naturaleza del sistema donde se desarrolla la síntesis) con una solución patrón débil (la base débil NH_4OH que se adicionó) [19].

La curva de valoración (Figura 2.6) permitió identificar cuatro zonas durante el desarrollo del proceso. La primera zona daría información principalmente, de las reacciones de neutralización de las especies ácidas y de la de hidrólisis de los complejos de tungsteno que existían en el sistema. En la segunda zona se observó un cambio progresivo del pH, lo que indicaría el desarrollo de reacciones de neutralización así como de hidrólisis y condensación de los complejos de tungsteno presentes en el sistema, involucrando los iones OH^- suministrados por el hidróxido de amonio, reacciones de naturaleza exotérmica como lo evidencia el incremento de manera constante de la temperatura en esta zona de la curva T vs Vol (Figura 2.6). En esta segunda zona, donde estarían avanzadas las reacciones de hidrólisis y policondensación propiciadas por el NH_4OH , se podrían formar especies polinucleares del tungsteno así como embriones y pequeños núcleos de fase sólida. En la tercera zona el pH se incrementó rápidamente, indicando poco consumo de OH^- , pasando a través del punto de equivalencia (PE a un pH ~ 7.3), y es el punto en el cual las reacciones exotérmicas finalizaron, tal como se observa en la curva T vs Vol. Finalmente, la cuarta zona muestra el punto de saturación [20].

Para eliminar la fase líquida y favorecer la quelación de los cationes, el sistema se calentó a una temperatura de 130-140 °C usando para ello una plancha calefactora, con una agitación de 200 rev/min durante 4 horas. Este tratamiento térmico produjo en el sistema una resina viscosa, translúcida y homogénea. La resina se sometió a un proceso de pre-calcinado en un horno (HACEB, HL40), a 300 °C durante 3 horas, lo que permitió transformar la resina en un sólido por el rompimiento de las cadenas orgánicas de la red polimérica. La resina pre-calcinada se maceró en un mortero de ágata obteniéndose al final un polvo negro, fino y homogéneo (Figura 2.7a y 2.7b).

Los compuestos orgánicos presentes en el material precalcinado, se eliminaron mediante un adecuado tratamiento térmico. Para ello se realizaron tratamientos térmicos a temperaturas suficientemente elevadas para eliminar los compuestos orgánicos y favorecer la formación de la fase monocínica, las cuales fueron de 450, 500, 550 y 700 °C durante 2 horas, siguiendo un programa de calentamiento previamente definido. La primera rampa de calentamiento se realizó entre temperatura ambiente y 300 °C, a una velocidad de 3 °C/min; al alcanzar los 300 °C, se mantuvo la muestra a esta temperatura durante 1 hora para favorecer la formación del óxido además de la eliminación del agua adsorbida y de compuestos orgánicos.



Figura 2.7 Macerado de los polvos WO_3 precalcinados: (a) mortero de Agata y (b) polvo macerado homogéneo y fino.

A continuación, se incremento la temperatura, a la misma velocidad de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar la temperatura definida previamente donde se mantuvo la muestra por 2 horas, para eliminar totalmente los compuestos orgánicos. Finalmente, se dejó enfriar el horno, hasta temperatura ambiente a razón de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. En la Figura 2.8 se indica la rampa de calentamiento para alcanzar la temperatura de tratamiento a $550\text{ }^\circ\text{C}$.

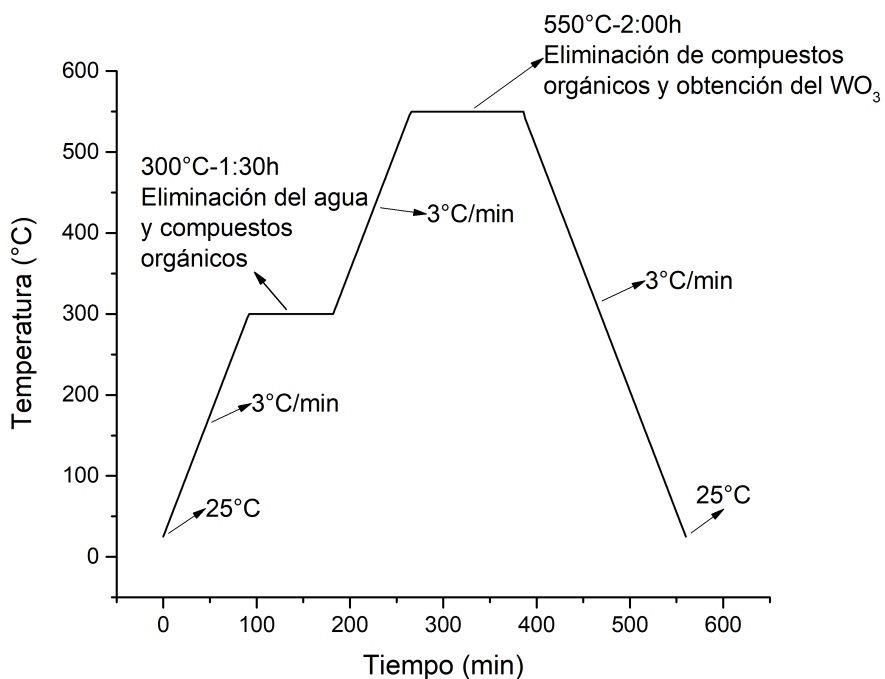


Figura 2.8 Tratamiento térmico de $550\text{ }^\circ\text{C}$.

El tratamiento térmico eliminó parte de los compuestos y enlaces orgánicos, provocando una reducción del 39% en la cantidad de masa previa al tratamiento. Considerando la naturaleza del proceso de síntesis, así como las condiciones a las que se realizó, se propone un modelo para la formación de las partículas, dándole prioridad a los eventos fisicoquímicos que ocurren durante el proceso Pechini modificado (Figura 2.9).

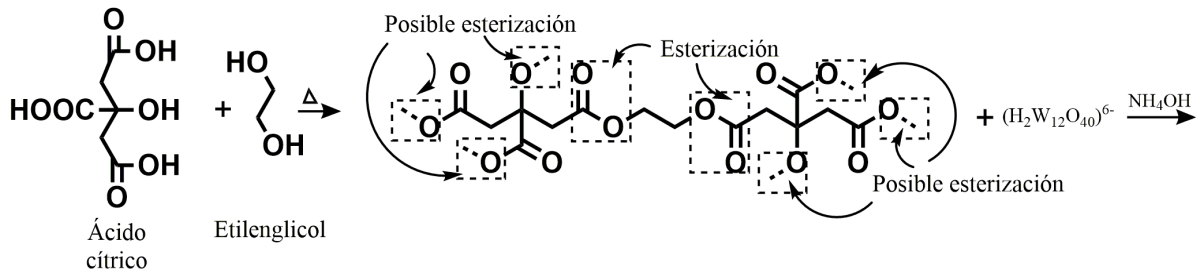


Figura 2.9 Formación de ésteres y adición del cation tungsteno.

El W posee una valencia de 6+ en el WO_3 por lo que requiere de varios enlaces de oxígeno para ser estable. Con base en esto se considera que durante el proceso de polimerización, la zona cargada negativamente en la matriz polimérica atraería a complejos de W cargados positivamente (Figura 2.10). De esta manera se podría generar una reorganización e intercalación de oxígenos y tungstenos entre el ion precursor, o derivados de este, y la matriz polimérica, conformándose estructuras estables (principalmente ésteres) que alcanzarían un equilibrio fisicoquímico. Al tratar térmicamente la solución, a 130 - 140 °C, se favorecen las reacciones de poli-esterificación y por lo tanto la conformación de la resina polimérica observada experimentalmente.

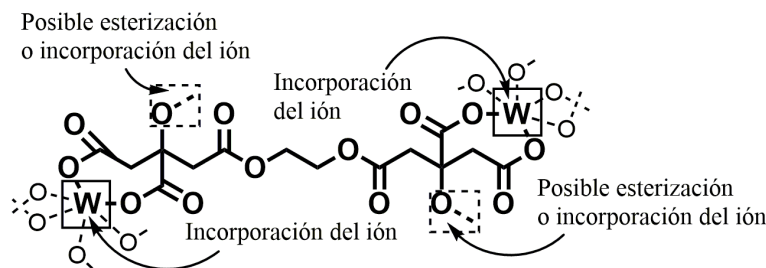


Figura 2.10 Formación de la matriz polimérica con los cationes de tungsteno.

Otras reacciones que podrían ocurrir en el sistema involucrarían las especies resultantes de la disociación del precursor de tungsteno durante su disolución en el agua, y su interacción con el NH_4OH adicionado a la mezcla total de EG + AC + solución acuosa del precursor de W;

complejos del tungsteno, como el $(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})^{6+}$, parte se podrían unir a la matriz polimérica, tal como se describió anteriormente, y otros experimentarían reacciones con los OH^- del hidróxido de amonio, generando especies hidrolizadas que posteriormente se podrían unir a través de procesos de olación (puente OH entre las especies) u oxolación (puentes de oxígeno entre las especies) [21, 22].

2.2.2 Caracterización del WO_3 sintetizado

2.2.2.1 Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja permitió determinar la evolución de los grupos funcionales, surgimiento - consolidación y desaparición de grupos funcionales y de enlaces químicos en las muestras durante los diferentes tratamientos térmicos, y empezar a vislumbrar el tipo de estructura y defectos presentes en las muestras.

El WO_3 está constituido por una estructura básica de octaedros WO_6 donde el W se encuentra en el centro del octaedro y los seis oxígenos se ubican en las esquinas. Las vibraciones reticulares generalmente pueden ser de tensión (ν) o de flexión, dentro (δ) y por fuera del plano (γ). Las principales y características bandas asociadas con las vibraciones del WO_3 se encuentran entre $1700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ pero en nanopartículas se pueden presentar bandas asociadas a los enlaces tipo hidroxilo-tungsteno (W-OH) y al agua adsorbida en la superficie [23]. En una estructura cristalina y simétrica prevalecen los enlaces (W-O-W), sin embargo, los enlaces como (W=O) y (W-O) pueden existir en la estructura debido a defectos. En la Tabla 2.1 se indica la ubicación de las bandas asociadas a los grupos funcionales y enlaces característicos del WO_3 , puro e hidratado [24–26]. En este trabajo, los espectros IR de las muestras se tomaron utilizando la espectroscopia infrarroja (Thermo Scientific™ Nicolet™ iS™10 FT-IR). Para determinar la temperatura más adecuada de calcinación de la resina se caracterizaron las muestras tratadas a 300, 450, 500, 550 y 700 °C, considerando la presencia en el espectro IR de las bandas características del óxido de tungsteno a 765 y 814 cm^{-1} [24]; además se analizó el espectro IR del precursor AMT tratado a 550 °C con el fin de observar ventajas de optimización del método de síntesis Pechini con respecto a la descomposición térmica (método más usado industrialmente para obtener WO_3) (Figura 2.11).

Tabla 2.1 Grupos funcionales químicos del WO_3

Número de onda experimental (cm^{-1})	Número de onda literatura (cm^{-1})	Tipo de grupo funcional	Características grupos funcionales
621 650 666	639-700	$\gamma(O-W-O)$	Flexiones fuera del plano
750 768 823 814 889 879	755-870	$\nu(O-W-O)$	Tensión
936 972 972		$\nu(W-O, W=O)$	
1185 1385 1629 1626	1041 1410 1620	$\delta(W-OH)$ $\delta(OH)$ $\delta(OH)$	OH Superficiales por el ambiente o el solvente usado
2358	2349	CO_2	Tensión asimétrica
2852 2922	2844 2919	$-CH$	Tensión simétrica Tensión asimétrica
3431	3390	$\nu(OH)$	Proceso de intercalación H_2O

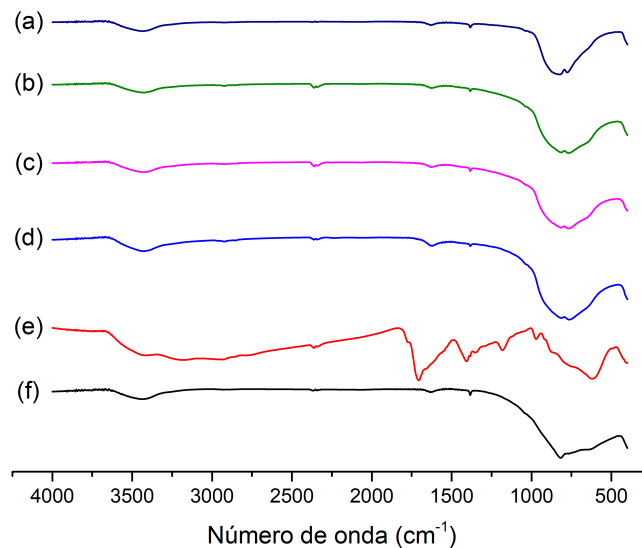


Figura 2.11 IR de los espectros de los polvos de WO_3 a diferentes tratamientos térmicos: (a) 700 °C, (b) 550 °C, (c) 500 °C, (d) 450 °C, (e) 300 °C y (f) AMT 550 °C.

Los espectros IR de las muestras tratadas a 450, 500 y 550 °C no presentaron diferencias apreciables con respecto a los grupos funcionales y enlaces presentes en los mismos, debido a esto se seleccionaron, para analizar y comparar, los espectros representativos correspondientes a muestras tratadas a 300, 550, 700 °C y la del precursor AMT a 550 °C, que sí presentaban diferencias evidentes (Figura 2.12).

El espectro IR del precalcinado a 300 °C (polvo de color marrón oscuro (Figura 2.13a)) presentó bandas a 866, 1185, 1408 y 1707 cm^{-1} correspondientes a enlaces orgánicos propios del etilenglicol y el ácido cítrico [27, 28]. Además se observaron bandas intensas relacionadas con los enlaces $\text{W}=\text{O}$ y $\gamma(\text{O}-\text{W}-\text{O})$, alrededor de 972 cm^{-1} y 621 cm^{-1} respectivamente, posiblemente por la existencia de un pequeño porcentaje de una estructura amorfa en el sólido debido a la abundancia de enlaces orgánicos.

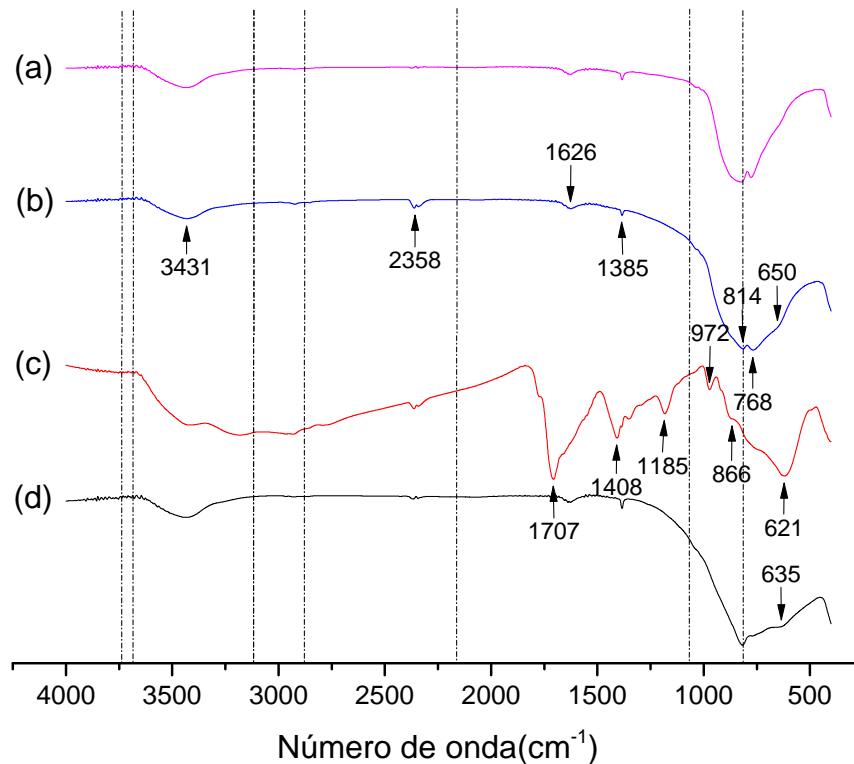


Figura 2.12 IR de los espectros del WO_3 con diferentes tratamientos térmicos y con diferencias apreciables en sus grupos funcionales: (a) 700 °C, (b) 550 °C, (c) 300 °C y (d) AMT 550 °C.

A pesar de que las muestras tratadas a 450, 500 y 550 °C presentaron espectros IR muy similares, el polvo de 450 °C era grisáceo (Figura 2.13b), el de 500 °C verde opaco, y el de 550

°C verde-amarillo brillante (Figura 2.13c), tonalidad característica del WO_3 con alta pureza química [3]. El espectro IR del sólido tratado a 700 °C no presentó cambios drásticos en los grupos funcionales, ni en color, con respecto a la de 550 °C, se redujo la intensidad de la banda asociada al modo vibracional de flexión fuera del plano (650 cm^{-1}) del grupo (O-W-O). Estos resultados llevaron a seleccionar la muestra tratada a 550 °C como la representativa para las posteriores analices.

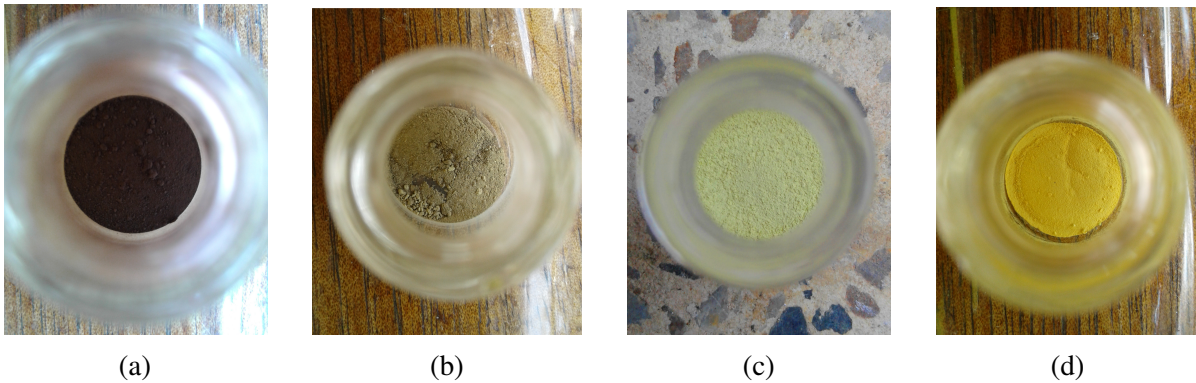


Figura 2.13 Colores de los polvos sintetizados de WO_3 tratados a diferentes temperaturas: (a) 300 °C, (b) 450 °C, (c) 550 °C y (d) AMT 550 °C.

Con el fin de analizar más en detalle el espectro IR de la muestra tratada a 550 °C, este se sometió a un proceso de deconvolución entre 400 y 1800 cm^{-1} , usando para ello funciones Lorentzianas, para resaltar las bandas correspondientes a los grupos funcionales más destacados en el sólido (Figura 2.14). Las bandas a 889 y 750 cm^{-1} fueron las más destacadas evidenciando los fuertes enlaces de tensión dentro del plano, entre el tungsteno y el oxígeno (O-W-O); la ausencia de bandas entre 948 y 964 cm^{-1} (W=O) indicaría que la muestra no presentaba una adecuada consolidación de la estructura cristalina debido, posiblemente, a la presencia de defectos, principalmente de vacancias de oxígeno. Las bandas a 1385 , 1629 y 3431 cm^{-1} se podrían asociar a grupos funcionales hidroxilo (-OH), modos de tensión y flexión, y la ubicada a 2358 cm^{-1} al CO_2 proveniente del medio ambiente, lo que lleva a concluir que los polvos eran muy reactivos, posiblemente por su pequeño tamaño de partícula y/o gran superficie específica, convirtiéndolo en un óxido levemente hidratado y “sensible” al dióxido de carbono. Las bandas ubicadas a 650 , 750 , 823 y 889 cm^{-1} ponen en evidencia la existencia de una estructura cristalina monoclinica WO_3 en el sólido [29, 24]. La muestra de precursor de tungsteno (AMT) tratada a 550 °C, a la cual no se le había realizado ningún tratamiento químico previo, mostró un espectro IR donde no estaban presentes las bandas asociadas a los dos grupos

funcionales más importantes (765 y 814 cm^{-1}), y además su color no era el característico del WO_3 (Figura 2.13d), lo que indicaría que el óxido aún no se habría formado y que se requeriría un tratamiento térmico a una mayor temperatura para obtenerlo, poniendo en evidencia una desventaja en frente a la síntesis Pechini a 550 °C .

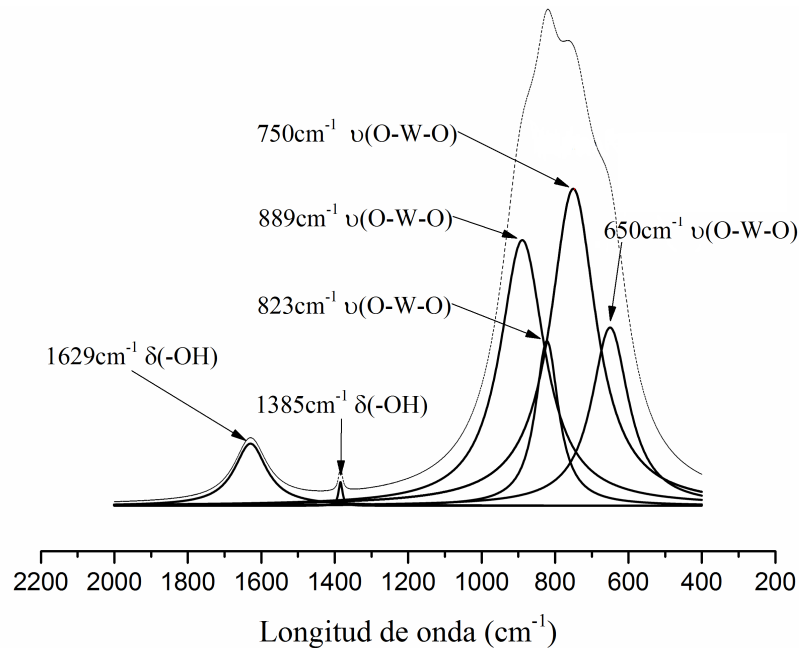


Figura 2.14 Deconvolución del espectro del tratamiento térmico del WO_3 a 550 °C .

2.2.2.2 Espectroscopia UV-Visible y fotoluminiscencia

Absorción UV-Visible A la muestra tratada térmicamente a 550 °C se le realizó Espectroscopia de absorción UV-Visible para conocer las principales transiciones electrónicas que pueden ocurrir a su interior, tener una primera información de la distribución de los tamaños de partícula y confirmar la presencia del WO_3 en el sólido. Para obtener los espectros se utilizó el espectrómetro Spectronic GENESYS 6 (lámpara de Xenón) y la muestra de nanopartículas se dispersó en agua utilizando celdas de cuarzo con un camino óptico de 1 cm . El barrido se realizó entre 200 y 600 nm con intervalos de 1 nm . La suspensión más estable, para tomar los espectros de UV-Visible, fue la de 1 mg de WO_3 sintetizado en 10 ml de agua desionizada. Con esta suspensión se pudo obtener un espectro reproducible y se pudieron identificar las bandas de absorción. A pesar del buen comportamiento de esta suspensión, no se pudo evitar totalmente que las nanopartículas flocularan y se sedimentaran; generalmente las partículas grandes provocan sedimentación en la suspensión debido a que con esta condición se evita que

el movimiento Browniano predomine [30]. También se consideró el empleo de otro tipo de solventes, como el etanol y el ácido oxálico, para trabajar, con un solvente más viscoso que permitiera estabilizar la suspensión, pero su uso no propicio mejoras en el comportamiento del sistema si se compara con el del sistema con agua.

El espectro de absorción UV-Vis de la muestra analizada (Figura 2.15a) puso en evidencia las principales transiciones electrónicas que se presentaba en el material, destacándose, entre ellas, la transición entre la banda de valencia y banda de conducción, relacionada con el ancho de la banda prohibida o “gap” de energía. Para la muestra evaluada se obtuvo un valor de ~ 3 eV, cercano al reportado en la literatura para el WO_3 (~ 2.6 eV), correspondiente a una longitud de onda de ~ 408 nm (violeta-ultravioleta); este valor se obtuvo mediante el método de ajuste lineal, tal como se indica en la Figura 2.15a [31]. Al deconvolucionar el espectro de absorción UV-Vis, Figura 2.15b, se observaron varias bandas que indicarían la no homogeneidad en el tamaño de partícula del polvo analizado [32], la existencia de defectos dentro del material (transiciones asociadas a bandas en el visible) y a efectos de confinamiento cuántico de los electrones que provocarían el desplazamiento del máximo de absorción hacia bajas longitudes de onda (valores de energía del gap mayores) [33]; en el presente caso a 237 nm (~ 5.2 eV) debido al pequeño tamaño de partícula (nanométrico) obtenido tal como se ilustrará con los resultados de microscopía electrónica.

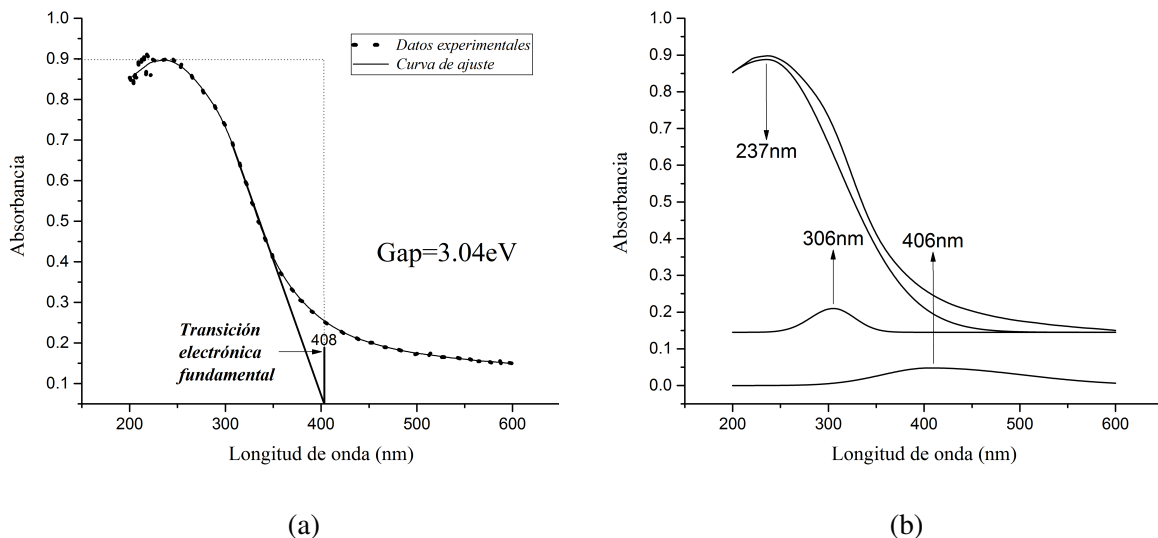


Figura 2.15 Espectroscopia absorción UV-Vis de los polvos del WO_3 : (a) espectro de absorción y ajuste lineal para encontrar el Gap y (b) deconvolución del espectro de absorción.

Los espectros experimentales obtenidos en este trabajo son similares a los reportados para partículas octaedrales de tamaño de partícula de ~ 40 nm y gap 2.84 eV, los cuales se encontraban muy agregados y aglomerados [34]. A diferencia de estos datos reportados, la muestra obtenida en este trabajo presentó pequeño tamaño de partícula (datos de microscopía electrónica que se indicaran más adelante), poca aglomeración y agregación entre las partículas del WO_3 , y una energía del gap de ~ 3 eV.

Fotoluminiscencia La fotoluminiscencia es una técnica capaz de obtener información sobre los sitios activos (defectos) de la superficie de un material, tales como: vacancias de oxígeno, defectos intersticiales y la no uniformidad de los tamaños de partícula. La técnica requiere de una energía externa de radiación (láser) para favorecer transiciones electrónicas de los electrones de los sitios activos del material hacia la banda de conducción. Cuando se suspende la energía de radiación, los electrones vuelven a un estado de relajación (sitios activos) debido a la liberación de energía a través de fotones medibles con longitudes de onda dentro del espectro visible (Figura 2.16). Las longitudes de onda de los fotones liberados en la relajación pueden corresponder a un tipo de defecto característico en el material analizado.

En este trabajo, los espectros de fotoluminiscencia fueron tomados con un equipo que tenía un láser de Argón ($\lambda = 480$ nm con una energía de $E = 2.6$ eV¹ y $P = 40$ mW) capaz de tomar medidas desde 550 a 900 nm (1.40 a 2.25 eV). En la Figura 2.17a se presenta el espectro experimental de fotoluminiscencia del WO_3 mostrando una curva suave, con un valor máximo de intensidad en 1.75 eV (700 nm), y la presencia de un rizado modulado. Un solo máximo indica que el material tiene pocos defectos y que el material es puro químicamente, confirmando que los defectos presentes en el material deben estar estrechamente relacionados con el W o el O. De acuerdo con los resultados previos de absorción UV-Vis, el gap del WO_3 es de 3 eV (2.6 eV), por tanto, la energía del láser no es suficiente para provocar transiciones directas de electrones desde la banda de valencia a la de conducción, por lo que el espectro experimental corresponde sólo a transiciones de estados localizados o sitios activos ubicados entre la banda de conducción y valencia.

¹La relación entre energía y longitud de onda es : $E = \frac{hc}{\lambda}$, donde h es la constante de plank y c la velocidad de la luz en el vacío.

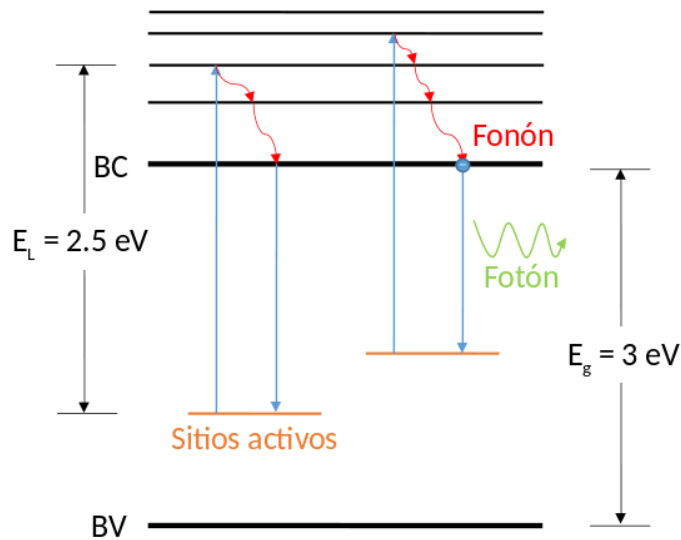


Figura 2.16 Transiciones electrónicas entre los estados activos del material y la banda de conducción (BC). E_g es la energía del gap del WO_3 experimental (Figura 2.15a) y E_L es la energía del láser de la técnica.

Para el análisis de las bandas menores se aplicó una deconvolución al espectro, obteniendo cuatro bandas menores (Figura 2.17b). La más pronunciada en 1.70 eV (731 nm – rojo-infrarrojo) corresponde posiblemente a defectos mecánicos² o térmicos en la estructura. La banda de 2.00 eV (619 nm – naranja-rojo) puede corresponder a defectos de naturaleza oxígeno intersticial. La banda de 1.77 eV (701 nm – rojo) indica la presencia de un exceso de oxígeno en la red, de vacancias del W o de desórdenes de la estructura a lo largo de un eje. La banda de 1.45 eV (857 nm - Infrarrojo) no permite extraer información a causa de que aún no se conoce su asociación a un defecto. Estos resultados son coherentes con los de espectroscopia de absorción UV-Vis en donde también se evidenciaron bandas en el visible que involucrarían defectos estructurales (Figura 2.15b).

Dentro de la banda de conducción pueden existir transiciones fonónicas cuando se empieza el proceso de relajación, debido a que las bandas están compuestas realmente por niveles de energía discretos (Figura 2.16). El “rizado” presente sobre el espectro experimental de fotoluminiscencia (Figura 2.17a) fue extraído mediante un filtro de señales, permitiendo obtener la Figura 2.18, la cual muestra tres zonas de interés, cada una con bandas del mismo ancho y valor de energía, relacionadas con la energía de los fonones ópticos longitudinales involucrados

²Los más comunes corresponden a defectos lineales (dislocaciones) o superficiales.

en el proceso. La primera corresponde a energías de 0.013 eV, la segunda a 0.026 eV y la tercera a 0.041 eV, múltiplos enteros de 0.013 eV.

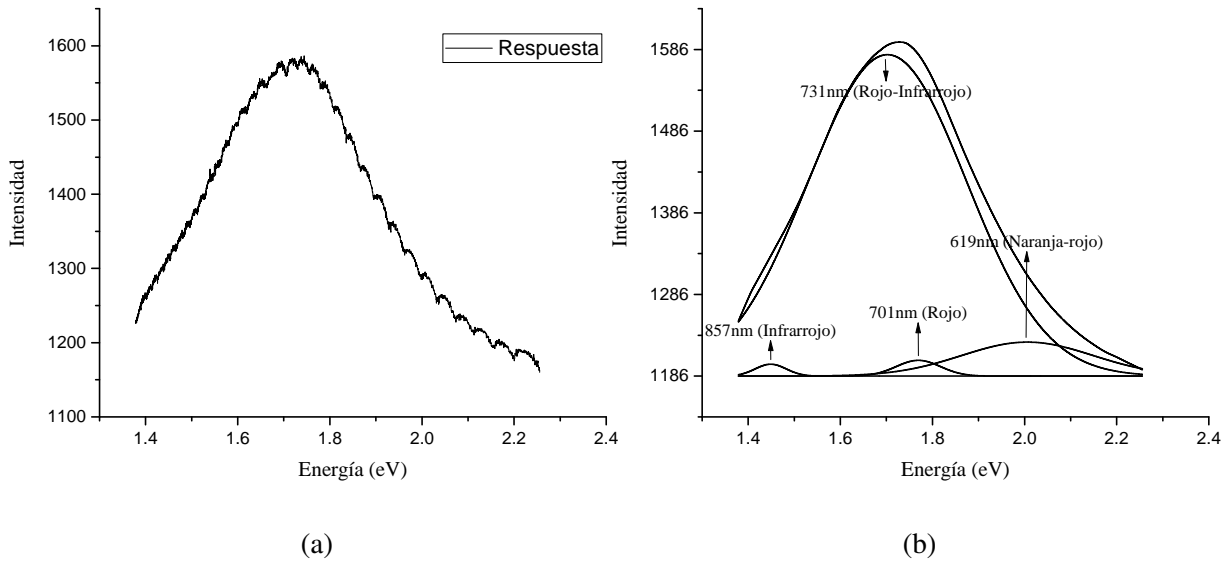


Figura 2.17 Fotoluminiscencia del WO_3 : (a) espectro y (b) deconvolución del espectro.

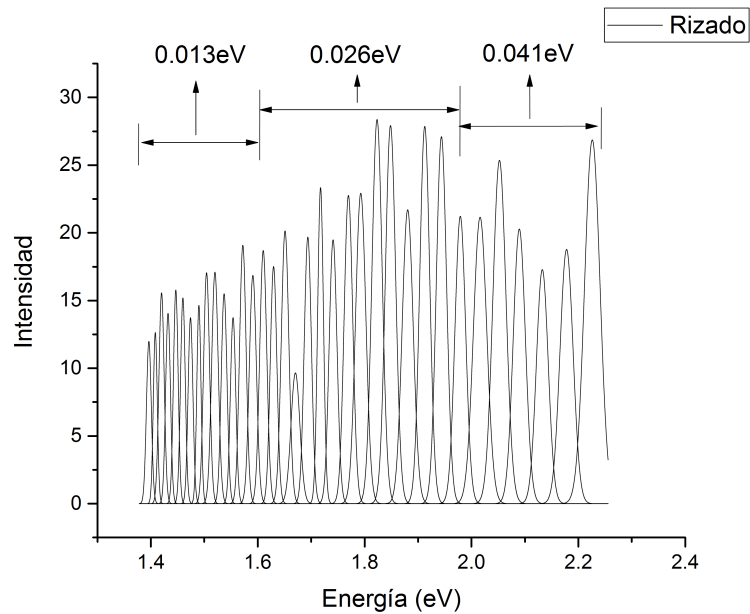


Figura 2.18 Rizado de la curva envolvente del espectro de fotoluminiscencia.

Las energías cuantificadas corresponden probablemente a los anchos de algunos niveles de energía en la banda de conducción, y son medibles porque fue una energía consumida por los fonones a través del sólido modulando la intensidad del espectro medido.

2.2.2.3 Difracción de rayos X

El tratamiento térmico a 550 °C permitió obtener WO_3 estequiométrico debido a las características de los polvos como el color verde-amarillento (Figura 2.13c) y por sus grupos funcionales (Figura 2.12), y además, es el tratamiento que requiere menor temperatura máxima para poder sintetizar el material estequiométrico; fue este polvo el que se caracterizó con difracción de rayos X. Para ello se utilizó un difractómetro X'Pert PRO MRD de PANalytical, con una fuente de cobre ($K\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$), un voltaje de 45 kV y 40mA de corriente, y el barrido se realizó entre 10 y 80°. El difractograma fue analizado a través del software Match3! (base de datos: crystallography open database). El difractograma obtenido de la muestra analizada (Figura 2.19) presenta una similitud del 87% con el difractograma patrón indicado en el software match 3! (Figura 2.20; identificado con el COD: 1528915) [35].

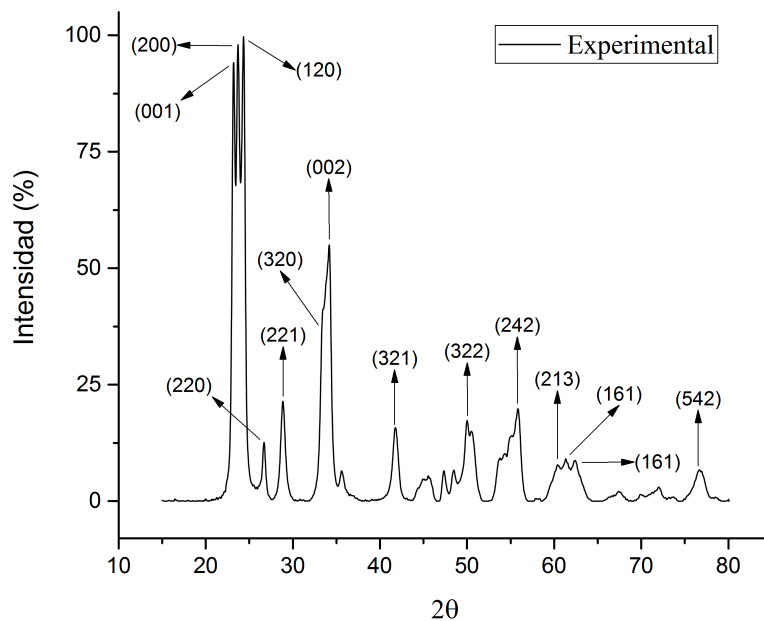


Figura 2.19 Difractograma y planos de Miller experimental.

La comparación mostró que la estructura cristalina del sólido, en gran proporción, era monoclinica con picos con índices de Miller de: (001), (200), (120), (221), (320), (002), (321),

(322), (242), (213), (161) y (542). Los picos de mayor intensidad fueron los ubicados a: 23.07 (001), 23.57 (200), 24.21° (120) [36]. El 13% de no correlación con el WO_3 puede ser debido a otras estructuras del WO_3 como la ortorrómbica y/o distorsión de la red por compuestos orgánicos como se aprecia en la Figura 2.12 [29], resultado que indica que en el sólido se presenta una mezcla de fases. [29].

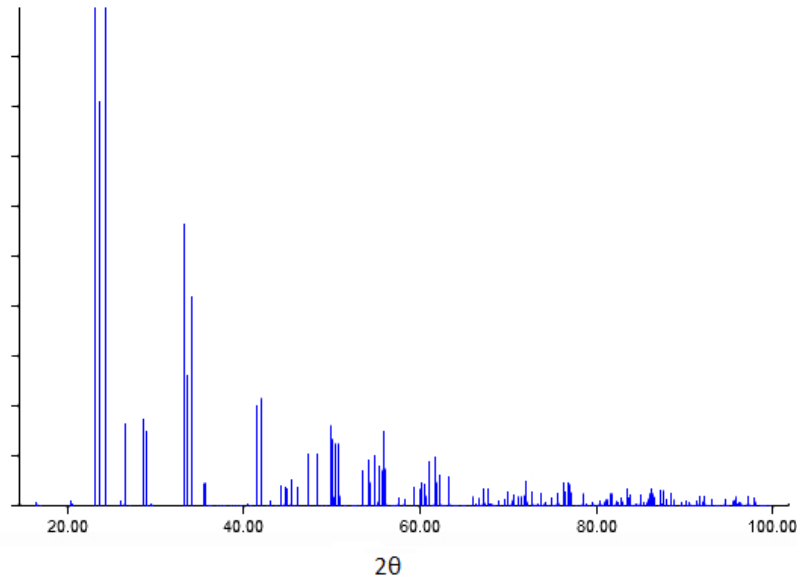


Figura 2.20 Diffractograma correspondiente al WO_3 monoclinico de la literatura.

El tamaño de cristalito fue calculado teniendo en cuenta los picos de mayor intensidad (Figura 2.19), usando la fórmula de Scherrer ³, obteniéndose como resultado un tamaño de cristalito de ~ 30 nm. La fórmula de Scherrer consideró que los cristalitos presentan morfología esferoidal (con un factor de forma de 0.95), por lo que las diferencias encontradas en los valores al tomar las diferentes familias de planos (diferentes picos en el difractograma) indicarían tensiones y/o defectos en la estructura del sólido. El software Match3! permite extraer información sobre desplazamientos de picos entre el difractograma experimental y el de referencia (Figura 2.20, COD: 152891). Como resultado se obtuvo que la mayoría de los picos experimentales se despazan $\sim 0.12^\circ$ hacia la derecha, reiterando la existencia de micro tensiones y/o defectos en la estructura del óxido sintetizado como se indicó en los resultados

³ $\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$, donde τ es el tamaño de cristalito, λ es la longitud de onda de radiación, K es el factor de forma, β es el ancho medio del pico y θ es la posición del pico.

de fotoluminiscencia, sobre los defectos mecánicos (Figura 2.17b). Este tipo de defectos son generados por la adición de los átomos asociados al 13% de fases no monoclinicas, generando más centros dispersores en la red. Un análisis más elaborado y cuantitativo sobre las tensiones presentes en el sólido requeriría de un análisis estadístico complejo considerando la estructura monoclinica que este presentó [37].

2.2.2.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET) y barrido (MEB)

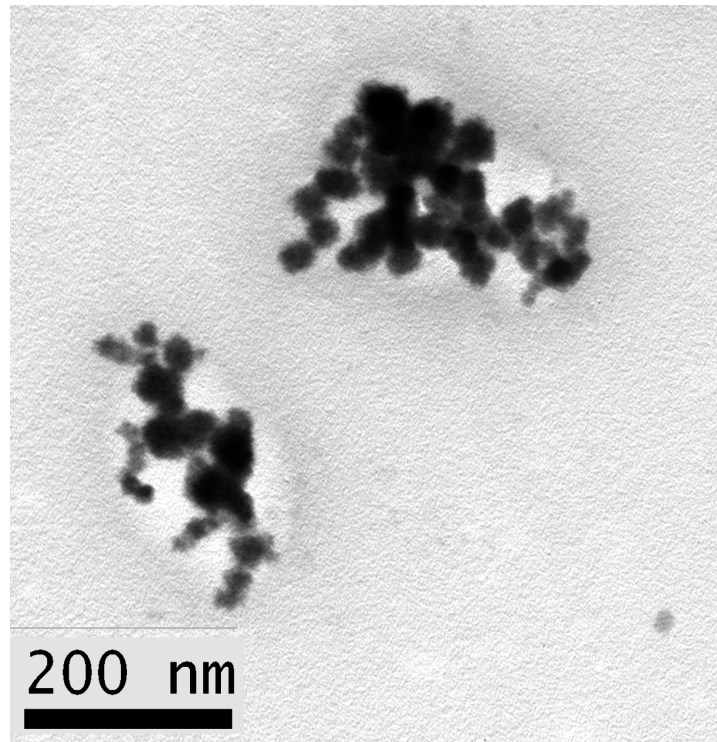
Para conocer la morfología y el tamaño de las partículas de WO_3 sintetizadas se utilizó microscopía electrónica de transmisión (MET). Las imágenes fueron tomadas con el equipo MET - JEOL JEM 1010 (JEOL Ltd., Peabody, MA, USA) y muestran que la morfología de las partículas primarias son esferoidales, con un diámetro medio de ~ 30 nm como se observa en la Figura 2.21a, 2.21b y 2.21c; además, se evidencia la presencia de aglomerados pequeños con un leve grado de agregación entre las partículas (a través de cuellos).

El ensanchamiento del gap de energía tal como lo indicaron los espectros de absorción UV-Vis (Figura 2.15a) es generado por las partículas pequeñas entre 10 - 20 nm (Figura 2.21c) llamados puntos cuánticos [38]. Además, considerando que las partículas del WO_3 sintetizado son esferoidales, con un diámetro de ~ 30 nm y con poco agregación entre partículas, se puede realizar un cálculo para encontrar la superficie específica ⁴, la cual fue de $\sim 28 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ indicando que es un polvo muy reactivo [39]. Por otro lado, dado que el tamaño de cristalito calculado fue de ~ 30 nm y el tamaño de partícula primaria también es de ~ 30 nm, se puede inferir que las partículas primarias que conformaban el óxido sintetizado eran monocristales de WO_3 .

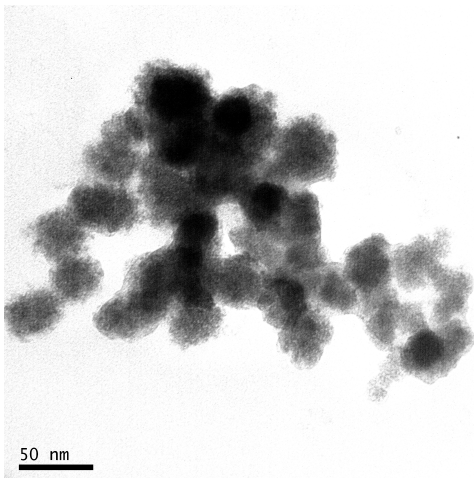
La distribución del tamaño de partícula es considerablemente homogénea (Figura 2.21c) y lleva a considerar la necesidad de conocer más sobre los mecanismos de la conformación de las nanopartículas de WO_3 y el método utilizado, con el fin de mejorar las condiciones de síntesis y obtener partículas más pequeñas. Por ejemplo, usar surfactantes para impedir la aglomeración y tener una mayor control sobre las etapas de nucleación y crecimiento de las partículas.

Considerando la conformación de piezas cerámicas a partir de polvos, por lo general se requieren distribuciones de partícula homogéneas para tener control sobre la sinterización (densificación e integridad mecánica), la cual puede ser un parámetro crucial para un interés tecnológico. Para el caso concreto de un material activo como sensor de gases, de interés para este trabajo de grado, generalmente no se requiere estructuras altamente densificadas (baja porosidad) debido a que superficies específicas altas y reactivas son mejores en sensor gases.

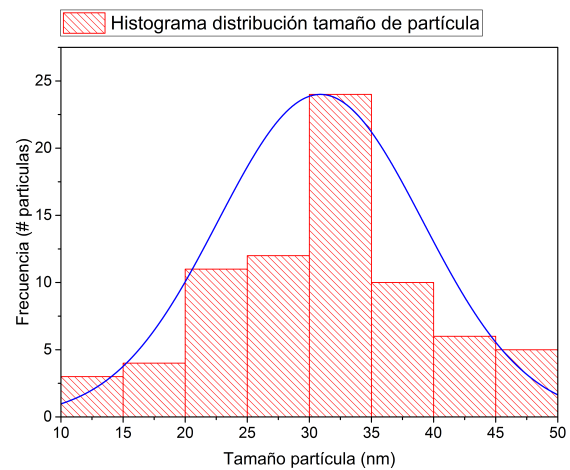
⁴Usando la ecuación que aplica Ashkarran [39]: ($S = 6/(\rho d)$), donde S es la superficie específica, ρ es la densidad del sólido y d es el tamaño de partícula



(a)



(b)



(c)

Figura 2.21 Micrografías obtenidas con MET de los polvos de WO_3 : (a) conglomerados de partículas, (b) agregado de partículas nanométricas y (c) distribución del tamaño de partícula.

Las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (MEB, JEOL Modelo JSM 6490LV), las cuales mostraron presencia de aglomerados, partículas secundarias, con

tamaños no homogéneos (Figura 3.4b y 3.4a). Además, se observó una gran cantidad de partículas pequeñas ($< 1 \mu\text{m}$), y algunas muy grandes ($< 10 \mu\text{m}$); la morfología de las estructuras pequeñas ($< 1 \mu\text{m}$) eran esferoidales, mientras las más grandes no tenían una forma definida.

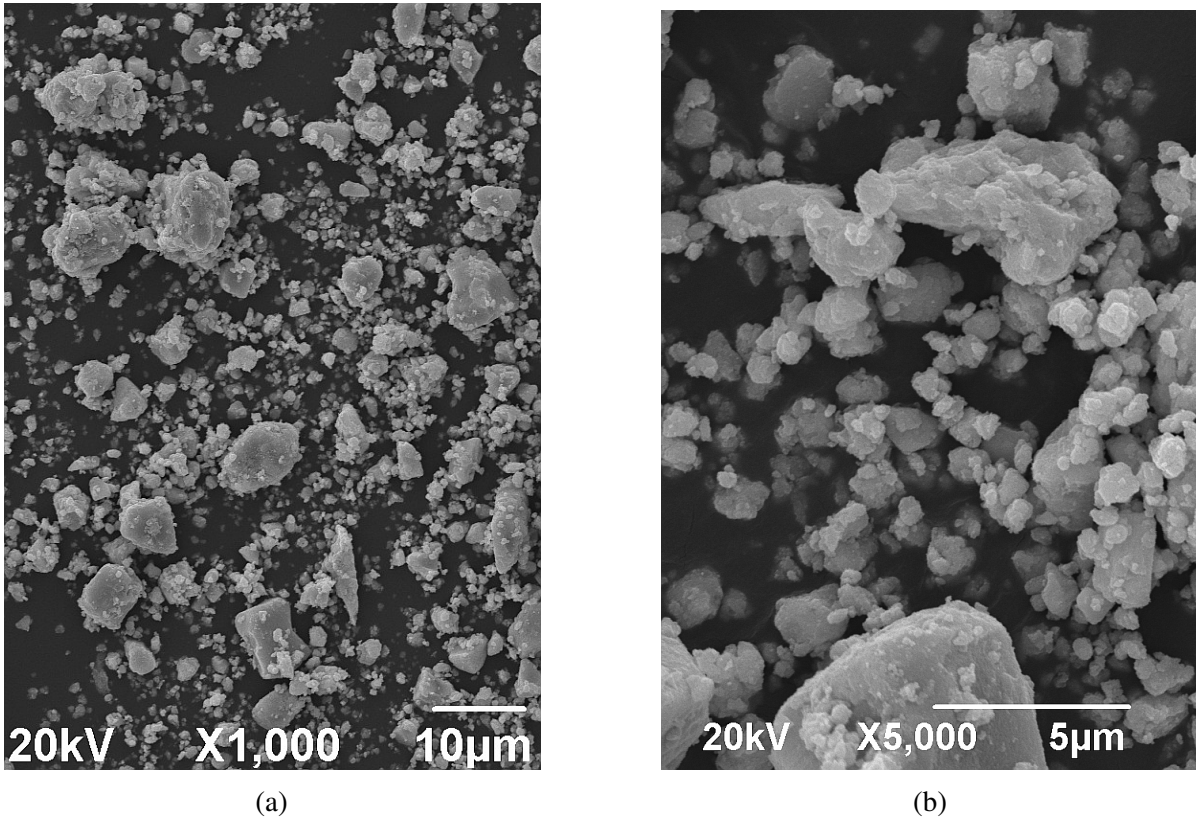


Figura 2.22 Micrografías obtenidas con MEB de los polvos a 550 °C: (a) X 1000y (b) X 5000

2.3 Conclusiones

- El método de síntesis precursor polimérico modificado permitió obtener, a 550 °C, polvos cerámicos con partículas primarias monocristalinas de trióxido de tungsteno (WO_3), con estructura monoclínica, con la posibilidad de una alta reproducibilidad en las características del producto final si se garantiza el seguimiento de la curva de valoración obtenida para el proceso. El tamaño medio de cristalito de la muestra de WO_3 sintetizada fue de $\sim 30 \text{ nm}$.

- Las partículas primarias de WO_3 presentaron morfología esferoidal, con un tamaño de ~ 30 nm, mientras que las secundarias mostraron tamaños < 10 μm . La alta reactividad de las nanopartículas, debido a su superficie específica (~ 27 m^2g^{-1}), justificaría la formación de partículas secundarias tan grandes.
- El valor del gap obtenido para las muestras de WO_3 sintetizadas, de ~ 3 eV es coherente con el tamaño nanométrico de las partículas que propician el fenómeno de confinamiento cuántico e incremento del gap de 2.6 eV (Literatura) a ~ 3 eV.
- De acuerdo al análisis de fotoluminiscencia los defectos predominantes en el material serían vacancias de oxígeno y tungsteno intersticiales y defectos mecánicos, especialmente en la superficie. Además se pudo determinar la energía de los fonones ópticos que participarían en el proceso de emisión de la radiación por parte del material, la cual fue un múltiplo entero de ~ 0.013 eV.

Capítulo 3

Conformado de piezas cerámicas, capacidad sensora y evaluación de la acción fotodegradante del WO_3

3.1 Conformado de piezas cerámicas para el sensado de gases

Aunque la materia prima se puede emplear en su forma primaria de obtención, material en polvo, es muy frecuente que se utilice uno de los diferentes métodos de conformación para obtener una pieza que se pueda manipular y emplear de manera más cómoda, esto con el fin de hacer uso de la funcionalidad requerida. En este capítulo se indicará como se realizó el conformado de los polvos de WO_3 sintetizados para obtener una pieza con buenas propiedades mecánicas y sensitivas, lo que permitió su evaluación como material activo en el sensado de los gases acetona y oxígeno. Los métodos de conformado más usados industrialmente y académicamente son el prensado y el utilizado en este trabajo, el método coloidal.

3.1.1 Prensado

El prensado es uno de los métodos más comunes empleado en el procesamiento de cerámicos dada su versatilidad en la obtención de piezas cerámicas con distintas formas y tamaños. Generalmente, una masa de polvo con una pequeña cantidad de agua u otro ligante, es compactada en un molde mediante presión tal que la forma de la pieza final es dependiente

de la que le propicie el molde empleado. El grado de compactación puede incrementarse si la masa de polvo tiene una distribución de tamaño de partícula apropiada y sus partículas una adecuada morfología. Existen dos procedimientos de prensado comúnmente empleados: uniaxial e isostático (hidrostático). Durante el prensado uniaxial se aplica una presión en una sola dirección o eje, obteniéndose solamente piezas con formas simples, sin embargo las velocidades de producción son rápidas y económicas. Por otro lado, en el prensado isostático la presión es aplicada mediante un fluido, en todas las direcciones, con la misma magnitud. El polvo se coloca en un recipiente o molde polimérico impermeable, el cual es cerrado herméticamente después de llenarlo adecuadamente con el polvo y se coloca dentro de un fluido para su posterior compactación. El prensado isostático permite fabricar piezas con formas complejas, pero el proceso es lento y costoso. Luego de ser prensados los polvos, y obtenida la pieza en verde, generalmente ésta requiere de un proceso de sinterización con el fin de incrementar su integridad mecánica y poderla manipular más fácilmente. Los principales defectos que pueden aparecer en este método son: grietas, alabeado (defecto de cocción), laminaciones (defecto por la oclusión de aire durante el prensado), rebabas (defectos en las aristas de los moldes) y desconchados (adhesión de pequeñas partículas en los moldes) [40].

3.1.2 Método Coloidal

El proceso de conformado denominado método coloidal requiere de la preparación previa de una suspensión de partículas en un solvente líquido (generalmente agua), con una consistencia adecuada, para luego verterla en un molde. Es un proceso relativamente económico que permite obtener piezas sólidas con formas complejas, así como películas gruesas; sin embargo, es un proceso lento y de baja precisión dimensional. El término coloidal, asignado al proceso, se usa para indicar que durante el mismo se dispersan las partículas sólidas de la materia prima, con un tamaño entre 1nm a 1µm, dentro de un líquido. La conformación de una pieza sólida con microestructura estable, depende de el proceso de síntesis de los polvos, la preparación de la suspensión (barbotina), la remoción del solvente, la consolidación de la pieza dentro del molde y su densificación. Al interior de la suspensión coloidal pueden existir fuerzas que afecten la estabilidad de la suspensión, tales como: fuerzas de Van der Waals y electrostáticas. El propósito del método coloidal es obtener cuerpos en verde densos y homogéneos mediante la estabilidad y control de una suspensión de partículas sólidas.[41]. Obteniendo una suspensión coloidal estable (poca sedimentación) mediante la adición de aditivos químicos (aglutinantes, defloculantes o ligantes) se debe seleccionar un procedimiento como colado en cinta o en molde

para conformar la pieza cerámica final; elección que se realiza considerando el posterior uso de la misma, aprovechando su funcionalidad.

3.1.2.1 Colado en cinta ("*Tape casting*")

El Tape casting es una técnica empleada para la producción de láminas delgadas y gruesas de materiales cerámicos. En este proceso, a la suspensión de polvos cerámicos se le adiciona un plasticida o aglutinante, además de otros aditivos, para obtener una lámina o cinta continua que presente ciertas propiedades mecánicas, como flexibilidad, que permitan su posterior manipulación. Para ello, la suspensión coloidal es vertida en una superficie plana (acero, vidrio o papel), y con una cuchilla de altura graduable se puede determinar el espesor de la cinta, la distribuye de forma homogénea para posteriormente secarla y procesarla de acuerdo a lo que se desea consolidar. Este proceso es muy usado para la conformación de substratos para circuitos integrados y capacitores [40].

3.1.2.2 Colado en Molde ("*slip casting*")

El proceso denominado Slip casting es una técnica que permite conformar piezas cerámicas a través de una suspensión (slip) capaz de fluir y que se puede verter dentro de un molde poroso, fabricado generalmente de yeso (Figura 3.1a). Los poros del molde absorben y drenan el líquido de la suspensión, permitiendo la compactación de las partículas (acercamiento de las mismas al interior del sistema) mediante fuerzas de capilaridad. El método de Slip casting permite controlar y producir piezas uniformes en verde, con cierto grado de compactación. La pieza conformada es retirada del molde cuando se ha secado, removiendo la barbotina remanente, y posteriormente se somete a un proceso de sinterización para mejorar sus propiedades mecánicas [42].

Parte experimental En este trabajo, las piezas de WO_3 fueron conformadas empleando el método de slip casting para obtener piezas cerámicas, y con ellas poder hacer medidas de capacidad sensora en un equipo que requirió piezas sólidas. El método requirió la conformación de una suspensión coloidal estable (ninguna formación de precipitados) usando los polvos de WO_3 sintetizados. Para determinar la cantidad de sólidos en la suspensión acuosa se usó como primera aproximación, una fórmula matemática comúnmente empleada por los ceramistas, la cual considera las condiciones óptimas para obtener una suspensión estable tomando como densidad de la barbotina el valor de 2.1 gcm^{-3} , considerando la densidad del WO_3 y del

solvente empleado (agua) [43]. Con el se encontró que, la cantidad de sólidos y de solvente para conformar una barbotina estable, era de 61% de WO_3 y un 39% de agua. Los moldes usados para darle forma a las piezas, eran acrílicos cilíndricos con una tamaño de 10 mm de diámetro y 4 mm de grosor (Figura 3.1b); el tamaño de los moldes se eligió considerando el tamaño del portamuestras del equipo que se empleó para realizar los ensayos de sensado de gases. El molde poroso para drenar el solvente y darle una cierta consistencia a la pieza en verde, se hizo de yeso con una consistencia de 85% (85 g de yeso en 100 g de agua); este permitió un buen drenaje del agua de la barbotina vertida y una adecuada velocidad de drenaje que evitó la formación de fisuras en la pieza y la posibilidad de que se fracturara al secarse. Usando el 61% de sólidos, calculado previamente, la barbotina fue lo suficiente estable, fluida y viscosa permitiendo su vertimiento en el los moldes de acrílico - yeso sin la necesidad de adicionar defloculante.

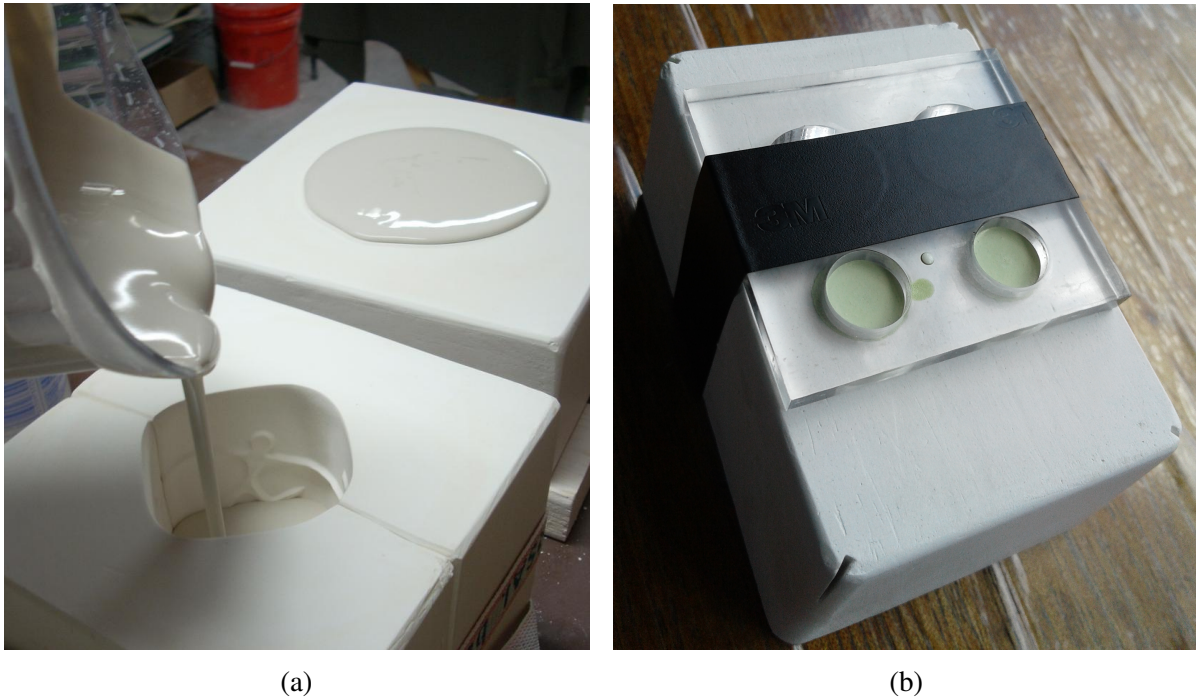


Figura 3.1 Elementos del método *slip casting*: (a) barbotina vertiendose en un molde.y (b) moldes de acrílico y yeso.

La barbotina se vertió cuidadosamente en el molde, de manera lenta y constante, para garantizar una buena homogeneidad en las piezas. La pérdida de masa contra tiempo en la Figura 3.2 de la barbotina vertida muestra que el tiempo adecuado para retirar la pieza del molde, y obtener un sólido rígido húmedo con peso constante fue de ~ 8 h.

Aunque no se requirió uso de defloculante para conformar la barbotina, se adicionó una gota de 79 mg de defloculante (Policarboxilatato de sodio acuoso; REOTAN L) para determinar el efecto del mismo en las piezas conformadas, observando cambios apreciables relacionadas con la cantidad de sólido suspendido y su consistencia; el tamaño de la pieza, si se compara con las piezas donde no se empleó defloculante, se redujo considerablemente durante el secado y la sinterización provocando una mayor densificación y compactación. Para el sensado de gases es conveniente tener piezas porosas, no altamente densificadas, porque la presencia de estos poros propicia una superficie específica mayor y por lo tanto una mayor reactividad del material, de esta forma se descartó el uso de REOTAN en este trabajo.

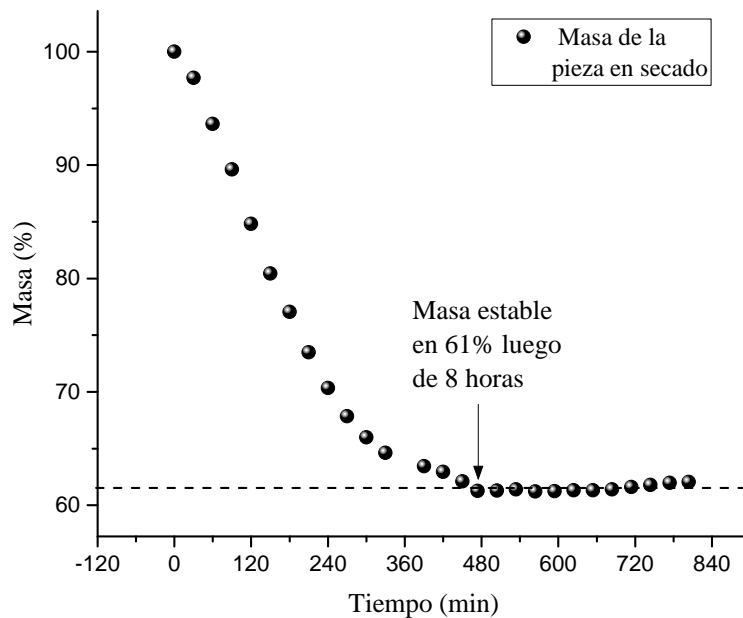


Figura 3.2 Tiempo de secado de las piezas.

Sinterización Para darle consistencia a la pieza en verde se la sometió a un tratamiento térmico controlado (sinterización). Aunque se tiene un buen conocimiento de las diferentes etapas de la sinterización y sobre el efecto de los principales parámetros durante la sinterización de las piezas a nivel microestructural, no sucede lo mismo con la sinterización de nanopartículas. La sinterización es una técnica que se utiliza para consolidar piezas a partir de polvos. Dado que la porosidad de la pieza es un aspecto importante a considerar durante el proceso de

sinterización, y más cuando ella juega un papel importante en la funcionalidad futura de la pieza, esta puede ser controlada considerando parámetros como temperatura, presión y tiempo durante el proceso. La temperatura recomendada para la sinterización debe ser cercana a 2/3 del punto de fusión del material (esta temperatura favorece la movilidad atómica) [44]. Durante el desarrollo del proceso pueden ocurrir tres fenómenos importantes: densificación, cohesión y crecimiento de grano, siendo que la diferencia entre ellas está determinada por el tipo de fuerza que actúe sobre las partículas. En la cohesión las partículas pequeñas son atrapadas por las más grandes (las pequeñas son absorbidas por las grandes), produciendo en general un incrementando en el tamaño de los granos. Por otro lado, durante la densificación se promueve la eliminación de espacios entre las partículas por la formación de cuellos sólidos entre ellas; los cuellos se empiezan a ensanchar a medida que transcurre el tiempo, provocando una reducción en la porosidad de la pieza. Tan pronto los cuellos son formados, el crecimiento de grano tiene lugar [44].

Otro parámetro importante es el tiempo de sinterización, factor que permite controlar la cantidad de poros presentes en la muestra ya que la densificación es rápida en los primeros minutos. A pesar de existir ecuaciones complejas para describir los procesos de sinterización, no son de gran utilidad en la práctica debido a la no homogeneidad de las partículas y del ambiente, la mejor opción para predecir comportamientos durante la sinterización son los métodos estadísticos, posibles e importantes trabajos de investigación posteriores a este [45].

Para sinterizar los polvos de WO_3 se realizaron tratamientos térmicos, a las piezas en verde, a 1000 (2/3 la temperatura de fusión del WO_3), 1100, 1200, 1300 y 1400 °C. El programa del tratamiento térmico aplicado, usando cada una de las temperaturas indicadas, es similar al indicado en la Figura 3.3. La primera rampa llevó la muestra a una temperatura de 300 °C, condición que se mantuvo durante una hora para favorecer la eliminación del agua y la formación de una estructura más cristalina (monoclínica según la literatura [46]). Posteriormente, se incrementó la temperatura a 700 °C, y se mantuvo allí por una hora y media con el propósito de favorecer la formación de la estructura ortorrómbica en la muestra [46]. Finalmente, se llevó la muestra a la máxima temperatura, entre 1000 y 1400 °C, manteniéndola allí dos horas. Los resultados de este tratamiento térmico mostraron que las piezas sinterizadas a temperaturas a 1100 °C eran frágiles, mientras que para las superiores a 1100 °C presentaron buen comportamiento mecánico.

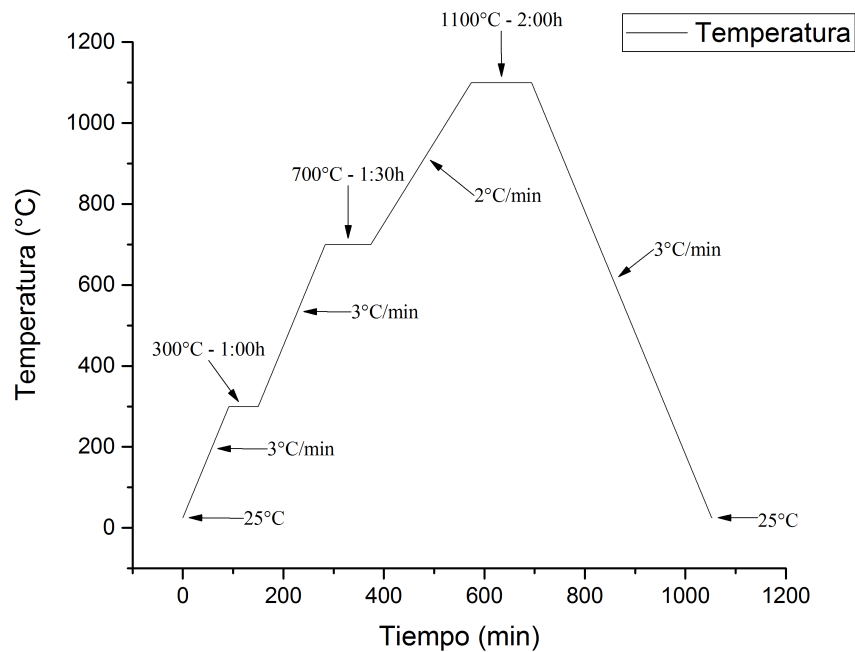


Figura 3.3 Programa de calentamiento utilizado para sinterizar piezas de WO₃ a 1100 °C.

3.1.2.3 Caracterización de la pieza sinterizada

Porosidad aparente El propósito de los diferentes tratamientos térmicos era determinar el efecto de los mismos sobre la densificación de la pieza y por lo tanto de su porosidad, considerando la funcionalidad que se deseaba estudiar de la misma, como sensor de gases. La porosidad de la pieza fue determinada usando inmersión en agua ¹. En la Tabla 3.1 se indican los resultados obtenidos, observándose que las dos piezas con la mejor porosidad, y que se podían manipular sin dificultad, eran las de 1000 y 1100 °C. Finalmente, se eligieron las piezas de WO₃ sinterizadas a 1100 °C, dada su adecuada densificación – cohesión y su porosidad del ~12%, para estudiar su funcionalidad como sensor de gases.

¹Para ello se realizó el cálculo correspondiente considerando el peso de la pieza seca D , mojada (bajo agua desionizada) durante 24 horas W y el peso de la pieza suspendida en el agua S , con la siguiente fórmula,

$$P(\%) = \frac{W - D}{W - S}$$

Tabla 3.1 Porcentaje de porosidad en las piezas sinterizadas

Temperatura de sinterización (°C)	Porosidad aparente (%)
1000	14
1100	12
1200	9
1300	5
1400	6

Microscopia Electrónica (MEB) Para obtener más información sobre la microestructura de las piezas, se tomaron micrografías de la pieza sinterizada a 1100 °C, superficie (Figura 3.4) y fractura en fresco (corte transversal de la pieza in situ)(Figura 3.5), usando el equipo MEB (JEOL Modelo JSM 6490LV). Las micrografías de la superficie (Figura 3.4) mostraron una microestructura homogénea con cierto grado de porosidad (abundancia de canales y aberturas), con baja densificación (presencia de pocos cuellos entre granos) y buenas propiedades mecánicas que permitieron una adecuada manipulación de las mismas sin presencia de fracturas. El tamaño de grano fue $< 10 \mu\text{m}$ y el de los poros $< 5 \mu\text{m}$ (Figura 3.4b, 3.4a y 3.4c) presentando deformaciones rugosas circulares sobre la superficie de los granos, cerca de los bordes de grano, que podrían ser generadas por fenómenos de difusión superficial.

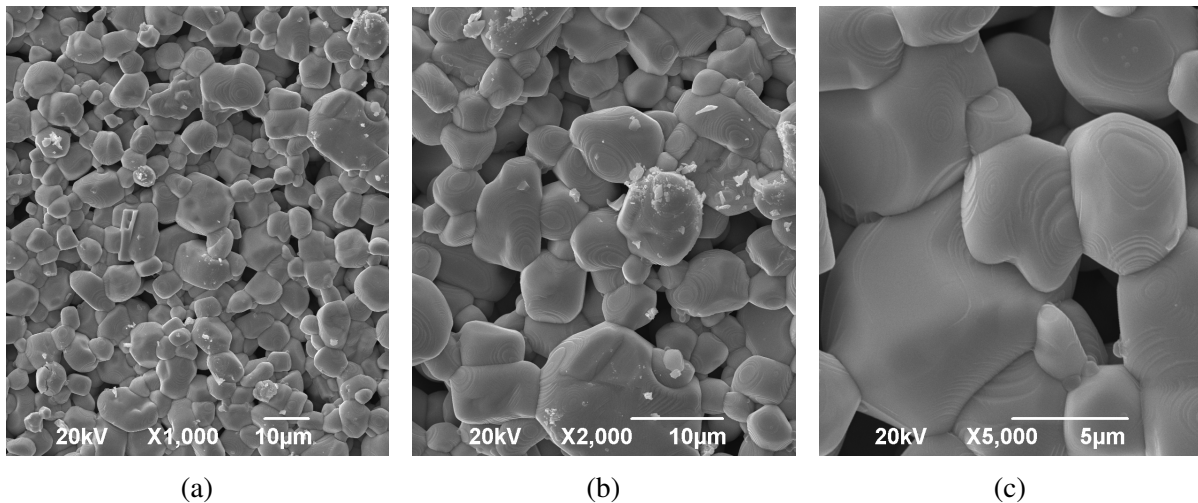


Figura 3.4 Micrografías obtenidas con MEB de la superficie de piezas de WO_3 sinterizadas a 1100 °C: (a) X 1000, (b) X 2000y (c) X 5000.

En las micrografías tomadas a la “fractura en fresco” (Figura 3.5a, 3.5b y 3.5c), los tamaños de grano fueron $< 5 \mu\text{m}$, más pequeños y homogéneos que los de superficie $< 10 \mu\text{m}$. Apparently el agua drenada por el molde de yeso originó, la generación de los canales dentro de las piezas favoreciendo la porosidad en la misma. Los granos no presentaron rugosidad en su superficie. La morfología general de los granos fue poliédrica (condición que favorece la densificación) con una distribución de grano homogénea. Como referente a tener en cuenta, la máxima porosidad posible que se puede alcanzar es $< 35\%$ para granos esféricos distribuidos no homogéneamente [47].

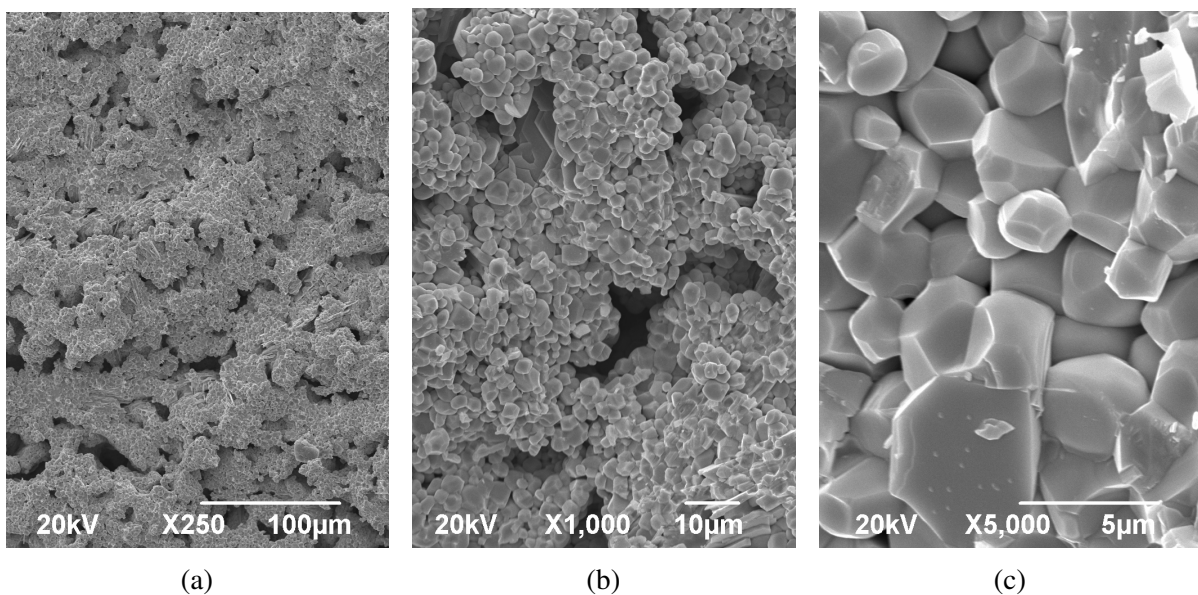


Figura 3.5 Micrografías obtenidas con MEB de secciones transversales de piezas de WO_3 sinterizadas a 1100°C : (a) X 250, (b) X 1000 y (c) X 5000.

El tamaño del grano que presentaron las muestras fue grande y para reducirlo se requeriría, por ejemplo, añadir algún tipo de compuesto aditivo que favoreciera una sinterización a más baja temperatura y así controlar el crecimiento de grano. La sinterización de 1100°C durante dos horas permitió obtener piezas que presentaban características similares (tamaño de grano $< 5 \mu\text{m}$ y porosidad) a las obtenidas en trabajos que utilizaron temperaturas de sinterización a 1000°C durante 24 h [48], con lo que se evidenció en este trabajo una mejora notable en la optimización de la sinterización con el uso de nanopartículas de WO_3 , debido a que los procesos de difusión fueron favorecidos.

3.1.3 Estudio de la funcionalidad de las piezas sinterizadas como sensores de gas

Los sensores de gases tienen como objetivo principal determinar de manera confiable y en tiempo real, la presencia en la atmósfera circundante de un determinado tipo de gas. Un sensor de gas ideal debería operar de forma continua y reversible, además su costo de producción debería ser bajo y presentar una perfecta e instantánea selectividad al gas específico para el cual fue diseñado. Con el propósito de encontrar el mejor sistema sensor de gas, se han desarrollado diferentes tipos de sensores, clasificándolos de acuerdo con sus principios físicos, encontrándose siete clases: óptico, electroquímico, eléctrico (óxido metal), masa-sensitivo, calorimétrico y magnético.

Los sensores donde se presenta el cambio de un parámetro eléctrico por la presencia del gas pueden ser de naturaleza semiconductor y poseer un estructura cristalina simple. Por lo tanto, se requiere un material activo sensible (por ejemplo un óxido - WO_3 , SnO_2 , etc.), un substrato (alúmina), un par de electrodos (oro, platino, plata) y un calefactor (para fijar la temperatura óptima de sensado entre 100-500 °C). Generalmente las interacciones gas y material ocurren en la superficie o capa sensitiva y pueden estar determinadas por dos características: (1) si la capa es muy compacta, la geometría de la superficie determina la calidad de las interacciones (películas delgadas) y si la capa es porosa, el volumen juega un papel importante en la respuesta (películas gruesas) [49].

En general, los materiales semiconductores tipo n son los más usados para sensar gases reductores como: H_2 , CO , hidrocarburos, y vapores de solventes orgánicos (acetona, tolueno, etc). Semiconductores como el WO_3 , SnO_2 y TiO_2 presentan sensibles y rápidas respuestas frente a pequeñas concentraciones de gases reductores. Por otro lado, los materiales semiconductores tipo p son empleados en ambientes oxidantes para sensar: O_2 , NO_2 , etc [50].

Los sensores de gases de naturaleza semiconductor son normalmente caracterizados mediante tres parámetros: sensibilidad, selectividad y tiempo de respuesta. La sensibilidad es la capacidad que posee el material activo para detectar un mínimo estímulo, mínima concentración de gas, lo que propicia un cambio en su resistencia eléctrica; esta capacidad está determinada por las propiedades químicas y/o físicas del material. La selectividad es la habilidad que presenta un material para sensar un gas específico, libre de interferencia (presencia de otros gases). Finalmente, el tiempo de respuesta del sensor es el intervalo de tiempo necesario para que su respuesta se estabilice y sea medible.

Específicamente, la sensibilidad de un material depende de varios factores como: tamaño de grano, porosidad, espesor de la pieza, tipo de dopantes, morfología del grano, temperatura, tipo y concentración del gas, entre otros. Los sensores de gas semiconductores tienen una baja selectividad, alta sensibilidad a la humedad, no obstante tienen una excelente sensibilidad, rápida respuesta en el tiempo, bajo costo, pequeño tamaño, bajo consumo de energía [51].

3.1.3.1 Evolución del WO_3 como sensor de gas (Oxígeno y acetona)

El WO_3 ha aportado favorablemente a las investigaciones actuales sobre sensores de gases debido a su buena respuesta a la presencia de especies químicas orgánicas. Se han venido diseñando y conformando diversos modelos de sensores de gas, con el WO_3 , utilizando diversas técnicas, tales como: “tape casting”, “screen printing”, “sputtering”, “spray pyrolysis”, entre otros. Actualmente, el WO_3 se viene utilizando para el sensado de pequeñas concentraciones de acetona considerando su potencial uso en el diagnóstico de la diabetes *mellitus* [52].

Con el propósito de observar la respuesta eléctrica de las piezas sinterizadas de WO_3 frente a concentraciones de gases de acetona y oxígeno, se estructuró un procedimiento experimental utilizando el equipo de sensado que se muestra en la Figura 3.6, diseñado en el laboratorio [53], el cual permitió medir directamente la temperatura (con un Termopar tipo K) y la presión (con un sensor BMP 180 BOSCH) al interior de la cámara donde se colocó la muestra, y la resistencia eléctrica de la pieza (con un multímetro). Las muestras sinterizadas en forma de pequeños cilindros, tenían una área de $\sim 0.5 \text{ cm}^2$ y ancho de $\sim 0.2 \text{ cm}$, y un peso de $\sim 0.4 \text{ g}$. Es muy importante garantizar una superficie plana de la muestra para que los electrodos queden bien dispuestos, por lo que las muestras sinterizadas se sometieron a un tratamiento de pulido suave. Las piezas fueron colocadas en un porta muestras que tuvo dos electrodos (Figura 3.7) para construir la interfaz física entre el instrumento y la pieza cerámica, con el fin de recolectar información sobre su comportamiento eléctrico en presencia de oxígeno o gas de acetona, a una temperatura dada.

El primer ensayo realizado permitió determinar el comportamiento resistivo del material a cambios de temperatura (25 - 300 °C), en una atmósfera ambiente (aire). Para ello se colocó la pieza de WO_3 en el portamuestra, se fijó la temperatura de trabajo y se registró la medida de resistencia eléctrica suministrada por el equipo, resultado que se muestra en la Figura 3.8.

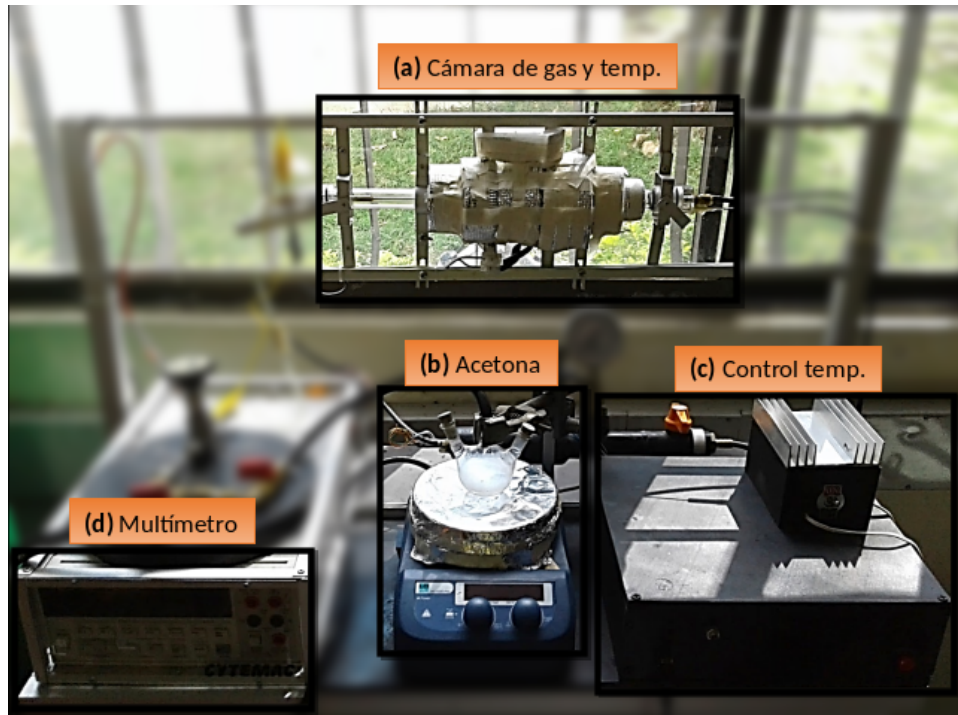


Figura 3.6 Elementos empleados para determinar la capacidad de sensado de las piezas de WO_3 : (a) cámara de gas, (b) evaporación de acetona, (c) control de la temperatura y (d) multímetro (AGILENT 34401A).

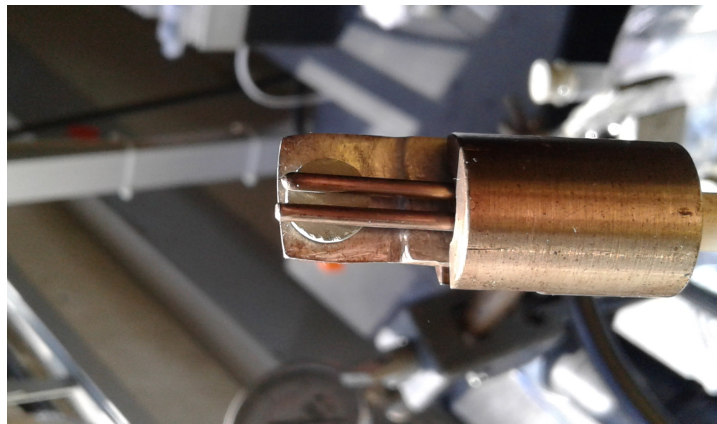


Figura 3.7 Portamuestra con dos electrodos cilindricos que sostienen una pieza sinterizada lista para determinar su capacidad sensora.

Con los resultados en la Figura 3.8 se observó que las piezas mostraron comportamiento de histéresis, y que disminuía la resistencia cuando aumentaba la temperatura (comportamiento

semiconductor). Para el primer ciclo del barrido térmico, incremento y reducción de la temperatura, la pieza presentó a temperatura ambiente un valor alto de resistencia eléctrica $\sim 80 \text{ M}\Omega$ debido, principalmente, a la presencia de defectos microestructurales, como poros, y cuellos entre los granos, de diferente naturaleza eléctrica que afectarían la conducción de los portadores de carga [43]. Cuando en el ciclo I se reduce la temperatura, el valor de resistencia eléctrica no coincidió con su correspondiente durante el aumento de la temperatura, siendo este menor debido, principalmente, a la desorción de oxígeno durante el calentamiento (generación de vacancias de oxígeno - $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) lo que aumentaría el número de electrones en la banda de conducción y por lo tanto la conductividad (reducción de la resistencia eléctrica). Luego de aplicar el ciclo IV y dejar la pieza a temperatura ambiente su resistencia fue de $\sim 180 \text{ k}\Omega$, sin embargo la resistencia no se mantuvo constante e incremento luego de 24 h a ($\sim 220 \text{ k}\Omega$), posiblemente debido a la aniquilación de vacancias (oxigenación de la muestra). Cuando la pieza de WO_3 se mantuvo a una temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ en cualquiera de los ciclos, su resistencia eléctrica registro un valor $< 10 \text{ k}\Omega$, debido principalmente, por la concentración de defectos que presentaría el material a esa temperatura y a efectos estructurales relacionados con la transformación de fase que puede presentar el material en este rango de temperaturas (a fase monoclinica), según el diagrama de fases del WO_3 [46].

La histéresis resistiva pudo ser generada, principalmente, por los defectos que existen en el material, los cuales podrían propiciar procesos de intercalación no reversibles dentro de la pieza. Existen estudios que muestran que las piezas pueden llegar a ser muy estables después de mantenerlas extensos períodos de tiempo a cierta temperatura, que para el caso del WO_3 sería de ~ 10 días [54]. Las pruebas de barrido térmico (Figura 3.8) permitieron determinar la temperatura más adecuada para realizar los ensayos de capacidad de sensado de los gases de interés, fue la de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ donde presenta una convergencia en el valor de la resistencia eléctrica de la pieza de WO_3 para todos los ciclos, lo que podría garantizar el control y reproducibilidad de las medidas de resistencia eléctrica de la pieza de WO_3 .

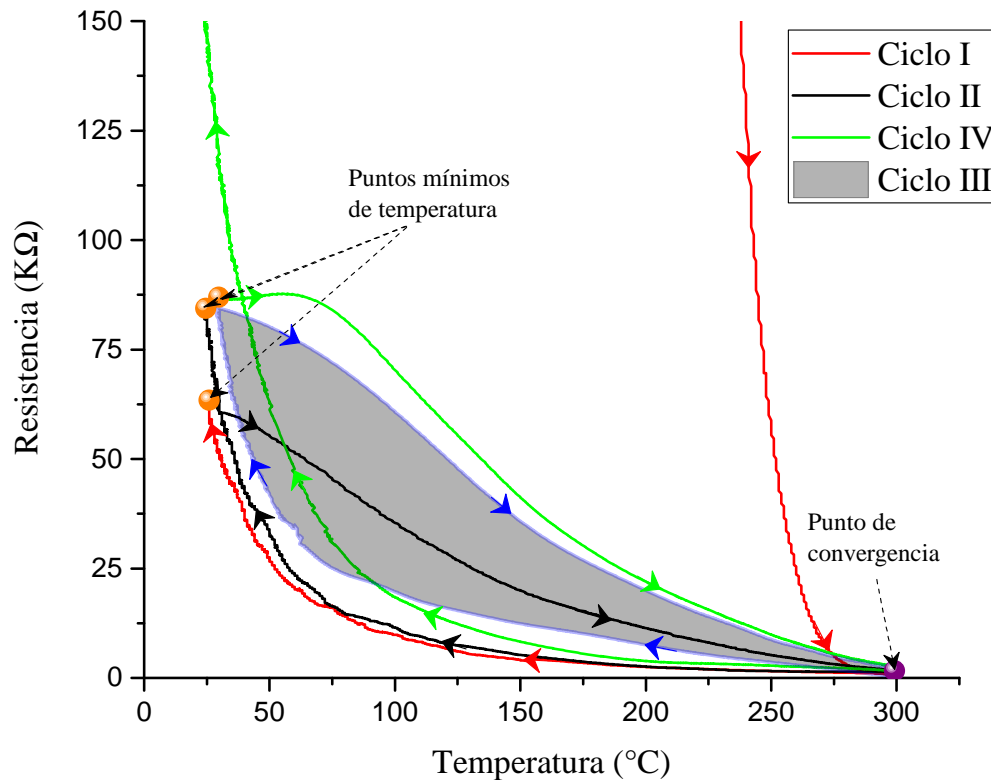


Figura 3.8 Ciclos de histéresis cerrados de la resistencia eléctrica contra temperatura presentado por las piezas de WO_3 . Ciclo I: la pieza empezó desde un valor elevado de resistencia, del orden de los megaohmios a una temperatura ambiente, luego se calentó hasta $300\text{ }^\circ\text{C}$ y obtuvo una valor de resistencia $<10\text{ k}\Omega$ finalmente se deja enfriar; Ciclo II: la pieza tiene el mismo barrido térmico que la anterior. La resistencia permanece entre 100 y $10\text{ k}\Omega$; Ciclo III: el comportamiento es similar al del ciclo II, se puede apreciar el ciclo cerrado que tomó la histéresis; Ciclo IV: es similar al ciclo II y III, con la diferencia de que se dejó enfriar en temperatura ambiente por un período de tiempo más extenso, mostrando que la resistencia incrementó.

Oxígeno Se espera una respuesta eléctrica de las piezas cerámicas de WO_3 frente a la presencia de oxígeno considerando la reactividad de la superficie del WO_3 , y la intercalación iónica o atómica con el oxígeno (ecuaciones 3.1 a 3.3). El gas oxígeno se puede adsorber en la superficie de las nanopartículas generando ciertas especies de oxígeno y/o la aniquilación de vacancias en la superficie del WO_3 . En el caso de los semiconductores tipo n, la resistencia

eléctrica incrementa a causa de la captura de electrones libres de la banda de conducción y por la formación de especies O^- y O_2^- [55].



Para registrar las medidas experimentales del cambio de resistencia eléctrica en las piezas de WO_3 , propiciados por la presencia de oxígeno, se generó un vacío de ~ 0.02 atm en la cámara de gas (Figura 3.6) antes de suministrar pulsos controlados de oxígeno puro a la muestra a ciertas temperaturas. Los ensayos para registrar los cambios de resistencia en las piezas de WO_3 en presencia de oxígeno, se realizaron a las temperaturas de 200, 250, 300 y 330 °C con el objetivo de determinar la temperatura que permitiera el mejor sensado de oxígeno (sensibilidad, estabilidad y tiempo de respuesta).

La Figura 3.9a, 3.9b, 3.9c y 3.9d muestra la respuesta eléctrica cuando se aplican pulsos de oxígeno (UN1072, Airgas-UAP), el cual fue suministrado de forma controlada a través del valor medido directo de la presión en la cámara, entre 0.2 y 1 atm y/o medidas indirectas de concentraciones de pulsos entre 2 a 10 ppm². Para volver a colocar la cámara a 0.2 atm, se aplicaba un vacío con una bomba que favorecía la remoción de oxígeno y, por lo tanto, la generación de vacancias de oxígeno en la muestra, lo que propició un aumento de la cantidad de electrones en la banda de conducción y la reducción en la resistencia eléctrica de la pieza de WO_3 , comportamiento que se observó experimentalmente como lo ilustra la Figura 3.9a, 3.9b, 3.9c y 3.9d. El proceso de sensado de oxígeno por parte de las muestras de WO_3 fue reproducible: respuestas eléctricas similares en la misma concentración y temperatura.

²Con la ley de gases ideales para el oxígeno y la definición de ppm se obtiene la siguiente relación: $[C] = 3848.69 \frac{P}{T}$, donde [C] es ppm, P en atm y T en Kelvin, son las variables dentro de la cámara.

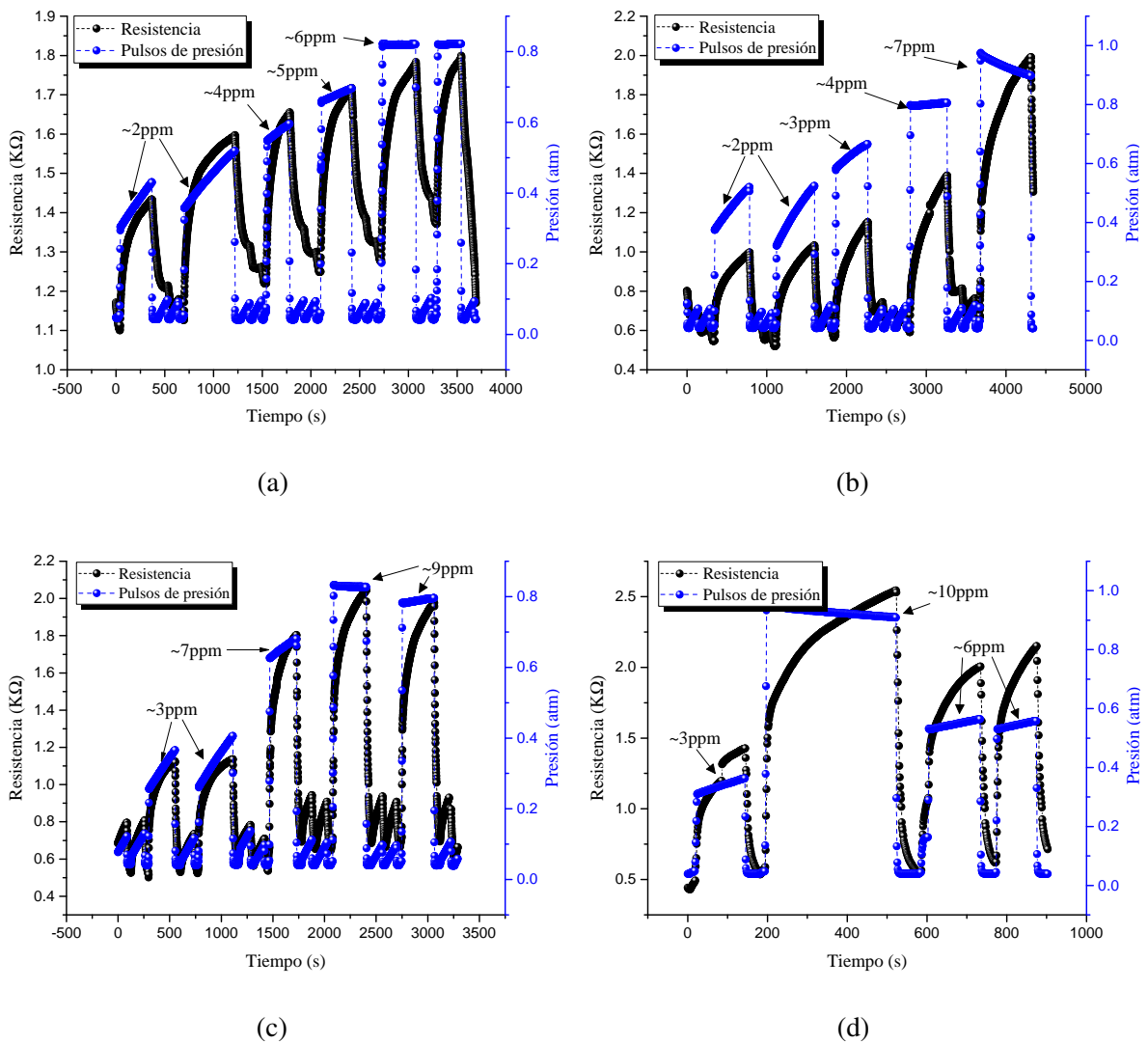


Figura 3.9 Respuestas eléctricas (en color negro) de las piezas de WO_3 y las presiones en la cámara (color azul) contra tiempo, además se muestra una aproximación de las concentración de los pulsos de oxígeno aplicados. Las temperaturas de trabajo fueron: (a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C y (d) 330 °C. Las gráficas tienen un ruido correspondiente a picos pequeños de presión y resistencia por errores instrumentales de la bomba de vacío.

Tabla 3.2 Tiempo de respuesta a concentraciones de oxígeno.

Temperatura (°C)	Concentración (ppm)	Tiempo de respuesta	
		Subida (s)	Bajada (s)
200	2	192	126
	4	138	144
	6	174	156
250	2	234	204
	4	168	216
	7	288	276
300	3	126	48
	7	168	48
	9	186	48
330	3	72	36
	6	84	36
	10	144	48

En la Tabla 3.2 se indican los valores del tiempo de respuesta del WO_3 a la presencia de oxígeno en su entorno, considerando el tiempo que tarda la pieza en adquirir un valor de resistencia aproximadamente constante, durante su incremento y disminución. Los valores de la Tabla 3.2 indican que la respuesta del material es relativamente lenta: un tiempo de 60 - 288 s, durante el aumento de la resistencia, y de 36 - 276 s durante la disminución.

La sensibilidad de la respuesta eléctrica (ΔR) de la pieza del WO_3 mostrada en la Figura 3.10, fue no lineal cuando se incrementó la concentración de oxígeno, y es evidente que el incremento de la temperatura propició una mejor sensibilidad, mayor valor de ΔR , en ella. La no linealidad de la respuesta se podría justificar considerando que la concentración de defectos, principalmente vacancias de oxígeno, fue diferente ya que esta depende de la temperatura [56]. Al incrementar la concentración de O_2 se aniquilarían más vacancias de oxígeno, aumentando la resistencia del material debido a la reducción de electrones de la banda de conducción, proceso que puede producir una saturación y reducción de su capacidad sensora. Observando los cambios de resistencia en la Figura 3.10 para las diferentes concentraciones de oxígeno, se definió que la mejor temperatura de trabajo era la de 330 °C por su mayor sensibilidad de 1.6

$k\Omega$ en concentraciones < 7 ppm de O_2 (mayor cambio de la resistencia eléctrica) y estabilidad (Figura 3.9d).

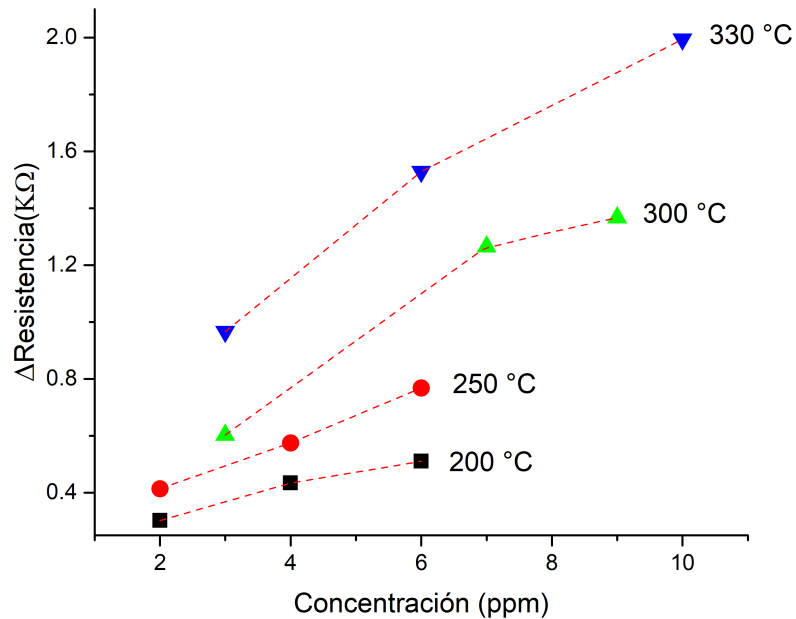


Figura 3.10 Cambio de la Resistencia eléctrica de las piezas de WO_3 a lo largo de isotermas de temperatura en presencia de distintas concentraciones de oxígeno.

En general, la sensibilidad de las piezas de WO_3 ante la presencia de O_2 es buena, permitió apreciar concentraciones < 10 ppm, sin embargo el requerimiento de un vacío inicial en la cámara generaría inconvenientes prácticos, más a nivel industrial.

Acetona Los ensayos de capacidad sensora con acetona se realizaron en una atmósfera de aire previa en la cámara, y se hicieron las medidas variando tres temperaturas de trabajo: 200, 250 y 300 °C. El uso de acetona volatilizada (gas) a partir de la evaporación de acetona líquida depositada en un recipiente a 100 °C³ (Figura 3.6b), provocó problemas para garantizar el control y reproducibilidad de los pulso de acetona, por lo que se decidió aplicar un solo pulso para observar la respuesta eléctrica. Cuando las piezas de WO_3 fueron expuestas a la acetona volatilizada, las especies iónicas de oxígeno presentes en la superficie del WO_3 , principalmente átomos de oxígeno ionizados, reaccionaron con las moléculas reductoras de la

³El punto de ebullición de la acetona es de ~ 56 °C.

acetona generando electrones libres y disminuyendo la resistencia [5] como se muestra en las ecuaciones siguientes:



Las piezas de WO_3 conformadas en este trabajo presentaron una buena respuesta a la presencia de acetona en su atmósfera circundante de oxígeno (Figura 3.11a, 3.11b y 3.11c), comportamiento que se podría justificar si se considera que las reacciones de reducción con la acetona son favorecidas en ambientes donde está presente el oxígeno, dado que la acetona requiere de especies químicas de oxígeno para descomponerse (Ecs. 3.4 a 3.6).

Los resultados indicados en la Figura 3.11a, 3.11a y 3.11a muestran que el material presenta una buena respuesta eléctrica frente a la presencia de acetona: el tiempo de respuesta fue rápido, $< 1s$, y los cambios de la resistencia fueron realmente apreciables, entre 1 y 3 $k\Omega$, si se considera la baja concentración de acetona (< 1 ppm). Con base en estos resultados se puede concluir que las piezas de WO_3 conformadas en este trabajo mostraron una sensible y rápida respuesta eléctrica a la presencia de acetona. Este comportamiento se podría justificar si se considera la alta concentración de defectos que puede existir en el material debido a que la materia prima, utilizada para su conformado eran nanopartículas de WO_3 que, por su naturaleza y pequeño tamaño, deberían presentar alta concentración de defectos. La mejor temperatura para que la pieza de WO_3 sense acetona, dada su mayor sensibilidad asociada a un mayor cambio de resistencia, fue la de 300 °C (ver Figura 3.11c).

Considerando que estas piezas de WO_3 se podrían utilizar para sensar acetona del aliento de los enfermos de diabetes mellitus, se convertirían en un medio de diagnóstico o de control teniendo en cuenta que las concentraciones requeridas para detectar y diagnosticar esta enfermedad son superiores a 1 ppm, requerimiento que, según los resultados (Figura 3.11), lo cumpliría la pieza de WO_3 conformada en este trabajo. Sin embargo, el aliento de una persona puede contener docenas de biomarcadores o compuestos químicos, como el vapor de agua y la halitosis [50], los cuales podrían afectar e interferir en la respuesta de las piezas WO_3 .

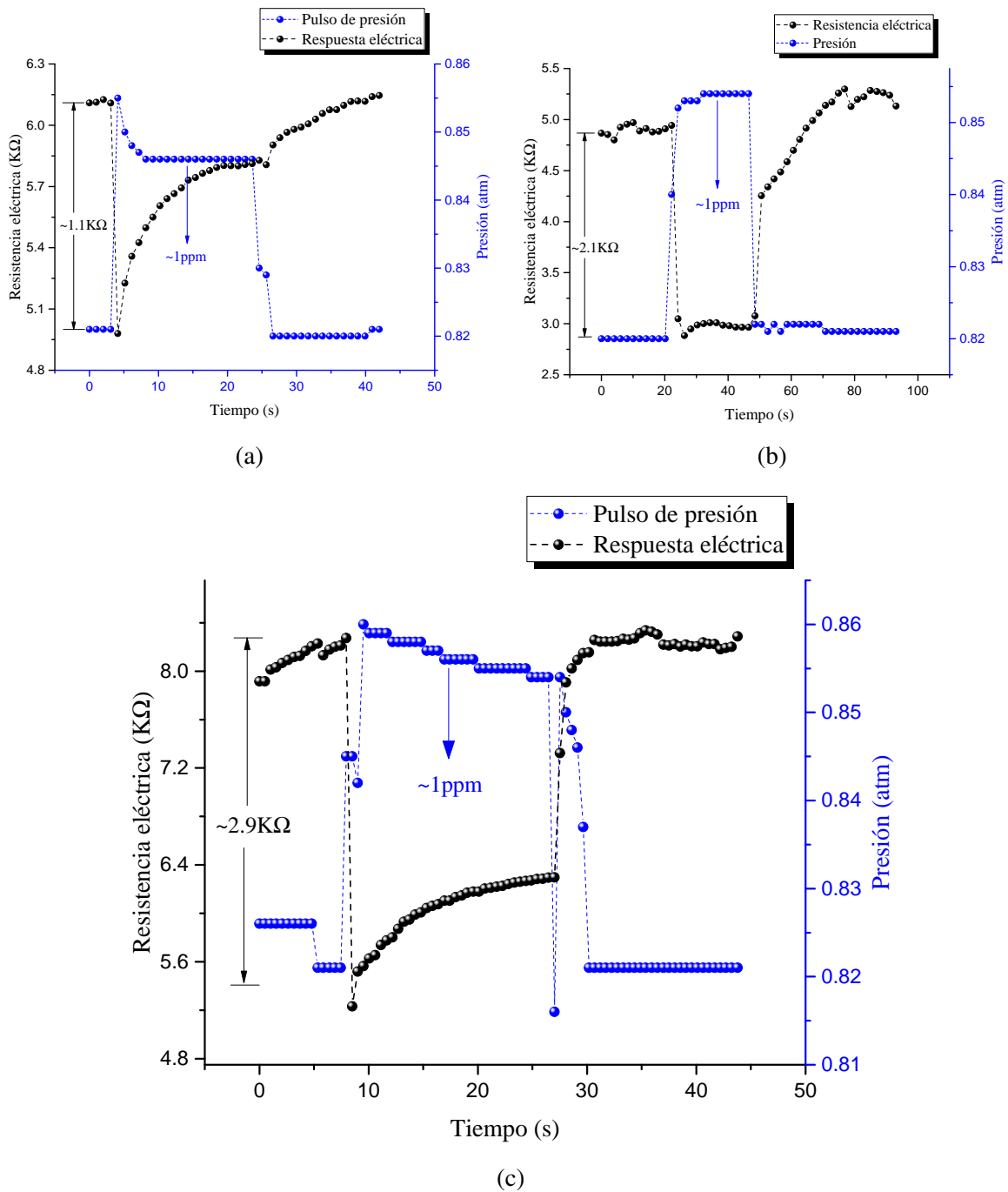


Figura 3.11 Comportamiento de las respuestas de sensado con acetona bajo temperaturas de trabajo de: (a) 200 °C, (b) 250 °C y (c) 300°C.

Esto sugiere que es necesario realizar un estudio más cuidadoso para determinar si el WO_3 realmente es un material activo de potencial interés para el sensado de acetona en los enfermos que padecen diabetes mellitus (para utilizarlo en su diagnóstico y/o control). El trabajo a realizar, a futuro, es garantizar una selectividad alta del material específicamente al vapor de acetona. Una solución planteada es diseñar un arreglo con diferentes clases de semiconductores, entre ellos el WO_3 , ZnO y SnO_2 , y relacionar sus respuestas en un sistema de estadística para predecir el resultado; a este arreglo se le ha dado el nombre de “nariz electrónica” [57].

La sensibilidad y la optimización de la cantidad de material usado en las piezas de WO_3 en el sensado de acetona, se podrían mejorar usando técnicas alternativas de colado como tape casting o screen printing en vez de slip casting, obteniendo películas gruesas más reactivas y pequeñas que las piezas cerámicas.

Con el fin de fabricar un dispositivo como el mostrado en la Figura 1.1a, se realizó un ensayo experimental colocando el sólido de la barbotina en un sustrato de alúmina cilíndrico, con el objetivo de obtener una capa gruesa de WO_3 . El pequeño tamaño del sustrato de 5 mm de largo (Figura 3.12a) generó un problema para la deposición y fijación de los electrodos de cobre sobre el sustrato luego de la adhesión de la capa (Figura 3.12b). Para mejorar la integridad mecánica de la capa se le aplicó un tratamiento térmico de 400 °C durante 2 h (Figura 3.12c). Una vez realizado el tratamiento térmico mejoró sus características mecánicas, sin embargo no lo suficiente para hacer medidas fiables y reproducibles. Los siguientes trabajos acerca de sensores de gas debe concentrarse en hacer esfuerzos en temas relacionadas con los expuestos anteriormente, con el fin de hacer un prototipo industrial y comercial.

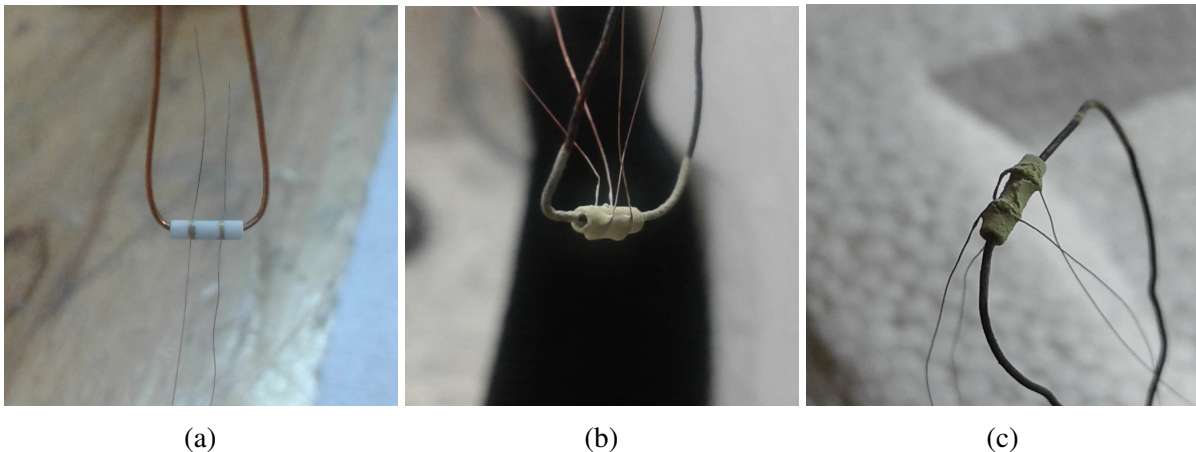


Figura 3.12 Película gruesa de WO_3 sobre sustrato de alúmina: (a) sustrato, (b) película gruesa y (c) película gruesa sinterizada.

3.2 Otra posible aplicación del WO_3 : evaluación como material fotodegradante

Un interés de este trabajo es determinar la capacidad degradante de las nanopartículas de WO_3 sintetizadas sobre moléculas orgánicas utilizadas como tintes. Estos compuestos químicos son ampliamente empleados en procesos industriales que involucran el tratamiento del cuero y los textiles, así como los procesos de impresión, entre otros; la descarga de estas tintas a los afluentes, por parte de estas industrias, ocasiona un gran problema medio ambiental. Afortunadamente, la fotodegradación ha surgido como una técnica efectiva para remover tintas del agua. Para determinar la capacidad fotodegradante de un material generalmente se evaluó su potencialidad en la remoción de ciertas moléculas estándar, como el azul de metileno, la rodamina, o el naranja de metileno. Aunque el WO_3 ha sido usado para descomponer compuestos no colorantes como la acetona, el fenol, el hexeno, entre otros [58], pocos estudios sistemáticos se han realizado para determinar su acción sobre moléculas orgánicas que se utilizan como colorantes. Es por ello que un interés de este trabajo fue el de conocer la capacidad de este óxido nanoparticulado en la remoción de tintas. Para ello, se conformaron soluciones de azul de metileno, con cierta concentración, y se dispersaron nanopartículas de WO_3 . Inicialmente, sin irradiar, se tomaron alícuotas de la suspensión, en diferentes instantes del proceso, y se registro el espectro de absorción UV-Vis de las mismas usando el equipo espectrofotómetro (Spectronic GENESYS 6 (lampara de Xenón), con un barrido desde 550 - 750 nm). Posteriormente, la suspensión formada por azul de metileno y nanopartículas de WO_3 fue irradiada utilizando un reactor montado en el laboratorio para este fin, el cual permite irradiar con longitudes de onda en el ultravioleta (4 lamparas de 9 W, longitud de onda principal 365 nm). También se tomaron alícuotas de la suspensión, durante este proceso de irradiación, y se registraron los espectros UV-Vis correspondientes, empleando el mismo espectrofotómetro.

Las soluciones fueron preparadas con una concentración de azul de metileno de ~ 150 ppm, en agua destilada - desionizada a un pH de ~ 7 , y a estas se le añadió ~ 15 mg de WO_3 sintetizado. La primera etapa del ensayo permitió determinar, en función del tiempo, la remoción de azul de metileno por parte de las nanopartículas de WO_3 , en ausencia de radiación incidente sobre el sistema. Los resultados se indican en la Figura 3.13 mostrando una remoción de azul de metileno: $\sim 15\%$ en 60 min. Por otra parte, la incidencia de radiación (con una energía de ~ 4.4 eV capaz de favorecer la generación de pares electrón-hueco en el WO_3) propició la remoción de azul de metileno de la suspensión hasta un $\sim 10\%$ en ~ 100 min. En resumen, la acción combinada de la presencia de ~ 15 mg de nanopartículas de WO_3 y la irradiación del sistema,

ocasionó una remoción del $\sim 25\%$ de azul de metileno, en 160 min. El resultado de 25% de degradación es bueno a causa de la remoción de ~ 4 mg de azul de metileno en comparación a los 15mg iniciales, sin embargo no es lo suficiente bueno comparado a otros estudios que indican que es posible remover casi la totalidad del azul de metileno bajo condiciones similares a las experimentales de este trabajo [59].

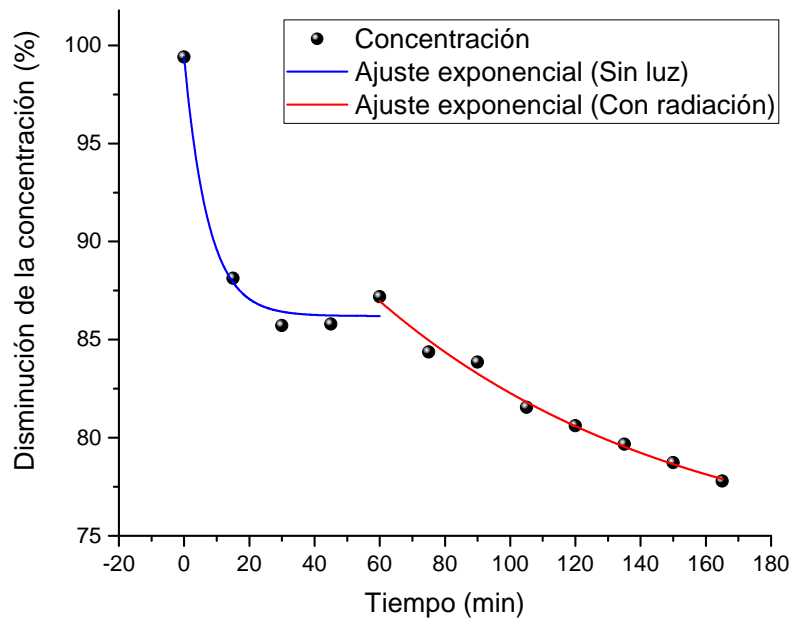


Figura 3.13 Curva de remoción de azul de metileno por acción de las nanopartículas de WO_3 , en función del tiempo, sin y con irradiación del sistema.

3.3 Conclusiones

- Se conformó una pieza cerámica, utilizando los polvos sintetizados de nanopartículas de WO_3 , usando una barbotina estable en agua (con densidad teórica $2.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y sinterizando la pieza en verde, obtenida por slip casting, a 1100°C . La caracterización de esta pieza indicó que presentaba una porosidad del 12%, con granos homogéneos de $\sim 5 \mu\text{m}$ unidos mediante cuellos no completamente desarrollados, favoreciendo una buena distribución de poros y, por lo tanto, una adecuada reactividad.

- La pieza conformada de WO_3 permitió sentir los cambios en su atmósfera circundante, al aumentar la presencia de oxígeno o acetona, mediante cambios medibles de su resistencia eléctrica. La mejor respuesta eléctrica de las piezas para las diferentes concentraciones de acetona u oxígeno, considerando tanto sensibilidad como estabilidad, se obtuvieron para temperaturas cercanas a los 300 °C. Específicamente, el WO_3 sintetizado fue sensible a la presencia de acetona en concentraciones < 1 ppm, con un tiempo de respuestas < 1 s; en el caso del oxígeno fue para concentraciones < 2 ppm con un tiempo de respuesta < 300 s. Bajo ciertas condiciones controladas, las piezas de WO_3 podrían efectivamente diagnosticar y detectar la presencia de acetona de una persona con diabetes *mellitus*. Es necesario seguir investigando más en esta temática dados los resultados prometedores reportados en este trabajo.
- Las nanopartículas de WO_3 removieron el azul de metileno presente en la suspensión en estudio hasta $\sim 15\%$, sin incidencia de radiación sobre el sistema, y del $\sim 10\%$ cuando se irradió con radiación ultravioleta (centrada en ~ 365 nm). Estos resultados indican que las nanopartículas de WO_3 se podrían emplear para remover moléculas orgánicas contaminantes en el agua, que para el caso del azul de metileno podría remover más de un cuarto de su concentración inicial en alrededor de tres horas. Hay que estudiar con mayor cuidado el mecanismo que actúa en la bio-interfase, superficie de las nanopartículas – molécula orgánica con el fin de explicar esta funcionalidad de las nanopartículas.

Bibliografía

- [1] T.Vogt, P.Woodward, and B.Hunter. The High-Temperature Phases of WO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 144:209–215, 1999.
- [2] C. Granqvist. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier, 1995.
- [3] W. Sahle and M. Nygren. Electrical conductivity and high resolution. *Journal of Solid State Chemistry*, 48(2):154–160, 1983.
- [4] C. Lambert, V. Oison, and et al. Ab initio study of oxygen point defects on tungsten trioxide surface. *Surface Science*, 606(1-2):40–45, 2012.
- [5] M. Righettoni, A. Amann, and et al. Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemo-resistive gas sensors. *Materials Today*, 18(3):163–171, 2015.
- [6] W. Li, J. Li, and et al. Photoelectrochemical and physical properties of WO_3 films obtained by the polymeric precursor method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(24):13137–13145, 2010.
- [7] D. Hausen. Process mineralogy applied to exploration, development and exploitation of select Tungsten Ores. *Ore Geology Reviews*, 4(3):201–230, 1989.
- [8] D. Hunyadi, I. Sajó, and et al. Structure and thermal decomposition of ammonium metatungstate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116(1):329–337, 2014.
- [9] M. Ramzan and R Brydson. Characterization of sub-stoichiometric tungsten trioxide (WO_{3-x}) using impedance spectroscopy. *Sensors and Actuators*, 118:322–331, 2005.
- [10] G. Demazeau. Solvothermal processes: Definition, key factors governing the involved chemical reactions and new trends. *Zeitschrift fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*, 65(8):999–1006, 2010.
- [11] Y. Yu, W. Zeng, and et al. Hydrothermal synthesis of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with different nanostructures from 0D to 3D and their gas sensing properties. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 79:127–132, 2016.
- [12] N. Soutanidis, W. Zhou, and et al. Solvothermal Synthesis of Ultrasmall Tungsten Oxide Nanoparticles. *Langmuir*, 2012.

- [13] M. Kakihana. Invited Review "sol-gel" Preparation of High Temperature Superconducting Oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 6(1):7–55, 1996.
- [14] K. Lee. Deposition of WO_3 thin films by the sol-gel method. *Coating*, 302:84–88, 1997.
- [15] L. Tai and P. Lessing. Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. *Journal of Materials Research*, 7(02):502–510, 1992.
- [16] M. Vargas, Y. Franco, and et al. TiO_2 sintetizado por el método de precursor polimerico (Pechini): Estructura de la resina intermedia. *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, 50(5):267–272, 2011.
- [17] J. Christian and M. Whittingham. Structural study of ammonium metatungstate. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(8):1782–1791, 2008.
- [18] A. Milena, H. Avila, and et al. Sintesis de Ceramicos de ZnO Dopados con Praseodimio y Cobalto. *Materials Research*, 6(2):211–217, 2003.
- [19] R. De Levie. Explicit expressions of the general form of the titration curve in terms of concentration: Writing a single closed-form expression for the titration curve for a variety of titrations without using approximations or segmentation. *J. Chem. Educ.*, 70(3):209, 1993.
- [20] J. López, J. Narváez, and et al. Síntesis de ZrO_2 nanométrico utilizando precipitación controlada. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, pages 20–28, 2009.
- [21] V. Petrykin and M. Kakihana. Chemistry and Applications of Polymeric Gel Precursors. In *HANDBOOK of SOL-GEL SCIENCE and TECHNOLOGY*, chapter 4, pages 77–105. Osaka-Japan, 1 edition, 2004.
- [22] Y. Ochoa, M. Ponce, and Rodríguez, J. Comparative study of two wet chemical methods of BaSnO_3 synthesis: Mechanism of formation of mixed oxide. *Powder Technology*, 279:86–95, 2015.
- [23] S. Kanan and C. Tripp. Synthesis, FTIR studies and sensor properties of WO_3 powders. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11(1-2):19–27, 2007.
- [24] M. Daniel, B. Desbat, and et al. Infrared and Raman study of WO_3 tungsten trioxides and $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tungsten trioxide hydrates. *Journal of Solid State Chemistry*, 67(2):235–247, 1987.
- [25] R. Escribano, G. Muñoz, and et al. Crystallization of CO_2 ice and the absence of amorphous CO_2 ice in space. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(32):12899–904, 2013.
- [26] D. Zhou, B. Che, and et al. A nanocrystalline tungsten oxide electrochromic coating with excellent cycling stability prepared via a complexation-assisted sol–gel method. *J. Mater. Chem. C*, 4(34):8041–8051, 2016.

- [27] L. Silva, P. Rosado, and et al. Synthesis and energetics of Na, K, Rb and Cs salts by reaction with 1,2-ethanediol and 1,4-butanediol. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 115, 2017.
- [28] A. Iqbal, Y. Tian, and et al. Carbon dots prepared by solid state method via citric acid and 1,10-phenanthroline for selective and sensing detection of Fe^{2+} and Fe^{3+} . *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 237:408–415, 2016.
- [29] H. Kalhori, M. Ranjbar, and et al. Flower-like nanostructures of WO_3 : Fabrication and characterization of their in-liquid gasochromic effect. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 225:535–543, 2016.
- [30] E. Michaelides. Brownian movement and thermophoresis of nanoparticles in liquids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 81:179–187, 2015.
- [31] A. Murphy. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14):1326–1337, 2007.
- [32] T. Shimizu, T. Teranishi, and et al. Size Evolution of Alkanethiol-Protected Gold Nanoparticles by Heat Treatment in the Solid State. *Chemical Physics Letters*, 107(107):2719–2724, 2003.
- [33] S. Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge (UK), 1998.
- [34] I. Aslam, C. Cao, and et al. Synthesis of three-dimensional WO_3 octahedra: characterization, optical and efficient photocatalytic properties. *RSC Advances*, 4(71):37914–37920, 2014.
- [35] S. Tanisaki. Crystal Structure of Monoclinic Tungsten Trioxide at Room Temperature. *Journal of the Physical Society of Japan*, 15(4):573–581, 1960.
- [36] D. Li, D. Chandra, and et al. Unique and facile solvothermal synthesis of mesoporous WO_3 using a solid precursor and a surfactant template as a photoanode for visible-light-driven water oxidation. *Nanoscale research letters*, 9(1):542, 2014.
- [37] E. Dobrocka, P. Novák, and et al. X-ray diffraction analysis of residual stresses in textured ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 395:16–23, 2017.
- [38] K. Lin, H. Cheng, and et al. Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol–gel method. *Chemical Physics Letters*, 409(4-6):208–211, 2005.
- [39] A. Ashkarran, A. Iraj, and et al. Synthesis and photocatalytic activity of WO_3 nanoparticles prepared by the arc discharge method in deionized water. *Nanotechnology*, 2008.
- [40] W.. Callister and D. Rethwisch. *Materials science*. Wiley, 9e edition, 2004.

- [41] R. Moreno. Colloidal processing of ceramics and composites. *Advances in Applied Ceramics*, 111(5-6):246–253, 2012.
- [42] J. Lewis. Colloidal processing of ceramics and composites. *American Ceramic Society*, 83:2341–2359, 2000.
- [43] C. Aguilar, Y. Ochoa, and et al. Electrical Behavior of SnO₂ Polycrystalline Ceramic Pieces Formed by Slip Casting: Effect of Surrounding Atmosphere (Air and CO). *Journal of Electronic Materials*, 45(1):576–593, 2016.
- [44] R. Castro Benthem and K. Van. *Sintering: Mechanims of Convention Nanodensification and Field Assisted Processes*, volume 35. Springer, Berlin, 1 edition, 2013.
- [45] L. De Jonghe and M. Rahaman. Sintering of Ceramics. *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing and Properties*, 1-2:187–264, 2003.
- [46] C.V. Ramana, S. Utsunomiya, and et al. Structural stability and phase transitions in WO₃ thin films. *The journal of physical chemistry. B*, 110, 2006.
- [47] Suk-Joong L. *Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure*. Number ISBN 978-0-7506-6385-4. in 1. Elsevier, 2005.
- [48] H. Miyazaki, J. Ando, and et al. Effects of a B₂O₃ additive on the sintering properties of WO₃ ceramics. *Materials Research Bulletin*, 64:233–235, 2015.
- [49] R. Jaaniso and O. Tan. *Semiconductor Gas Sensors*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 1 edition, 2013.
- [50] C. Di Natale, R. Paolesse, and et al. Solid-state gas sensors for breath analysis: A review. *Analytica Chimica Acta*, 824:1–7, 2014.
- [51] G. Korotcenkov. *Handbook of Gas Sensor Materials*, volume 1. Springer, 2014.
- [52] M. Fleischer and M. Lehmann. *Solid State Gas Sensors – Industrial Application*, volume 11. Springer, 2006.
- [53] B. Montenegro. *Montaje y puesta a punto de un equipo para determinar la capacidad sensora de gases de un material activo semiconductor*. PhD thesis, Universidad del Cauca, 2015.
- [54] J. Shi, G. Hu, and et al. WO₃ nanocrystals: Synthesis and application in highly sensitive detection of acetone. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 156(2):820–824, 2011.
- [55] N Barsan and U Weimar. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *Journal of Electroceramics*, 7(3):143–167, 2001.
- [56] M. D. McCluskey and E.E. Hiller. CRC, 1 edition, 2012.
- [57] F. Rock, N. Barsan, and et al. Electronic nose: Current status and future trends. *Chemical Reviews*, 108(2):705–725, 2008.

-
- [58] P. Dong, G. Hou, X. Xi, and et al. WO₃-based photocatalysts: morphology control, activity enhancement and multifunctional applications. *RSC Adv.*, 4(3):539–557, 2017.
- [59] Siyu Zhang, Hui Li, and Zhifeng Yang. Controllable synthesis of WO₃ with different crystalline phases and its applications on methylene blue removal from aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 722:555–563, 2017.