



*Instituto de Ciencias  
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores  
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

Título:  
Desarrollo y evaluación teórico-experimental de sensores de CO<sub>2</sub> basados en  
óxidos metálicos semiconductores WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub>.

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de  
Doctor en Dispositivos Semiconductores*

*Presentada por:  
Ricardo Lozano Rosas # 218570588*

*Dirigida por:  
Dra. María Josefina Robles Águila  
Directora*

*Dr. José Alberto Luna López  
Co-Director*

*Dr. Oscar Raymond Herrera  
Co-Director Externo*

*©BUAP, 04 de junio de 2022.  
Todos los derechos reservados.*

*Beca CONACyT #920025*

## **AGRADECIMENTOS**

*Quiero agradecer especialmente a mi asesora, la Dra. Josefina Robles Águila, quien me guio con el ejemplo y me permitió aprender mucho de ella. Estoy seguro de que sin ella mi trabajo no sería el que es. Estoy en deuda.*

*Agradezco al jurado conformado por la Dra. María de la Paz Elizalde González, Dr. Venkata Krishna Karthik Tangirala, Dr. Héctor Juárez Santiesteban, Dr. Rubén Ramos García y el Dr. Javier Martínez Juárez quienes con su amplia experiencia me permitieron construir un mejor trabajo de tesis.*

*Agradezco a mi comité revisor conformado por el Dr. Javier Martínez Juárez, Dr. Karim Monfil Leyva y el Dr. Crisóforo Morales Ruíz, quienes, a lo largo del periodo de revisión, encaminaron mi investigación.*

*Agradezco a mis profesores, Dr. Héctor Juárez Santiesteban, Dr. Javier Martínez Juárez, Dr. Enrique Rosendo Andrés, Dr. Mauricio Pacio Castillo y Dra. Estela Gómez Barojas, quienes mediante cursos me permitieron acceder a los conocimientos necesarios para el desarrollo de mi investigación.*

*Al Dr. Gregorio Hernández Cocolletzi y al Dr. Francisco Sánchez Ochoa por su invaluable apoyo para la realización de los análisis computacionales requeridos para este trabajo.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo brindado para la realización de este proyecto mediante la beca número 920025.*

*A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) por el apoyo brindado mediante el proyecto 100524279-VIEP2021.*

*Agradezco a la Sra. Janina Santamaría Velarde quien siempre me apoyo con trámites del posgrado con su característica personalidad alegre.*

*Agradezco a mi familia, mi madre Araceli Rosas Garduza, mi padre Ricardo Lozano Méndez, y mis hermanas Gloria Lozano Rosas y Arely Cisneros Rosas porque son mi pilar, sobre el que siempre me apoyo y es gracias a ellos que soy quien soy. Los amo.*

*Agradezco a mi segunda familia, María Dolores Cruz Rojas, Daniel Moreno Arellano, Kevin Daniel Moreno Cruz y Erick Moreno Cruz por adoptarme.*

*Pero, sobre todo, agradezco a mi compañera de vida, a la persona que está conmigo en las buenas y en las malas, quien me motiva a ser una mejor versión de mí y a quien le debo mi vida. Gracias Daniela, eres lo mejor que me ha pasado.*

# Índice

Lista de acrónimos .....	6
Lista de tablas .....	7
Lista de figuras .....	8
<b>RESUMEN</b> .....	11
<b>ABSTRACT</b> .....	12
<b>CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN</b> .....	13
1.1 Introducción.....	13
1.2 Justificación.....	16
1.3 Hipótesis.....	18
1.4 Objetivos .....	18
<b>CAPITULO 2: MARCO TEÓRICO</b> .....	20
2.1 Generalidades de sensado .....	20
2.1.1 Sensores MOS .....	22
2.1.2 Recubrimiento de películas mediante la técnica doctor blade.....	23
2.1.3 Temperatura de operación de sensores MOS.....	24
2.2 Generalidades de los óxidos metálicos .....	24
2.2.1 Óxido de tungsteno.....	25
2.2.2 Óxido de zinc .....	25
2.2.3 Óxido de estaño.....	26
2.3 Estudio teórico.....	26
2.3.1 Teoría del funcional de la densidad.....	27
2.3.2 Aproximación de Gradiente Generalizado.....	28
2.4 Caracterizaciones.....	28
2.4.1 Difracción de rayos X.....	28
2.4.2 Espectroscopia Raman.....	31
2.4.3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis .....	32
2.4.4 Microscopía Electrónica de barrido .....	33
2.4.5 Energía de activación .....	34
2.6 Mecanismo de detección de gases .....	35
<b>CAPITULO 3: METODOLOGÍA</b> .....	37
3.1 Reactivos.....	39
3.2 Obtención de óxidos metálicos .....	39
3.2.1 Química húmeda .....	40
3.2.2 Precipitación homogénea .....	40

3.2.3 Óxido de tungsteno.....	41
3.2.4 Óxido de zinc .....	42
3.2.5 Óxido de estaño.....	43
3.3 Fabricación de sensores .....	44
3.3.1 Depósito por goteo .....	44
3.3.2 Depósito por doctor blade.....	44
<b>CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES .....</b>	<b>46</b>
4.1 Sensor WO <sub>3</sub> .....	46
4.1.1 Difracción de rayos X.....	46
4.1.2 Espectroscopía Raman .....	50
4.1.3 Reflectancia difusa UV-Vis .....	51
4.1.4 Microscopía electrónica de barrido.....	53
4.1.5 Mecanismo de crecimiento .....	53
4.1.6 Cálculos teóricos .....	55
4.1.7 Propiedades de detección de CO <sub>2</sub> .....	59
4.1.6 Mecanismo de detección de CO <sub>2</sub> .....	64
4.2 Sensor ZnO .....	66
4.2.1 Difracción de rayos X.....	67
4.2.2 Espectroscopia Raman.....	69
4.2.3 Espectroscopía UV-Vis.....	70
4.2.4 Microscopía electrónica de barrido.....	71
4.2.5 Mecanismo de crecimiento .....	72
4.2.6 Propiedades de detección de CO <sub>2</sub> .....	74
4.2.7 Mecanismo de detección de CO <sub>2</sub> .....	79
4.3 Sensor SnO <sub>2</sub> .....	80
4.3.1 Difracción de rayos X.....	81
4.3.2 Espectroscopía Raman .....	82
4.3.3 Microscopía electrónica de barrido.....	82
4.3.4 Mecanismo de crecimiento de SnO <sub>2</sub> .....	83
4.3.5 Propiedades de detección de CO <sub>2</sub> .....	84
4.3.6 Mecanismo de detección de CO <sub>2</sub> .....	88
4.4 Comparación de todos los sensores .....	89
4.4.1 Características dinámicas.....	89
4.4.2 Respuesta de sensado .....	90
4.4.3 Sensibilidad .....	92
4.4.4 Tiempos de respuesta y recuperación.....	92

4.4.5 Selectividad .....	94
<b>CONCLUSIONES</b> .....	96
Conclusiones generales .....	96
Conclusiones particulares .....	96
Trabajo a futuro .....	97
APENDICE .....	98
ANEXO A .....	98
ANEXO B .....	99
ANEXO C .....	101
ANEXO D .....	104
REFERENCIAS .....	106

## Lista de acrónimos

MOS: Metal oxide semiconductor; óxido metálico semiconductor.

VPT: Vapor phase transport; transporte en fase de vapor.

CVD: Chemical vapor deposition; depósito por descomposición química de vapores.

CTR: Carbothermic reduction; reducción carbotérmica.

RTGG: Reactive templated grain growth; crecimiento de grano mediante semillas reactivas.

PAD: Polymer assisted deposition; depósito asistido por polímeros.

ECD: Electrochemistry deposition; depósito electroquímico.

DEP: Dielectrophoresis; dielectroforesis.

VRs: Ventilation rates; tasas de ventilación.

SARS-CoV-2: Severe acute respiratory syndrome coronavirus 2; coronavirus de tipo 2 causante del síndrome respiratorio agudo severo.

DFT: Density functional theory; teoría del funcional de la densidad.

GGA: Generalized gradient approximation; aproximación de gradiente generalizado.

DZP: Double zeta polarization; doble polarizado estándar.

LDA: Local density approximations; aproximación de la densidad local.

PBE: Perdew-Burke-Ernzerhof.

XRD: X-Ray diffraction; difracción de rayos X.

UV-Vis: Ultravioleta visible.

SEM: Scanning electron microscopy; microscopía electrónica de barrido.

ICDD: International centre for diffraction data.

PDF: Powder diffraction file; archivo de difracción de polvos.

FWHM: Full width half maximum; ancho de un pico de difracción a la mitad de la altura.

DRS: Diffuse reflectance spectrum; espectro de reflectancia difusa.

DOS: Density of states; densidad de estados.

VDW: Van Der Waals.

VOC: Volatile organic compounds; compuestos orgánicos volátiles.

COD: Crystallography open database; base de datos abierta de cristalografía.

HMTA: Hexametilentetramina.

ACG: Aqueous Chemical Growth; Crecimiento químico acuoso.

SPT: Screen printing technique; Técnica serigráfica.

BSE: Backscattered electrons; electrones retrodispersados.

SE: Secondary electrons; electrones secundarios.

## Lista de tablas

- 2.1** Investigaciones reportadas sobre el desarrollo de sensores basados en óxidos metálicos prístinos para la detección de CO<sub>2</sub>.
- 3.1** Reactivos utilizados en el proceso experimental.
- 4.1** Parámetros de red (a, b, c, β), volumen de celda (V), Valor R de Rietveld de perfil pesado (R<sub>wp</sub>), tamaño promedio de cristalito calculado mediante la ecuación de Scherrer básica (L) y modificada (L<sup>m</sup>) de muestras de polvo de WO<sub>3</sub>.
- 4.2** Valores de la microdeformación (ε) y densidad de dislocaciones (δ) extraídos del análisis de difracción de rayos X de las muestras de polvo de WO<sub>3</sub>.
- 4.3** Valores del ancho del pico de difracción a la mitad de la altura (FWHM) de los modos de vibración con mayor intensidad en el espectro Raman.
- 4.4** Cálculo de energía de activación de sensores WO<sub>3</sub>.
- 4.5** Parámetros de red (a, b, c), volumen de celda (V), Valor R de Rietveld de perfil pesado (R<sub>wp</sub>), tamaño promedio de cristalito calculado mediante la ecuación de Scherrer básica (L) y modificada (L<sup>m</sup>) de muestras de polvo de ZnO.
- 4.6** Valores de la microdeformación (ε) y la densidad de dislocaciones (δ) extraídas del análisis de difracción de rayos X de las muestras de polvo de ZnO.
- 4.7.** Modos de vibración característicos de la fase hexagonal del ZnO entre 300 y 700 cm<sup>-1</sup>.
- 4.8** Cálculo de la energía de activación de sensores de ZnO.
- 4.9** Parámetros de red (a, b, c), volumen de celda (V), Valor R de Rietveld de perfil pesado (R<sub>wp</sub>), tamaño promedio de cristalito calculado mediante la ecuación de Scherrer básica (L) y modificada (L<sup>m</sup>) de la muestra de polvos de SnO<sub>2</sub>.
- 4.10** Cálculo de la energía de activación del sensor SnO<sub>2</sub>.
- 4.11** Relación entre tamaño de cristalito y sensibilidad de sensores basados en WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub>.
- B1.** Comparación de las intensidades relativas de picos de XRD de muestras WO<sub>3</sub>
- B2.** Comparación de las intensidades relativas de picos de XRD de muestras ZnO
- D1.** Disminución del porcentaje en peso en relación con la temperatura en los polvos de WO<sub>3</sub>.

## Lista de figuras

Fig. 1.1 Gráficos estadísticos sobre documentos relacionados a la investigación de sensores de gas extraídos de la base de datos Scopus: (a) Documentos por año de 1962 a 2021 con la búsqueda “gas sensors”; (b) Documentos por país desde el año 2000 hasta la actualidad con la búsqueda “MOS gas sensors”; (c) Documentos por año de 2000 hasta la actualidad con las búsquedas “WO<sub>3</sub> gas sensor”, “ZnO gas sensor” y “SnO<sub>2</sub> gas sensor”.

Fig. 2.1 Esquema general de un sensor basado en óxidos metálicos semiconductores.

Fig. 2.2 Esquema general de dispersión Raman

Fig. 2.3 Esquema general de la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa en geometría 0°/d. Gráfico extraído de referencia [B].

Fig. 2.4 Esquema general de las señales generadas por la interacción haz de electrones-muestra en el microscopio electrónico de barrido. Gráfico extraído de referencia [115].

Fig. 2.5 Gráfica  $\ln(k)$  en relación a  $1/T$  con una pendiente de  $-E_a/R$  y una intersección con el eje y de  $\ln(A)$ .

Fig. 3.1 Diagrama esquemático del sistema de prueba de detección de gases casero.

Fig. 3.2. Etapas de la metodología empleada en el estudio de la tesis.

Fig. 3.3 Esquema general del método Doctor Blade para el depósito de películas ZnO.

Fig. 4.1 Patrones XRD de polvos de WO<sub>3</sub> comparados con la ficha PDF-4+2020 #04-006-7123.

Fig. 4.2 Patrones XRD de polvos de WO<sub>3</sub> que presentan desplazamiento de los picos.

Fig. 4.3 Espectros Raman de las muestras de polvo de WO<sub>3</sub>. Las figuras insertadas revelan los desplazamientos de los modos fonónicos 273 y 808 cm<sup>-1</sup>.

Fig. 4.4 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de polvos de WO<sub>3</sub>.

Fig. 4.5 Determinación de la banda prohibida de (a) WO<sub>3</sub>\_A, (b) WO<sub>3</sub>\_B, (c) WO<sub>3</sub>\_C y (d) curvas de absorción Kubelka-Munk.

Fig. 4.6. Micrografía SEM de películas de WO<sub>3</sub>: (a) WO<sub>3</sub>\_A, (b) WO<sub>3</sub>\_B y (c) WO<sub>3</sub>\_C.

Fig. 4.7 Mecanismo de crecimiento de nanopartículas WO<sub>3</sub>\_A y WO<sub>3</sub>\_B.

Fig. 4.8 Mecanismo de crecimiento de nanopartículas WO<sub>3</sub>\_C.

Fig. 4.9 Panel izquierdo: Estructura de bandas electrónicas del WO<sub>3</sub> a granel que ilustra la transición indirecta (flecha naranja) desde las bandas de valencia entre Y2 y  $\Gamma$  y las bandas de conducción en  $\Gamma$ . El recuadro muestra una vista a escala de la celda unitaria con los átomos de O y W en color rojo y plateado, respectivamente. Panel derecho: densidad de estados total y resuelta por átomos. El nivel de Fermi está fijado en 0 eV.



Fig. 4.10 Vista superior de la superficie optimizada de  $\text{WO}_3$  (002) con varias terminaciones de oxígeno. La cobertura de oxígeno varía en las superficies inferior y superior para mantener la simetría. Las líneas discontinuas encierran la celda unitaria. La energía superficial calculada y el momento magnético total se muestran debajo de cada modelo.

Fig. 4.11 (a) Vista superior y (c) lateral del modelo c con moléculas de  $\text{CO}_2$  adsorbidas, mientras que (b) vista superior y (d) lateral del modelo (e). Las líneas discontinuas encierran la celda unitaria. Los átomos de W, O y C están en color plateado, rojo y marrón, respectivamente.

Fig. 4.12 Dependencia de la conductancia eléctrica a la temperatura en sensores  $\text{WO}_3$ .

Fig. 4.13 Características dinámicas de las películas  $\text{WO}_3\_A$ ,  $\text{WO}_3\_B$  y  $\text{WO}_3\_C$ .

Fig. 4.14 Respuesta de detección de todos los sensores de gas  $\text{WO}_3$  obtenidos para diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$ .

Fig. 4.15 Tiempos de respuesta y recuperación de los sensores: (a)  $\text{WO}_3\_A$ , (b)  $\text{WO}_3\_B$  y (c)  $\text{WO}_3\_C$ .

Fig. 4.16 (a) Repetibilidad y (b) Selectividad de los sensores de  $\text{WO}_3$ .

Fig. 4.17 Mecanismo de detección de gas  $\text{CO}_2$  de los sensores  $\text{WO}_3\_A$ ,  $\text{WO}_3\_B$  y  $\text{WO}_3\_C$ .

Fig. 4.18 Patrones XRD de polvos de  $\text{ZnO}$  comparados con la ficha PDF-4+2020 #04-009-7657.

Fig. 4.19 Patrones XRD de polvos de  $\text{ZnO}$ . Picos característicos en el intervalo  $31-38^\circ$ .

Fig. 4.20 Espectros Raman de muestras de polvo de  $\text{ZnO}$ .

Fig. 4.21 Transmitancia de películas de  $\text{ZnO}$ .

Fig. 4.22. Gráfico de  $T_{auc}$  del análisis UV-Vis para los cálculos de la banda prohibida de películas de  $\text{ZnO}$  para  $n=2$ .

Fig. 4.23. Micrografías de (a)  $\text{ZnO}$  obtenido mediante sol gel y (b)  $\text{ZnO}$  obtenido usando el método de precipitación húmeda.

Fig. 4.24. Mecanismo de crecimiento de nanopartículas de  $\text{ZnO\_A}$ .

Fig. 4.25. Mecanismo de crecimiento de nanopartículas de  $\text{ZnO\_B}$ .

Fig. 4.26 Dependencia de la conductancia eléctrica a la temperatura en sensores  $\text{ZnO}$ .

Fig. 4.27 Características dinámicas de películas  $\text{ZnO}$ .

Fig. 4.28 Respuesta de detección de sensores de  $\text{ZnO}$  frente a diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$ .

Fig. 4.29 Tiempos de respuesta y recuperación de los sensores (a)  $\text{ZnO\_A}$  y (b)  $\text{ZnO\_B}$ .

Fig. 4.30 Repetibilidad y (b) Selectividad de sensores  $\text{ZnO}$ .

Fig. 4.31 Mecanismo de detección de gas  $\text{CO}_2$  de los sensores  $\text{ZnO\_A}$  y  $\text{ZnO\_B}$ .

Fig. 4.32 Patrón XRD de polvos de SnO<sub>2</sub> comparado con la ficha #00-500-0224 de la Crystallography Open Database (COD).

Fig. 4.33 Espectro Raman de la muestra de polvo de SnO<sub>2</sub>.

Fig. 4.34 Micrografía SEM de polvos de SnO<sub>2</sub>.

Fig. 4.35 Mecanismo de crecimiento de nanopartículas SnO<sub>2</sub>.

Fig. 4.36 Dependencia de la conductancia eléctrica a la temperatura en sensores SnO<sub>2</sub>.

Fig. 4.37. Características dinámicas del sensor SnO<sub>2</sub>.

Fig. 4.38 Respuesta de sensado del sensor SnO<sub>2</sub>.

Fig. 4.39 Tiempo de respuesta y recuperación del sensor SnO<sub>2</sub>.

Fig. 4.40 (a) Repetibilidad y (b) Selectividad del sensor SnO<sub>2</sub>.

Fig. 4.41 Características dinámicas de los sensores WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub> en la detección de diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>.

Fig. 4.42. Respuesta de sensado de los sensores WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub>.

Fig. 4.43 Tiempos de respuesta y recuperación de los sensores WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub>: (a) 5 ppm de concentración de CO<sub>2</sub>, (b) 500 ppm de concentración de CO<sub>2</sub>.

Fig. 4.44 Selectividad de los sensores WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub> para CO<sub>2</sub>, etanol y acetona como gases/vapores objetivo.

Fig. C1. Diagramas lineales de la ecuación de Scherrer modificada e interceptos obtenidos para las muestras (a) WO<sub>3</sub>\_A, (b) WO<sub>3</sub>\_B, y (c) WO<sub>3</sub>\_C.

Fig. C2. Diagramas lineales de la ecuación de Scherrer modificada e interceptos obtenidos para las muestras (a) ZnO\_A, y (b) ZnO\_B.

Fig. C3. Diagrama lineal de la ecuación de Scherrer modificada e intercepto obtenido para la muestra SnO<sub>2</sub>.

Fig. D1. Termograma DSC/TGA de polvos de WO<sub>3</sub> en un intervalo de 30 a 1000 °C.

## RESUMEN

El cambio climático y la pandemia de COVID-19 representan dos de los más grandes retos que ha enfrentado la humanidad. La suma de esfuerzos de todos los actores de la sociedad se hace cada vez más crucial y necesaria. Uno de estos actores es la ciencia, que tiene un rol de suma importancia como facilitador de soluciones prácticas, eficientes y que además deben responder a una llamada imperiosa a causa de la urgencia que vivimos. La detección y monitorización del CO<sub>2</sub> se presenta como una estrategia clave para mitigar los efectos de estos retos mencionados. Los semiconductores de óxidos metálicos, dentro de los que destacan el WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub>, son materiales prometedores con la posibilidad de uso como sensores de gas debido a sus evidentes propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas, que hacen de estos tres compuestos los más utilizados en aplicaciones de detección de gases. En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub> mediante las técnicas de química húmeda y precipitación homogénea acopladas a radiación ultrasónica. Los análisis de XRD revelaron las estructuras cristalinas características de cada óxido, así como una relación entre los parámetros estructurales (parámetros de red, tamaño de cristalito, densidad de dislocaciones y microdeformación) y las singularidades de los procesos de cada método de síntesis. Las espectroscopías Raman confirmaron los aspectos estructurales de la difracción de rayos X y sugirieron las diferencias en la generación de defectos intrínsecos de cada material. Los estudios de SEM mostraron cambios en la morfología cada muestra, su relación con las propiedades asociadas a la detección de gases y su papel en el mecanismo de crecimiento. Se realizaron pruebas de detección de CO<sub>2</sub>, de tal forma que se obtuvieron respuestas de detección que van desde 52.9 hasta 94.4 %, sensibilidades desde 0.08 MΩ/s. hasta 1.2 MΩ/s y tiempos de respuesta y recuperación que van desde 28/11 hasta 102/93 segundos respectivamente, para una concentración de 500 ppm de CO<sub>2</sub>. También fueron evaluadas concentraciones como 5, 10, 50, 100 y 200 ppm. Además, se realizaron evaluaciones de selectividad para todas las muestras con etanol y acetona. Comparando las caracterizaciones y rendimiento como sensores de todas las muestras, fue posible proponer mecanismos de detección de CO<sub>2</sub> y se demostró la capacidad que tienen estos tres óxidos como sensores de gas.

## ABSTRACT

Climate change and the COVID-19 pandemic represent two of the biggest challenges humanity has ever faced. The combined efforts of all social actors are becoming increasingly crucial and necessary. One of these actors is science, which has an extremely important role as a facilitator of practical and efficient solutions that must also respond to an imperative call because of the urgency in which we are living. CO<sub>2</sub> detection and monitoring are presented as a key strategy to mitigate the effects of these challenges. Metal oxide semiconductors, among which WO<sub>3</sub>, ZnO and SnO<sub>2</sub> stand out, are promising materials with the possibility of use as gas sensors due to their evident structural, morphological, optical and electrical properties, which make these three compounds the most widely used in gas sensing applications. In this work, WO<sub>3</sub>, ZnO and SnO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized using wet chemistry and homogeneous precipitation techniques coupled to ultrasonic radiation. XRD analyses revealed the characteristic crystal structures of each oxide, as well as a relationship between structural parameters (lattice parameters, crystallite size, dislocation density and microstrain) and process singularities of each synthesis method. Raman spectroscopies confirmed the structural aspects of X-ray diffraction and suggested the differences in intrinsic defect generation of each material. SEM studies showed changes in the morphology of each sample, their relationship to properties associated with gas detection and their role in the growth mechanism. CO<sub>2</sub> detection tests were performed such that detection responses ranging from 52.9 to 94.4 %, sensitivities from 0.08 MΩ/s. to 1.2 MΩ/s and response and recovery times ranging from 28/11 to 102/93 seconds respectively were obtained for a 500 ppm concentration of CO<sub>2</sub>. Concentrations such as 5, 10, 50, 50, 100 and 200 ppm were also evaluated. In addition, selectivity evaluations were performed for all samples with ethanol and acetone. By comparing the characterizations and sensing performance of all samples, it was possible to propose CO<sub>2</sub> detection mechanisms and the ability of these three oxides as gas sensors was demonstrated.

# CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

## 1.1 Introducción

La inhalación de diferentes gases tóxicos emitidos por los automóviles, refinerías de petróleo, laboratorios y otras industrias textiles y metalúrgicas tiene un gran impacto en la salud humana [1]. Además, las emisiones de gases tóxicos aumentan la contaminación ambiental de manera alarmante a nivel mundial. Actualmente, se han reportado los efectos del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en el medio ambiente y la salud humana como consecuencia del aumento de la producción mundial de energía en las últimas décadas y del crecimiento de la población mundial en el último siglo [2-4]. En contraste, la detección de  $\text{CO}_2$  en la exhalación humana es útil como biomarcador de diferentes enfermedades y dolencias a nivel pulmonar y cardiaco. El perfil de exhalación de los gases respiratorios puede proporcionar información sobre la dinámica de intercambio de gases del  $\text{CO}_2$  en los pulmones. La detección de  $\text{CO}_2$  mediante biomarcadores contribuye al diagnóstico del cáncer de pulmón, las enfermedades pulmonares inflamatorias, la disfunción hepática o renal y la diabetes [5,6]. Hoy en día, los dispositivos de detección de  $\text{CO}_2$ , tanto en la exhalación humana como en el medio ambiente son esenciales para diseñar estrategias que permitan ofrecer soluciones a graves problemas de nuestra sociedad.

Se han realizado numerosas investigaciones en relación con dispositivos detectores de  $\text{CO}_2$  basados en materiales puros: nanotubos de carbono [7], óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) [8], oxiclورو de lantano ( $\text{LaOCl}$ ) [9], grafeno [10], hidroxiapatita (HAp) [11], aluminato de cobalto ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) [12], ferrita de lantano ( $\text{LaFeO}_3$ ) [13], óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) [14,15], óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) [16,17], óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) [18] y óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) [19]; dopados: óxido de cadmio dopado con estaño [20] óxido de estaño dopado con óxido de lantano [21], óxido de zinc dopado con calcio/aluminio [22]; compositos: óxido de cobre y ferrita de cobre ( $\text{CuO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) [23], óxido de estaño y óxido de grafeno reducido ( $\text{SnO}_2/\text{rGO}$ ) [24], óxido de titanio y polianilina ( $\text{TiO}_2/\text{polyaniline}$ ) [25], óxido de níquel y nanotubos de carbono ( $\text{NiO}/\text{CNT}$ ) [26], titanato de bario y óxido de cobre ( $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$ ) [27].  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  son los óxidos metálicos semiconductores (MOS, por sus siglas en inglés) con mayor interés en el campo de los sensores debido a su facilidad de síntesis, su costo relativamente bajo, su adecuada banda prohibida y la abundancia de vacancias de oxígeno intrínsecas [28-30]. Además, es

posible afirmar que individualmente el SnO<sub>2</sub> es el más ampliamente utilizado, el WO<sub>3</sub>, el segundo más empleado y el ZnO, el más elegido cuando se requiere detección en tiempo real de gases explosivos y tóxicos [31,32].

Se han realizado esfuerzos para mejorar la respuesta del sensor, los tiempos de respuesta/recuperación, la selectividad, la repetibilidad y la estabilidad de los sensores de este tipo de semiconductores. También es indispensable comprender los cambios en la resistencia superficial, la banda prohibida, la textura, el tamaño de las partículas y la cristalinidad a través de las propiedades eléctricas, estructurales y morfológicas. Se han establecido mecanismos de sensado de gases y el modelo más ampliamente aceptado es el de adsorción y desorción de oxígeno que permite detectar un gas debido al cambio en la resistencia eléctrica causado por la interacción del gas objetivo y el oxígeno adsorbido; sin embargo, la literatura induce la necesidad de realización de estudios más profundos [33,34]. El mecanismo de detección de los dispositivos MOS, en general, se produce en dos etapas: la quimisorción del oxígeno atmosférico en las vacancias de oxígeno de la superficie del óxido metálico, y la reacción de los gases. Una alta superficie específica y la presencia de un gran número de vacancias de oxígeno son características que debe presentar la superficie de un óxido metálico para obtener mayores sensibilidades [35].

Se han reportado varios métodos de síntesis física y química para obtener nanoestructuras de óxidos metálicos con una alta área superficial, adecuada para la detección de gases como O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles (VOC) [36]. Entre los principales métodos de síntesis se encuentran: sol-gel, electrospinning, hidrotérmico, oxidación térmica, evaporación térmica, el transporte de fase de vapor (VPT, por sus siglas en inglés *Vapour Phase Transport*), depósito por descomposición química de vapor (CVD, *Chemical vapor deposition*), reducción carbotérmica (CTR, *Carbothermal reduction*), crecimiento de grano por semillas reactivas (RTGG, *Reactive Templated Grain Growth*), enfriamiento por fusión, sonda ultrasónica, depósito asistido por polímeros (PAD, *Polymer Assisted Deposition*), depósito electroquímico (ECD, *Electrochemical Deposition*), sputtering, microemulsión, dielectroforesis (DEP, *Dielectrophoresis*), etc. [34, 37-39]. Por otro lado, el método de química húmeda es ampliamente reconocido para la síntesis de materiales inorgánicos. El procedimiento generalmente aceptado incluye una primera fase en la que se produce la solvatación e hidrólisis de una solución precursora, se forma una suspensión de partículas coloidales y la solución resultante se denomina sol. A continuación, tiene lugar una segunda fase en la que estas

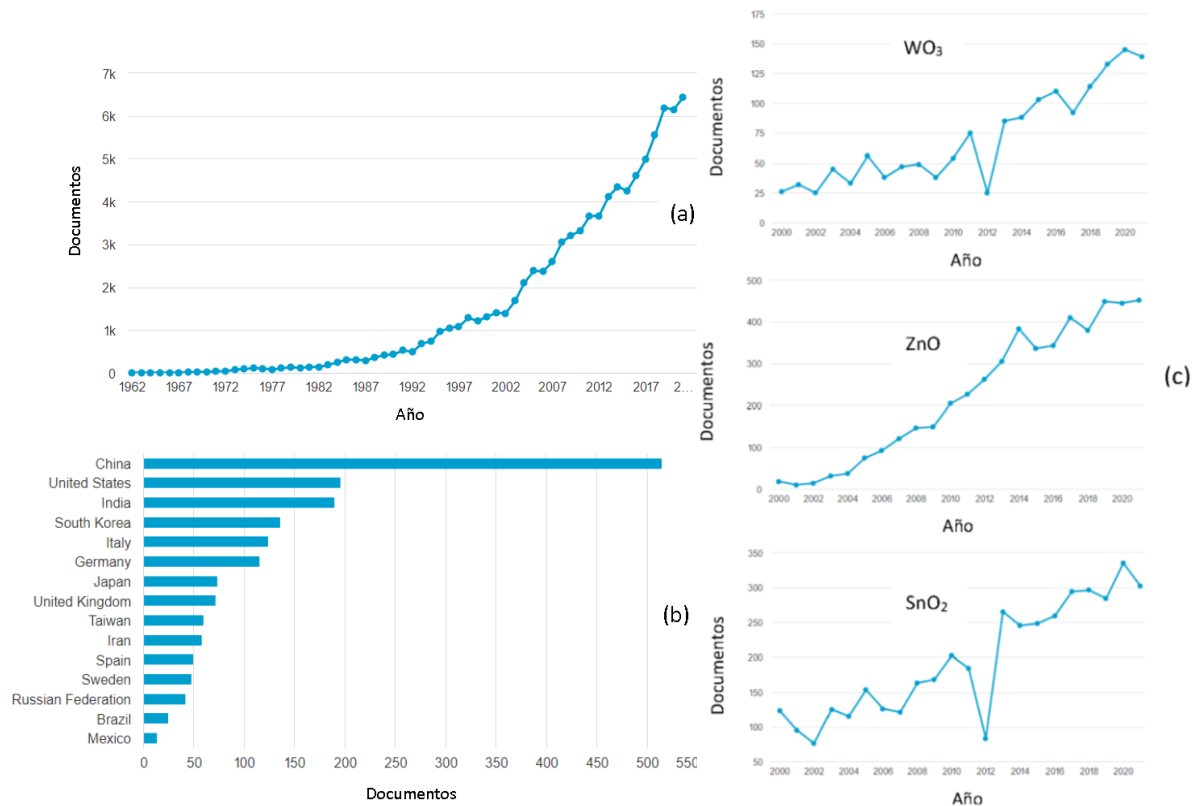
partículas forman agregados debido a la policondensación y se produce un gel. Por último, se llevan a cabo procesos de agitación, lavado, envejecimiento, secado y calentamiento en condiciones específicas para obtener un material con las características deseadas. Este método ofrece la posibilidad de controlar parámetros como la textura, la morfología y la composición química mediante un procedimiento rentable, convirtiéndose en uno de los métodos más empleados para sintetizar nanoestructuras MOS [40-41]. Por otro lado, el método de precipitación homogénea ofrece una precipitación dependiente del pH de la solución y se consigue mediante la descomposición térmica de la urea lo que mejora el control en la forma y el tamaño de las partículas precipitadas [42].

A pesar de los beneficios mencionados al utilizar los métodos de química húmeda y precipitación homogénea, se presentan ciertas dificultades asociadas al control del tamaño de partícula y de la morfología que se resuelven con la asistencia de radiación ultrasónica. Estudios recientes muestran que el uso de la sonoquímica genera condiciones extremas, como alta temperatura y presión, que producen un colapso implosivo de las burbujas debido a la cavitación que puede crear un centro de nucleación favoreciendo el crecimiento de materiales nanocristalinos homogéneos [43].

En este trabajo se sintetizaron polvos de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  para estudiar el efecto de utilizar diferentes precursores, métodos de síntesis, asistencia de radiación ultrasónica y comparar los resultados de detección de  $\text{CO}_2$  para proponer mecanismos de sensado particulares. Estos materiales fueron caracterizados mediante técnicas estructurales, ópticas y morfológicas. Además, se realizaron cálculos teóricos de  $\text{WO}_3$  para estudiar los parámetros estructurales y establecer la correlación de los datos experimentales y teóricos. Se evaluó el desempeño de los sensores basados en  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  en la detección de  $\text{CO}_2$  en concentraciones que van de 5 hasta 500 ppm mediante características dinámicas, respuesta de sensado, tiempos de respuesta y recuperación, repetibilidad y selectividad.

La figura 1.1 muestra datos sobre documentos asociados a la investigación de sensores de gas. En la figura 1.1 (a) muestra la evolución en la investigación sobre sensores de gas desde el año 1962, año en el que se construyó el primer sensor de gas basado en un dispositivo semiconductor [62]. La figura. 1.1 (b) indica la tendencia de publicaciones científicas relacionadas a sensores de gas basados en óxidos metálicos semiconductores por país en las últimas dos décadas. Los datos individuales de sensores basados en  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  se

aprecian en la figura 1.1 (c) donde se confirma también un aumento en la investigación de óxidos semiconductores. Es evidente que existe una tendencia al alza en investigación relacionada a dispositivos semiconductores con aplicaciones en la detección de gases, sin embargo, los esfuerzos realizados en nuestro país son limitados en comparación con otros países.



**Fig. 1.1** Gráficos estadísticos sobre documentos relacionados a la investigación de sensores de gas extraídos de la base de datos Scopus: (a) Documentos por año de 1962 a 2021 con la búsqueda “gas sensors”; (b) Documentos por país desde el año 2000 hasta la actualidad con la búsqueda “MOS gas sensors”; (c) Documentos por año de 2000 hasta la actualidad con las búsquedas “ $WO_3$  gas sensor”, “ $ZnO$  gas sensor” y “ $SnO_2$  gas sensor”.

## 1.2 Justificación

Actualmente los sensores de gas conforman la parte medular en los sistemas de vigilancia y control inteligente que detectan y cuantifican de forma rápida y fiable gases como el  $CO_2$  dentro del intervalo de valores estándar, tanto con propósitos medioambientales como el enfoque en la salud humana. A pesar de que los óxidos metálicos son los materiales más usados como sensores de gas, comercialmente aún suelen usarse en su forma de bulto. En la actualidad se



hace necesario el desarrollo de dispositivos más pequeños, integrados, de alto desempeño y fiables, por lo que los retos particulares con relación a cada óxido metálico representan nuevas áreas de investigación [44]. El  $\text{WO}_3$  a pesar de poseer alta selectividad, permitir detección de muy bajas concentraciones en comparación con el resto de los óxidos metálicos y ser el segundo material más usado en sensores de gas, no es posible encontrar suficiente investigación relacionada a la detección de  $\text{CO}_2$  como material prístino, probablemente por escasa optimización de parámetros que permitan una relación bajo costo - alta eficiencia y baja estabilidad a largo plazo [45-46]. El  $\text{ZnO}$  es uno de los mejores candidatos para usar temperaturas de operación cercanas a la temperatura ambiente; sin embargo, en temperaturas de operación de MOS en dispositivos comerciales ( $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ ) no han alcanzado la eficacia de  $\text{WO}_3$  y  $\text{SnO}_2$ ; además, la alta sensibilidad a la humedad que exhiben afecta el desempeño de este tipo de sensores [47-48]. En el caso del  $\text{SnO}_2$  que es el material más utilizado como sensor MOS debido en gran medida a su receptividad variable en ambientes gaseosos y su alta estabilidad química, presenta problemas por su baja selectividad y recuperación [49-50]. Además de los retos particulares de cada material, en general los MOS enfrentan retos en relación a la estabilidad a largo plazo y nuevas aplicaciones específicas; pero principalmente el desarrollo de un modelo completo y aceptado del mecanismo de detección de gases que se vislumbra a través de la integración de varios modelos [36]. En este trabajo se muestra la comparación de estos tres óxidos metálicos prístinos permitiendo sentar bases para el desarrollo de sensores más eficientes, así como la obtención de mecanismos de detección de  $\text{CO}_2$  para cada semiconductor.

Por otra parte, desde hace al menos una década, en la literatura se han asociado las tasas de ventilación (VRs) más bajas con tasas altas de enfermedades en los espacios de trabajo (oficinas, laboratorios, aulas, etc.). Se ha reportado una relación entre una detección de concentraciones de  $\text{CO}_2$  y espacios de trabajo, en donde la medición de concentraciones altas de  $\text{CO}_2$  se relaciona con infecciones respiratorias [51-52]. Por otro lado, a finales del 2019 se difundió una especie de coronavirus que produjo una pandemia, eso llevó a proponer nuevas formas de realizar labores en áreas cerradas o confinadas. Ahora se sabe que la transmisión del virus es principalmente mediante aerosoles y por ello la importancia de una ventilación de aire de calidad en espacios de trabajo. Una de las alternativas podría ser mediante el monitoreo de  $\text{CO}_2$  de tal forma que es posible relacionar la cantidad de personas respirando en un mismo espacio con los niveles de concentración de  $\text{CO}_2$ . Últimos trabajos reportados en este sentido indican que monitorear la distribución local de  $\text{CO}_2$  en espacios de trabajo puede ser muy útil

para estimar la calidad y el rendimiento del sistema de ventilación, pero además es una medida indirecta para reducir el riesgo de respirar aire que ya ha sido exhalado de otra persona que emite aerosoles infecciosos [53-56]. Otro enfoque de aplicación en la actual pandemia está en la detección del virus SARS-CoV-2 a través de biomarcadores que hasta el momento ha sido principalmente abordado con pruebas moleculares que presentan problemas con el tiempo de respuesta. Una propuesta es la utilización de sensores basados en óxidos metálicos semiconductores que ya han sido usados con anterioridad para detectar biomarcadores relacionados a enfermedades como: cáncer de estómago y ovarios, enfermedad reumática, infarto agudo de miocardio, caries, desequilibrio bacteriano en la lengua, deshidratación, apnea del sueño, úlceras gástricas y cáncer de pulmón [57-58]. Esta situación ya ha arrojado resultados con relación a la confirmación de biomarcadores asociados al virus SARS-CoV-2 y el desarrollo de los primeros sensores de gas utilizados para la detección específica de este virus [59-61].

### 1.3 Hipótesis

La preparación de sensores de CO<sub>2</sub> basados en óxidos metálicos semiconductores (WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub>) permitirá obtener características dinámicas, respuestas de sensado, sensibilidad, tiempos de respuesta y recuperación, selectividad y repetibilidad, ofreciendo la posibilidad de desarrollo de sensores más eficientes con la capacidad de monitorear espacios de trabajo óptimos, así como la detección oportuna de especies asociadas a diversas enfermedades, incluida la posible detección del virus SARS-CoV-2 con tiempos de detección en tiempo real.

### 1.4 Objetivos

#### Objetivo General

Elaborar, caracterizar y evaluar sensores químicos basados en óxidos metálicos (WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub>) para la detección de CO<sub>2</sub>.

## Objetivos particulares

- Establecer una metodología para la obtención de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  mediante química húmeda y precipitación homogénea.
- Obtener películas de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  mediante la técnica de doctor blade.
- Determinar las fases cristalinas y parámetros de red mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman.
- Realizar análisis estructural mediante refinamiento Rietveld.
- Estudiar las propiedades ópticas mediante espectroscopía de reflectancia difusa en la región del ultravioleta.
- Realizar y analizar cálculos teóricos basados en la teoría del funcional de la densidad.
- Proponer el mecanismo de sensado para cada óxido metálico correlacionando las caracterizaciones particulares.
- Comparar los resultados de los tres óxidos mediante parámetros de evaluación de desempeño de sensores químicos.

## CAPITULO 2: MARCO TEÓRICO

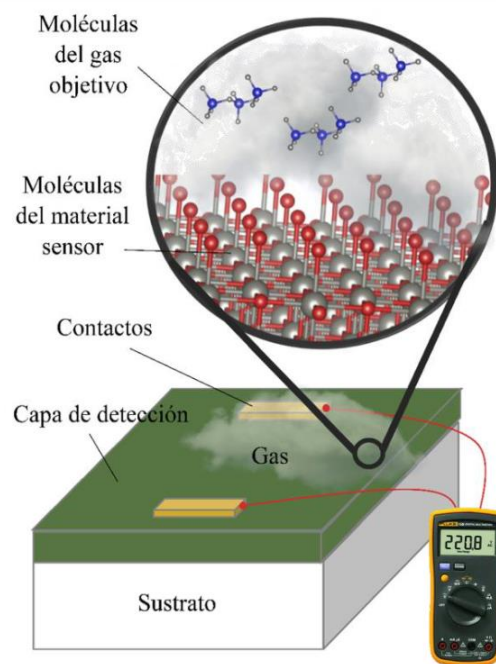
### 2.1 Generalidades de sensado

En términos simples un sensor es un dispositivo que es capaz de percibir señales físicas (luz, calor, sonido, magnetismo, electricidad, movimiento, etc.) y convertirlas en una señal eléctrica. Para completar el proceso de sensado, esta señal requiere ser procesada por un transductor para que el operador final confirme la detección de la señal física. Generalmente, se utilizan las palabras sensor y transductor indiscriminadamente cuando se describen sistemas de detección, pero es indispensable atender que, si bien suelen estar integrados en un mismo dispositivo de detección, cada uno realiza una tarea diferente. El sensor es el encargado de percibir, mientras que el transductor transfiere energía de un sistema a otro con el propósito de hacer uso de la información en un lenguaje apto para el receptor. Hoy en día se encuentran sensores a nuestro alrededor que son clasificados en función de su objetivo a sensar. Es por eso por lo que existen sensores de temperatura, de proximidad, acelerómetros, infrarrojos, de presión, de luz, ultrasónicos, de gases, táctiles, ópticos, de humedad, de posición, magnéticos, de sonido, de flujo y de nivel, entre otros. De todos ellos, los sensores de gases son el motivo de estudio en este trabajo.

Los sensores de gases son dispositivos utilizados para medir la presencia y/o concentración de gases detectando el voltaje de ruptura inimitable (potencial de ionización), que es una propiedad única de los gases. Los sensores detectan las moléculas de gas sobre la base del voltaje de ruptura, y la concentración de gas se evalúa estimando los cambios de corriente, voltaje, resistencia o impedancia en el dispositivo. Se utilizan generalmente en industrias de control de procesos, monitoreo ambiental, lugares con posibilidad de incendios, pruebas de alcohol en el aliento, descubrimiento de gases peligrosos en minas, salud en el hogar, revisión de productos agrícolas y recientemente representan un papel importante en las estrategias de mitigación de la pandemia causada por el virus SARS-CoV-2 [62].

En el aire que respiramos es posible encontrar una gran cantidad de especies químicas, naturales y artificiales, algunas de ellas inofensivas y otras más nocivas [63]. Desde que el ser humano fue capaz de detectar olores y clasificarlos, se comenzó con la idea de diseñar sensores de gas. El primer elemento utilizado con el propósito de detectar ciertos gases en la industria fue la nariz humana, que, aunque no es la mejor del reino animal, posee alrededor de 100 millones de

células olfativas, donde proteínas de unión G actúan como receptores quimiosensoriales [64]. Este biosensor es capaz de detectar “olores” que propiamente son gases y cuando fueron utilizados con propósitos industriales tenían la tarea de evaluar el olor de productos como perfumes (cosméticos, jabones, etc.), alimentos (pescado, carne, queso, etc.) y bebidas (cerveza, whisky, café, etc.) [65]. Sin embargo, fue necesario reemplazar por dispositivos electrónicos evidentemente por verse comprometido el aspecto ético de dicha acción, cuando no se consideran los riesgos al emplear a una persona para detectar ciertos gases en la industria. En este sentido los investigadores a nivel mundial han enfocado sus esfuerzos en desarrollar tecnologías que permitan el uso de sensores para eliminar el riesgo para el humano y mejorar la precisión en la detección.



**Figura 2.1** Esquema general de un sensor basado en óxidos metálicos semiconductores

Durante las últimas décadas, se han desarrollado diversos tipos de sensores de gas basados en diferentes materiales y métodos de detección. Es posible clasificar a los sensores de gas en sensores de combustión catalítica, sensores electroquímicos, sensores semiconductores, sensores termoconductores, sensores de absorción infrarroja, sensores paramagnéticos, sensores de electrolitos sólidos y sensores basados en óxidos metálicos [66]. Nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{ZnO}$  depositadas en una película, pueden conformar un dispositivo sensor de gases. Estos tipos de sensores suelen ser denominados sensores químicos debido a la transformación de la información química de una muestra en una señal útil que refleje la

presencia y/o concentración de un gas objetivo. En la figura 2.1 se observa un diagrama general de un sensor basado en óxidos metálicos semiconductores.

### 2.1.1 Sensores MOS

Estos sensores operan normalmente en el aire, en presencia de humedad y gases residuales. Generalmente se acepta que, en tales condiciones, a temperaturas de trabajo entre 200 y 400 °C, el óxido metálico, varias especies de oxígeno, agua y carbono estén presentes en la superficie del material sensible. No todos estos factores tienen una influencia en el cambio de resistencia del sensor [67].

El mecanismo de detección de gas se basa principalmente en el cambio de la resistencia debido a la adsorción o desorción del oxígeno atmosférico y su posterior reacción con el gas objetivo en la superficie del material. Sin embargo, en la práctica, el gas objetivo suele interactuar con el óxido metálico, dando lugar a fenómenos como la irreversibilidad del sensor, lo que provoca que el sensor se sature continuamente del gas objetivo y transcurrido el tiempo, el cambio de resistencia en función de la exposición del gas al sensor sea pequeño generando una falla en su funcionamiento. La reacción del gas objetivo con las diferentes especies de oxígeno adsorbidas da como resultado el cambio de la resistencia de la superficie, que generalmente se registra como una respuesta de detección de gas [68]. Para gases oxidantes como el CO<sub>2</sub>, la resistencia del sensor aumenta después de su interacción con un semiconductor de tipo n como es el caso de WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub> [69].

La tabla 2.1 muestra la comparación de trabajos de investigación relacionados con la detección de CO<sub>2</sub> mediante óxidos metálicos semiconductores prístinos por parte de diferentes grupos de investigación. Los resultados son variados en cuanto a método de síntesis, temperatura de operación, concentraciones de CO<sub>2</sub>, respuesta y sensibilidad, sin embargo, es claro del potencial de estos MOS como sensores de CO<sub>2</sub>. Es importante mencionar que en cada trabajo de investigación se ofrecen análisis que evidencian posibles mejoras en estos sensores a través de diferentes estrategias.

### 2.1.2 Recubrimiento de películas mediante la técnica doctor blade

Esta es una técnica que se utiliza para formar películas con espesores bien definidos. La técnica funciona colocando una cuchilla afilada a una distancia fija de la superficie que debe cubrirse. Luego se coloca la solución de recubrimiento delante de la hoja y la hoja se mueve en línea con la superficie, creando una película húmeda. La técnica presenta idealmente pérdidas de solución de aproximadamente el 5%; sin embargo, en la práctica, se necesita tiempo para optimizar las condiciones ideales [70].

**Tabla 2.1** Investigaciones reportadas sobre el desarrollo de sensores basados en óxidos metálicos prístinos para la detección de CO<sub>2</sub>.

MOS	Método de síntesis	Temp. de operación (°C)	Concentración (ppm)	Respuesta del sensor (%)	Tiempo Res/Rec (s)	Sensibilidad (MΩ/s)	Grupo
WO <sub>3</sub>	Hidrotermal	180	500-5000	N/R	N/R	N/R	Amirul Rashid et al [71]
WO <sub>3</sub>	ACG	300	200	75	380/5700	.06	Bert Sone et al [72]
ZnO	Spray pirólisis	350	400	65	75/108	N/R	Hunge Y. M. et al [73]
ZnO	Sol-Gel	200	N/R	3.8	8/40	N/R	Habib M. et al [74]
ZnO	Hidrotermal	400	5000	11	110/150	.065	Y.-J. Jeong et al [75]
SnO <sub>2</sub>	SPT	70	700	N/R	N/R	.18	Waghuley, S. A. [76]
SnO <sub>2</sub>	Spray pirólisis	350	1325	28	62/103	N/R	Brunet E. et al [77]

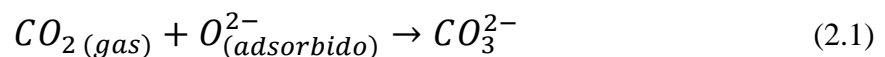
N/R=No Reportado

Las pastas utilizadas en estos procesos suelen requerir grandes cantidades de aglutinantes y espesantes para producir altas viscosidades para la producción reproducible y fiable de películas [78]. Algunos óxidos metálicos son capaces de formar una solución capaz de ser usada en esta

técnica mezclando el óxido semiconductor en polvo con alcohol y agua desionizada, lo que reduce considerablemente el uso de aglutinantes.

### 2.1.3 Temperatura de operación de sensores MOS

Considerando un gas oxidante objetivo como el CO<sub>2</sub>, este acepta electrones de la superficie del óxido metálico y se adsorbe sobre la capa sensitiva y los iones del oxígeno atmosférico sobre la superficie. Además, mientras que, a temperaturas por debajo de 200 °C, el oxígeno adsorbido puede aceptar solo un electrón, por encima de 200 °C acepta dos electrones de la superficie de óxido metálico. Cuando el CO<sub>2</sub> interactúa a temperaturas superiores a 200 °C con la capa de iones oxígeno adsorbidos, se forman iones carbonatos (ec. 2.1) [79-81]. Se han realizado diversas investigaciones relacionadas con sensores de gas basados en óxidos metálicos semiconductores con una temperatura óptima de trabajo fijada en 300 °C [82-85]. El consumo de electrones por cada molécula de CO<sub>2</sub> durante su interacción con la superficie del óxido metálico conduce a una reducción de la conductancia del sensor; este cambio puede registrarse y utilizarse para confirmar la detección de CO<sub>2</sub>.



De forma comercial los sensores de gas basados en MOS utilizan temperaturas de operación superiores a 250 °C, entre otras cosas, para conseguir selectividad; debido a que esas temperaturas permiten la quimisorción. A temperaturas más bajas los mecanismos de detección son liderados por la fisisorción que convierte a la mayoría de los MOS en sensores de humedad [86].

## 2.2 Generalidades de los óxidos metálicos

Los óxidos metálicos son materiales abundantes en el planeta tierra y con cierta facilidad de obtención. Constituyen una diversa clase de materiales cuyas propiedades abarcan un amplio intervalo que va desde comportarse como metales, aislantes y semiconductores. Enfocándonos en este último grupo, los óxidos metálicos se diferencian notablemente de los semiconductores inorgánicos convencionales, ofreciendo mejoras en diseño de los materiales, la estructura electrónica, los mecanismos de transporte de carga, estado de defectos y el procesamiento de



las películas delgadas; a su vez, muestran propiedades únicas, tales como, una excelente movilidad de los portadores y tolerancia a las tensiones mecánicas [87]. Cuando, además, se habla de controlar el tamaño de las partículas y producir materiales en el orden nanométrico los óxidos metálicos exhiben propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas, catalíticas y magnéticas que, bajo ciertas condiciones, representan una mejoría en comparación con los mismos materiales a mayor escala [36]. Las propiedades de los óxidos metálicos, la amplia variedad de materiales con diferentes características electrofísicas, ópticas y químicas, su alta estabilidad térmica y temporal, y su capacidad de funcionar en entornos complejos, hacen de ellos, materiales muy adecuados para su uso como sensores de gas [88].

### 2.2.1 Óxido de tungsteno

El óxido de tungsteno es un semiconductor de tipo *n*, de bajo costo y amplia banda prohibida indirecta (2.4 - 2.8 eV) con excelentes propiedades estructurales. Presenta varios polimorfos, dependientes de la temperatura de síntesis:  $\epsilon$ -WO<sub>3</sub> monoclinico ( $T < -43$  °C),  $\delta$ -WO<sub>3</sub> triclinico (de -43 a 17 °C),  $\gamma$ -WO<sub>3</sub> monoclinico (de 17 a 330 °C),  $\beta$ -WO<sub>3</sub> ortorrómbico (de 310 a 740 °C) y  $\alpha$ -WO<sub>3</sub> tetragonal (740 a 1400 °C). La fase monoclinica  $\gamma$ -WO<sub>3</sub> es la más estable debido a la estructura octaédrica centrada con seis bordes de oxígeno en la superficie que promueve abundantes vacancias de oxígeno [89-91]. Es uno de los pocos óxidos que puede cristalizar en diversas estructuras, por lo que es atractivo para diseñar nuevos dispositivos que requieren materiales con particulares características estructurales. Tenemos entonces un semiconductor que puede ser utilizado en diversas aplicaciones, incluidos los materiales electrocrómicos [92] y los sensores de gas [93].

### 2.2.2 Óxido de zinc

El óxido de zinc es un semiconductor que cristaliza en tres posibles estructuras: la wurtzita hexagonal, la estructura cúbica de zinc-blenda y la sal de roca cúbica (tipo NaCl) raramente observada. En condiciones ambientales, la estructura más estable termodinámicamente es la wurtzita. La estructura de zinc-blenda es metaestable y sólo se estabiliza mediante crecimiento epitaxial en sustratos cúbicos, mientras que la estructura cúbica de sal de roca sólo suele ser estable bajo presión extrema de  $\sim 2$  Gpa y goza de una alta estabilidad química y mecánica a

temperatura ambiente [94], con una conductividad eléctrica de tipo  $n$ , una banda prohibida directa de  $\sim 3.3$  eV, una energía de enlace del excitón de 60 meV y propiedades transparentes en el intervalo visible del espectro electromagnético [95-96]. Es uno de los pocos óxidos que presenta efecto de confinamiento cuántico [97]. En el terreno de las nanopartículas, el ZnO tiene una capacidad única para formar una gran variedad de nanoestructuras como nanohilos, nanocintas/nanocinturones, nanopeines, nanoanillos, nanojaulas, nanocastillos, nanoesferas, nanofibras, nanotrápodos y heteroestructuras [98-103].

### 2.2.3 Óxido de estaño

El óxido de estaño es uno de los óxidos metálicos más estudiados y que más interés despierta en la comunidad científica debido a su gran número de propiedades aprovechables, posee una amplia banda prohibida ( $E_g$  3.64 eV, 330 K), es un semiconductor tipo  $n$  y presentando una elevada transparencia en el intervalo del visible de hasta un 80 %. Cristaliza en estructura del rutilo y se sintetiza en diversas formas y tamaños utilizando diferentes técnicas de síntesis de bajo coste [104]. Dentro de las características que lo hacen un excelente candidato para múltiples aplicaciones se encuentran: dispone de una buena densidad de portadores de carga [105], promueve la formación de vacancias de oxígeno [106] y una alta porosidad [107], lo que respondería a los buenos resultados que presenta como detector de gases.

## 2.3 Estudio teórico

Los cálculos empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT) de espín polarizado colineal se pueden realizar utilizando el software SIESTA [108]. Los términos de energía de intercambio y correlación se describen mediante el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA) [109]. Para representar los estados electrónicos se hace uso de un conjunto base doble zeta polarizada (DZP). Para representar la interacción electrón-ión es posible utilizar pseudopotenciales conservadores de la norma de Troullier-Martins [110].

### 2.3.1 Teoría del funcional de la densidad

El estado de un sistema se puede describir a partir de la función de onda, la cual depende de las coordenadas ( $qi$ ) de las  $N$  partículas del sistema y del tiempo ( $t$ ). Dicha función contiene toda la información accesible sobre el estado del sistema. Si la función de onda incluye explícitamente al tiempo, para describir sistemas dinámicos, se hace uso de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Sin embargo, si las propiedades observables del sistema no cambian con el tiempo, se dice que el sistema se encuentra en un estado estacionario. En esta tesis se calcularon cantidades que no dependen del tiempo tales como, niveles de energía, energías de adsorción de átomos, etc., por lo tanto, se hace uso de una ecuación similar a la de Schrödinger independiente del tiempo y de las ecuaciones de Kohn y Sham. El cálculo mecánico-cuántico de la energía total del sistema y la subsecuente minimización de la energía respecto a las coordenadas electrónicas y nucleares permite predecir las propiedades electrónicas y geométricas de los sólidos.

Para determinar la densidad electrónica de un sistema, se tratan a los electrones como partículas independientes, mientras que la interacción electrón-electrón se describe mediante el potencial electrostático de Coulomb, y la energía cinética del sistema como una función de la densidad  $n$  de un sistema de electrones no interactuantes. Esta aproximación es válida sólo si la densidad  $n(\underline{r})$  varía lentamente en el espacio de manera que un electrón en el punto  $\underline{r}$  ve un medio homogéneo con densidad  $n(\underline{r})$ . Sin embargo, esta teoría no describe adecuadamente al enlace en moléculas y sólidos debido a que la densidad de carga es grande en los núcleos, evitando que ésta decaiga exponencialmente lejos del núcleo del átomo [111]. Además, esta teoría no toma en cuenta el intercambio y correlación electrónica. Esta aproximación fue establecida por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi y se le conoce como modelo de Thomas-Fermi [112]. Este formalismo se mejora a partir de la formulación de los teoremas de Hohenberg y Kohn, los cuales establecen que, para los estados fundamentales, el modelo de Thomas-Fermi se considera como una aproximación a una teoría exacta, la teoría del funcional de la densidad. En este formalismo, la energía del estado basal, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado  $\rho_0(x, y, z)$ . De esta manera, la energía del estado basal  $E_0$  es un funcional de la densidad electrónica  $E_0[\rho_0]$ . La DFT se basa entonces en los teoremas de Hohenberg y Kohn [113].

### 2.3.2 Aproximación de Gradiente Generalizado

Con la finalidad de mejorar la aproximación de la densidad local (LDA), se considera la variación de la densidad electrónica con la posición mediante el gradiente de la densidad electrónica en cada punto en el espacio, para así considerar el carácter no ideal de la densidad electrónica, en otras palabras, un gas de electrones no homogéneo [114]. La energía de intercambio y correlación con polarización de espín se puede expresar como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \nabla \rho^\alpha, \nabla \rho^\beta) d\vec{r} \quad (2.2)$$

En diversos estudios se utiliza la aproximación del gradiente generalizado en la aproximación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), porque la parametrización de los términos utilizados son constantes fundamentales [115]. En esta aproximación la energía de correlación se expresa como:

$$E_C^{PBE}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int d(\vec{r}) \rho [\varepsilon_c^{unif}(\rho) + H(\rho, \nabla \rho)] \quad (2.3)$$

donde el término H incluye los efectos del gradiente y  $\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta$ . El término de intercambio está dado por:

$$E_C^{PBE}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int d(\vec{r}) \rho \varepsilon_X^{unif}(\rho) F_X(s) \quad (2.4)$$

donde  $F_X(s)$  es un factor de mejora que introduce el efecto del gradiente y que corresponde al caso del gas de electrones no interactuantes uniforme cuando  $F_X(0) = 1$ .

## 2.4 Caracterizaciones

### 2.4.1 Difracción de rayos X

El método de difracción de rayos X (XRD) se ha convertido en una técnica de vanguardia potente para la caracterización de materiales cristalinos. Esta se basa en la habilidad de los cristales para difractar los rayos X de forma característica proporcionando información sobre

los parámetros estructurales del material. Los picos de XRD se producen por la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X dispersados en ángulos específicos y su intensidad depende de la distribución de átomos dentro de la red. A partir de la intensidad de estos picos y sus posiciones angulares es posible obtener información sobre su estructura cristalina, textura, fase, así como las características macro y microestructurales. El conocimiento sobre estas propiedades de los componentes permite perfeccionar el diseño de materiales y componentes de alto rendimiento [116-117]. Esta caracterización permitirá conocer la estructura cristalina, posiciones atómicas, microestructura y fases presentes.

### Refinamiento Rietveld

El método de refinamiento que fue desarrollado originalmente por Hugo Rietveld [118] es utilizado actualmente en el análisis de datos de difracción de rayos X de polvos. Esta técnica busca resolver, entre otros problemas, la desventaja de la difracción de polvo de que los datos de difracción tridimensionales de un solo cristal se comprimen en la dimensión única del ángulo de difracción  $2\theta$ , lo que significa que las diferentes reflexiones de  $hkl$  a menudo se superponen en  $2\theta$ . Esta superposición significa que, en contraste con los métodos de monocristal, puede ser difícil o imposible determinar experimentalmente las intensidades precisas de las reflexiones individuales necesarias para el análisis estructural. La solución que se propone es ajustar el patrón completo que incluya un modelo estructural, una descripción de las formas de los picos y parámetros para describir el fondo para calcular un patrón de polvo. La intensidad calculada en cada paso en  $2\theta$  se compara luego con la intensidad observada y la diferencia entre las dos se minimiza cambiando ciertos parámetros del modelo. Esto se suele hacer mediante un refinamiento de mínimos cuadrados en el que la cantidad minimizada es:

$$\sum_{i=1}^N w_1 (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2 \quad (2.5)$$

$$w_1 = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (2.6)$$

Donde  $y_{obs,i}$  es la intensidad observada,  $y_{calc,i}$  es la intensidad calculada y  $\sigma_i^2$  es la varianza de la intensidad observada. El refinamiento es un proceso iterativo de varios pasos en el que el modelo tiende a mejorar en cada ciclo y este nuevo estado se utiliza para iniciar un ciclo de

minimización posterior. El proceso suele ir seguido de la monitorización del factor  $R$  del perfil ponderado,  $R_{wp}$ , que debería tender a un valor pequeño o una cantidad como la bondad de ajuste (GoF) o  $\chi$ , que relaciona  $R_{wp}$  con el valor esperado estadísticamente  $R_{exp}$  como se observa en las ecuaciones 2.7 y 2.8.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_1 (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2}{\sum_{i=1}^N w_1 (y_{obs,i})^2}} \quad (2.7)$$

$$GoF = \chi = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_1 (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2}{N - P}} \quad (2.8)$$

Donde  $N$  es el número de puntos de datos y  $P$  el número de parámetros.  $GoF$  debe tender a 1 para que se considere un buen refinamiento. Los parámetros comunes para refinar cuando se realiza el ajuste de los datos son: parámetros estructurales (parámetros de la celda unitaria, coordenadas atómicas, las ocupaciones atómicas y parámetros de desplazamiento), parámetros que describen la calibración del instrumento, parámetros que describan cualquier corrección de intensidad dependiente de  $2\theta$ , parámetros que describan la forma del pico y parámetros que describen el fondo del patrón de difracción [119].

#### Cálculo de microestructura

El tamaño promedio de cristalito se puede calcular mediante la fórmula de Scherrer [120]:

$$L = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (2.9)$$

Donde  $L$  es el tamaño del cristalito,  $K$  es la constante de Scherrer,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X incidente,  $\beta$  es ancho de un pico de difracción a la mitad de la altura (FWHM) y  $\theta$  es la posición angular de los picos de difracción. La ecuación de Scherrer es una herramienta ampliamente utilizada para determinar el tamaño de cristalito de muestras policristalinas. La microdeformación y la densidad de dislocación se calcularon mediante el método de Williamson y Hall [121] y el enfoque simple de Williamson y Smallman [122], respectivamente. Se utilizó la ecuación (2.10) para determinar la microdeformación ( $\varepsilon$ ):

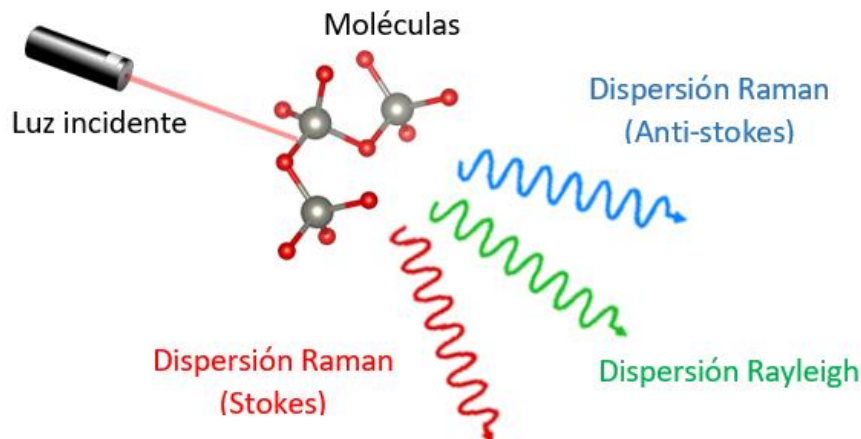
$$\varepsilon = \frac{\lambda}{L \sin \theta} - \frac{\beta}{\tan \theta} \quad (2.10)$$

La densidad de dislocación ( $\delta$ ) se define como la longitud de las líneas de dislocación por unidad de volumen del cristal y se puede calcular mediante la ecuación (2.11):

$$\delta = \frac{1}{L^2} \quad (2.11)$$

#### 2.4.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica empleada en el análisis de los modos fonónicos de prácticamente cualquier material. Esta permite realizar un análisis no destructivo de muestras con poca o nula preparación. Su fundamento físico se basa en el efecto Raman, que consiste en la dispersión inelástica de una fracción de la luz incidente en la muestra que sufre un cambio de frecuencia por el intercambio de energía. El espectro Raman es una representación de la intensidad de la luz dispersada versus el número de onda. Se observa una banda central, perteneciente a la dispersión Rayleigh, a la misma frecuencia que el fotón incidente y de gran intensidad, y a cada lado de ella, se sitúan de manera simétrica las bandas Raman-Stokes y Raman Anti-Stokes. Las posiciones de la banda en el espectro medido contienen información sobre la composición del material, la estructura y las fuerzas mecánicas [123-124]. En la figura 2.2 se muestra un diagrama simplificado de la interacción del haz de luz con las moléculas de la muestra y las dispersiones originadas en esta técnica. Esta caracterización permitirá confirmar la presencia de fases y cristalinidad en las muestras, así como analizar la presencia de contaminantes y/o materiales no esperados.



**Fig. 2.2** Esquema general de dispersión Raman

### 2.4.3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

Técnica espectroscópica básica para el análisis de polvos y superficies que consiste en la dispersión superficial de una fracción de la radiación ultravioleta – visible (UV-Vis) que incide sobre una muestra. Un haz de luz colimado se dirige con un cierto ángulo sobre la muestra y, como resultado, un conjunto de procesos ópticos conduce a la reflexión de la radiación por la superficie de la muestra en todo el hemisferio suprayacente. La radiación reflejada se clasifica en dos tipos: especular y difusa. La reflectancia especular se presenta cuando la radiación incidente golpea una superficie idealmente lisa y plana, y esta se refleja en un ángulo igual al ángulo de incidencia (ley de Fresnel). En cambio, la reflectancia difusa es una combinación de varios fenómenos ópticos, como reflexiones múltiples, dispersión y refracción, que dispersan la radiación en todos los ángulos del hemisferio de origen de la radiación incidente a consecuencia de incidir en una superficie rugosa y no plana que coincide con una muestra de nanopartículas de óxidos metálicos [125].

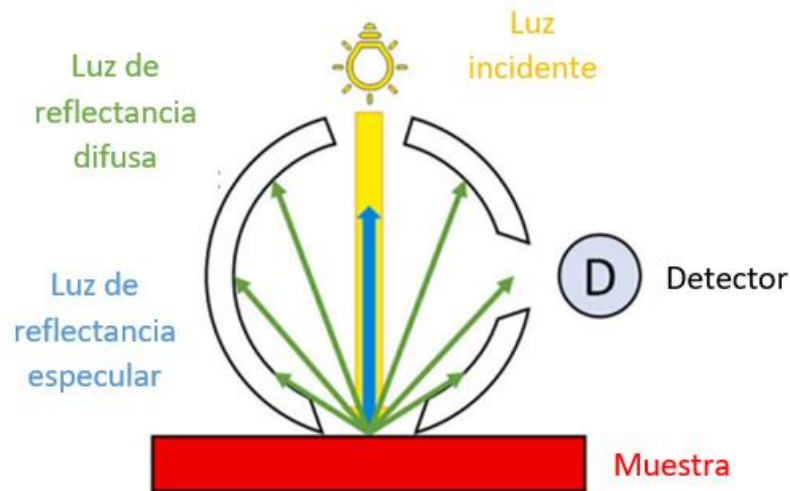
En los sólidos transparentes (despreciando la luz dispersada), la intensidad  $I_0$  es la suma de las intensidades de la luz transmitida ( $I_T$ ), absorbida ( $I_A$ ) y la reflejada ( $I_R$ ), es decir  $I_0 = I_T + I_A + I_R$ , la cual se puede describir empleando las definiciones de la transmitancia  $T = I_T / I_0$ , la absorbancia  $A = I_A / I_0$  y la reflectancia  $R = I_R / I_0$  de modo que  $T + A + R = 1$ . La intensidad transmitida por el sólido de espesor  $l$  se puede expresar como función de la reflectancia y el coeficiente de absorción  $\alpha$  mediante la Ecuación 2.12.

$$I_T = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha l} \quad (2.12)$$

Para el análisis de semiconductores este método permite estimar la banda prohibida óptica debido a que registra las transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la banda de conducción mediante el análisis de los gráficos de Tauc [126]. El fenómeno de la reflexión difusa se relaciona con la teoría de Kubelka-Munk, la cual explica la propagación de la luz en capas colorantes de extensión infinita. Existen diferentes modelos matemáticos para determinar este parámetro entre ellos el modelo de Tauc y el modelo de Cody. Estos toman en cuenta la densidad de los estados del material como los responsables del espectro de dependencia del coeficiente de absorción [127-129]. En la figura 2.3 se muestra el esquema simplificado de la técnica con geometría  $0^\circ/d$  donde la luz incide sobre la muestra de forma perpendicular de tal forma que cualquier reflectancia especular de la muestra se excluye de la medición ya que este componente se dirige fuera de la esfera a través del orificio de entrada del instrumento. El



detector solo mide la componente de reflectancia difusa. Esta caracterización permitirá conocer la absorbancia-transmitancia de la muestra a través de la reflectancia difusa y adicionalmente permitirá el cálculo de la banda prohibida de cada muestra.



**Fig. 2.3** Esquema general de la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa en geometría 0°/d. Gráfico extraído de referencia [125].

La energía de banda prohibida se puede calcular empleando la ecuación (2.13) que se obtiene de la teoría de Kubelka-Munk (K-M):

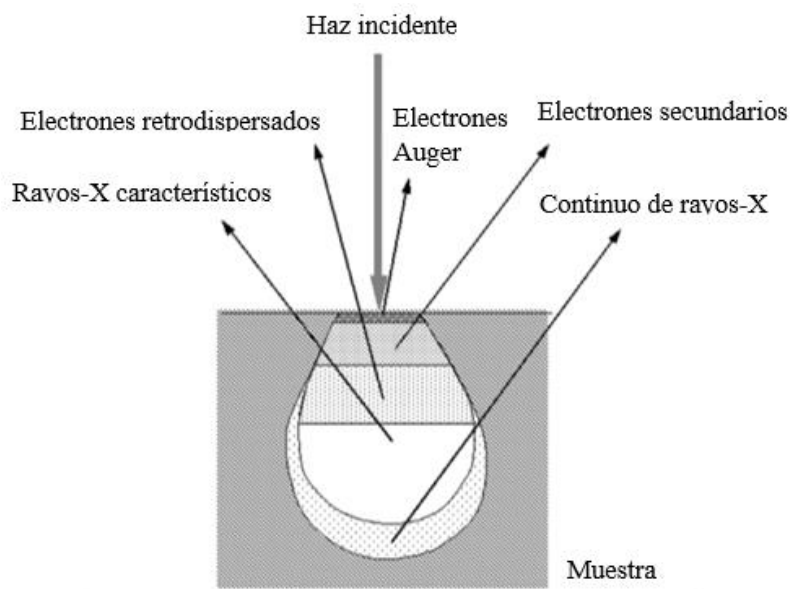
$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (2.13)$$

Donde  $R_{\infty}$  es la reflectancia difusa relativa,  $k$  es el coeficiente de absorción molar y  $s$  el coeficiente de dispersión.

#### 2.4.4 Microscopía Electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite analizar la morfología de una muestra mediante la incidencia de partículas emitidas por una pistola de electrones. Las interacciones entre estos electrones y la muestra pueden ser elásticas e inelásticas. La dispersión elástica es el resultado de la desviación del electrón incidente por el núcleo atómico de la muestra o por los electrones de la capa exterior de energía similar. Los electrones incidentes que se dispersan elásticamente en un ángulo superior a 90° se denominan electrones retrodispersados (BSE), y producen una señal útil para la obtención de imágenes de la muestra.

La dispersión inelástica se produce a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y los electrones y átomos de la muestra, y da lugar a que el electrón del haz primario transfiera una energía sustancial a ese átomo. Como resultado, la excitación de los electrones de la muestra durante la ionización de los átomos de la muestra conduce a la generación de electrones secundarios (SE) que también se utilizan para obtener imágenes y analizar la muestra. Además de las señales que se utilizan para formar una imagen, se producen otras señales cuando un haz de electrones incide en una muestra, incluyendo la emisión de rayos X característicos, electrones Auger y catodoluminiscencia [130]. La figura 2.4 esquematiza las dispersiones producidas como resultado de la interacción de los electrones disparados con los átomos de la muestra que posteriormente son utilizados para la formación de una imagen denominada micrografía. Esta caracterización permitirá conocer la morfología y tamaño de partículas de las muestras.



**Fig. 2.4** Esquema general de las señales generadas por la interacción haz de electrones-muestra en el microscopio electrónico de barrido. Gráfico extraído de referencia [130].

#### 2.4.5 Energía de activación

La energía de activación es la cantidad mínima de energía que debe proporcionarse para que los compuestos produzcan una reacción química. A medida que se reduce la energía de activación se aumenta la respuesta de detección del material debido a que esta energía es la energía mínima necesaria para que la molécula de gas objetivo reaccione con la superficie del

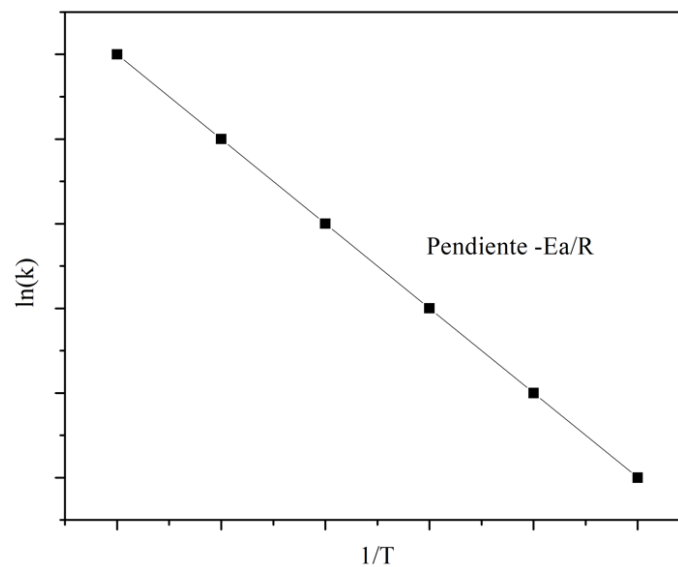
semiconductor o con las especies de oxígeno adsorbidas para intercambiar los electrones de valencia que posteriormente dan lugar a una respuesta de detección [131].

Partiendo de la ecuación de Arrhenius (ecuación 2.14) y reordenándola, es posible obtener una ecuación (2.15) lineal que mantiene la forma  $y = mx + b$ ; la energía de activación se determina al encontrar la pendiente de la gráfica de  $\ln(k)$  en relación a  $1/T$  (fig. 2.5).

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2.14)$$

$$\ln(k) = -\frac{E_A}{R} \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (2.15)$$

Donde  $k$  es la constante cinética dependiente de la temperatura,  $A$  es el factor de frecuencia,  $E_A$  es la energía de activación,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  es la temperatura.



**Fig. 2.5** Gráfica  $\ln(k)$  en relación a  $1/T$  con una pendiente de  $-Ea/R$  y una intersección con el eje y de  $\ln(A)$ .

## 2.6 Mecanismo de detección de gases

En términos generales, los sensores de gas basados en óxidos metálicos semiconductores detectan un gas debido al cambio en la resistencia eléctrica causada por la interacción del gas con la superficie del sensor. En la literatura es posible encontrar mecanismos de detección de gases que explican la dinámica de la interacción del gas objetivo con el sensor y por qué produce los cambios en las propiedades eléctricas del sensor. Estos mecanismos se dividen en dos

grandes categorías. La primera explica los cambios en las propiedades eléctricas desde una perspectiva relativamente microscópica donde encontramos la teoría de control del nivel de Fermi, la teoría de control de la barrera del borde de grano y la teoría de la región de agotamiento de electrones/huecos. La segunda es relativamente macroscópica y se centra en la relación entre los materiales de la capa sensitiva y los gases. Aquí se incluye el modelo de adsorción/desorción, el mecanismo de control de la resistencia de la masa y el mecanismo de control de la difusión de los gases [132].

### CAPITULO 3: METODOLOGÍA

Se estableció un protocolo de síntesis de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  mediante química húmeda y precipitación homogénea con urea, usando como precursores tungstato de sodio dihidratado ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y hexacloruro de tungsteno ( $\text{WCl}_6$ ) para  $\text{WO}_3$ , acetato de zinc dihidratado ( $(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) para  $\text{ZnO}$  y cloruro de estaño pentahidrato ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) para  $\text{SnO}_2$ . La obtención de películas para las pruebas de sensado se realizó mediante goteo y la técnica doctor blade. El desempeño de los sensores se evaluó en un sistema casero de detección de gases, que se muestra en la figura 3.1. Los sensores se colocaron en una cámara de pruebas transparente, cuyo volumen es de 800 mL. Se utilizó aire para purgar la cámara durante 10 minutos, se seleccionaron concentraciones que van desde 5 hasta 500 ppm de  $\text{CO}_2$  y los cambios de resistencia correspondientes se registraron simultáneamente utilizando un multímetro Fluke 289. La respuesta de detección de gas en el caso de óxidos metálicos semiconductores para la identificación de gases oxidantes, como en el caso del gas  $\text{CO}_2$  se determina utilizando la ecuación (3.1) [133]:

$$S(\%) = \frac{R_g - R_a}{R_g} \times 100 \quad (3.1)$$

Para los gases reductores como en el caso del monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) o amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), la respuesta de detección se obtiene mediante la ecuación (3.2):

$$S(\%) = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100 \quad (3.2)$$

Donde  $R_a$  y  $R_g$  son la resistencia eléctrica del sensor en presencia de aire y en  $\text{CO}_2$ , respectivamente.

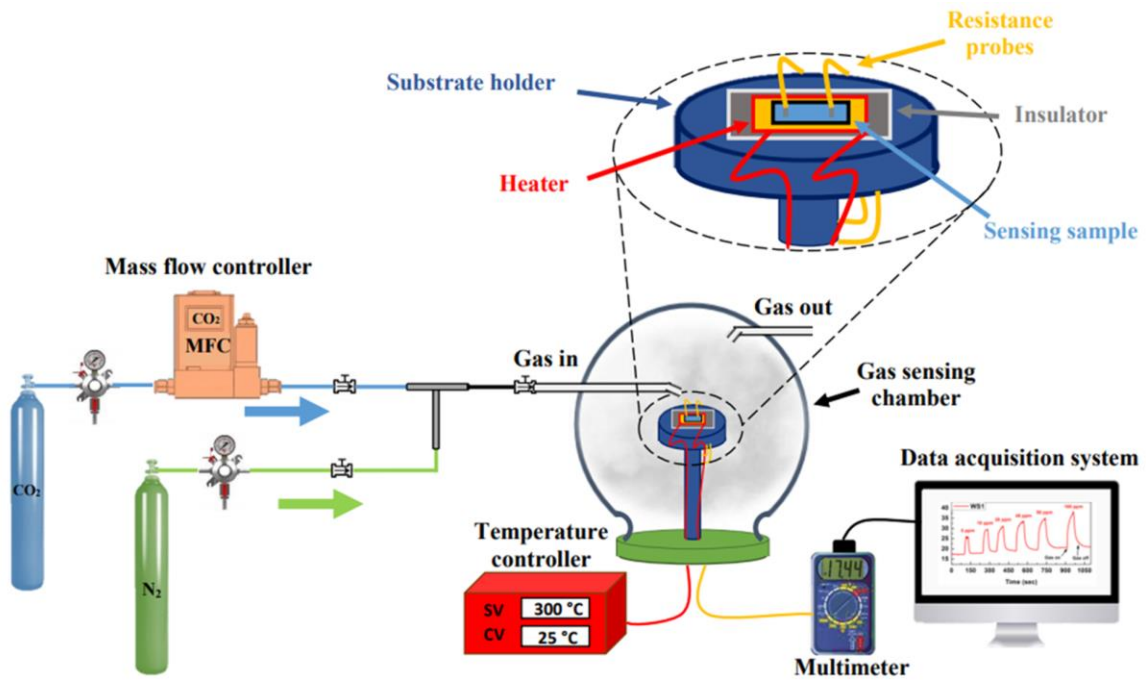


Fig. 3.1 Diagrama esquemático del sistema de prueba de detección de gases.

El proceso general de la metodología se describe en cuatro etapas como se observa en la Figura 3.2. Considerando que cada material se sometió a caracterizaciones específicas y todos los sensores fueron sometidos a las mismas condiciones en las pruebas de sensado, se diseñaron mecanismos de sensado particulares que relacionan las caracterizaciones y los resultados obtenidos como se abordará en el capítulo de resultados.

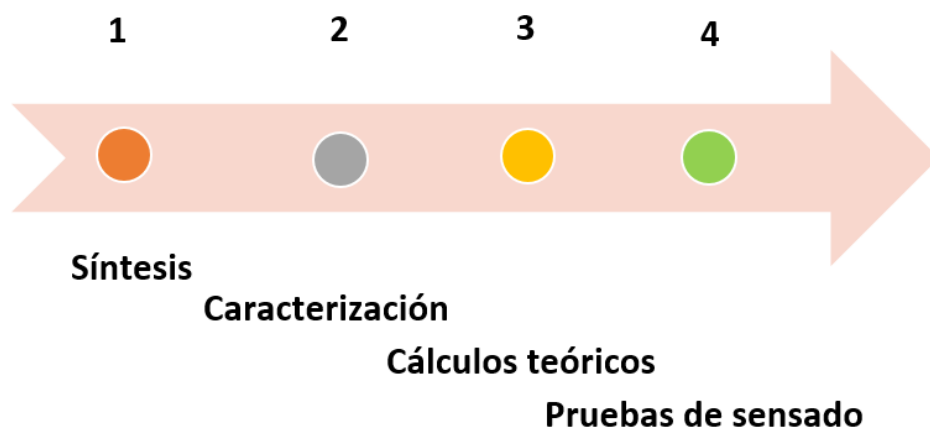


Fig. 3.2. Etapas de la metodología empleada en el estudio de la tesis.

### 3.1 Reactivos

En el proceso de síntesis de nanopartículas y obtención de películas de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  se utilizaron los reactivos enlistados en la tabla 3.1. Se identifican los grados de pureza y marca de origen de cada reactivo para garantizar el correcto proceso. Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación adicional. Las soluciones acuosas se prepararon utilizando agua desionizada ( $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ).

Tabla 3.1 Reactivos utilizados en proceso experimental

Reactivo	Fórmula química	Pureza, %	Marca	Proceso para obtener:
Cloruro de estaño pentahidrato	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99.0	Sigma Aldrich	Nanopartículas
Acetato de zinc dihidratado	$(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.0	Sigma Aldrich	Nanopartículas
Tungstato de sodio dihidratado	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.0	Sigma Aldrich	Nanopartículas
Ácido oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	99.0	Sigma Aldrich	Nanopartículas
Hexacloruro de tungsteno	$\text{WCl}_6$	99.995	Sigma Aldrich	Nanopartículas
Urea	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	99.0	Sigma Aldrich	Nanopartículas
Ácido clorhídrico	$\text{HCl}$	36.5 - 38.0	J. T. Baker	Nanopartículas
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	99.90	Sigma Aldrich	Películas
Hidróxido de amonio	$\text{NH}_4\text{OH}$	28.0-30.0 base $\text{NH}_3$	Sigma Aldrich	Nanopartículas
Acetona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	99.5	Sigma Aldrich	Películas
Acetato de zinc	$((\text{O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	99.99	Sigma Aldrich	Nanopartículas
Nitrato de zinc hexahidratado	$(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	99.99	Sigma Aldrich	Nanopartículas
Hexametilentetramina	$(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)$	99.0	Sigma Aldrich	Nanopartículas

### 3.2 Obtención de óxidos metálicos

La síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos comprende diferentes métodos: sol-gel, sputtering, anodización electroquímica, deposición química de vapor, oxidación térmica, química húmeda, precipitación homogénea con urea. Se eligieron las dos últimas debido a que proporcionan un mayor grado de control sobre los productos de síntesis. Las propiedades de las nanopartículas vienen determinadas primariamente por los mecanismos de síntesis, por lo que fue esencial realizar procedimientos controlados.

### 3.2.1 Química húmeda

Comprende la formación de una sustancia sólida separable de una solución, ya sea convirtiendo la sustancia en una forma insoluble o cambiando la composición del disolvente para disminuir la solubilidad de la sustancia en él. Para un disolvente particular, hay una cierta solubilidad para un soluto, por lo que la adición en exceso de cualquier soluto dará lugar a la precipitación y la formación de nanocristales. Este método evita la aglomeración no deseada y falta de uniformidad en el tamaño y la forma de las partículas. La estrategia típica es provocar una explosión de nucleación corta para crear una gran cantidad de núcleos en un corto espacio de tiempo, y las semillas generadas se utilizan para la última etapa de crecimiento de partículas [134]. Por lo tanto, se produce la separación temporal de la nucleación y el crecimiento [135-136]. El sistema resultante consiste en partículas de diferentes tamaños. Las nanopartículas pequeñas son más inestables que las grandes y tienden a crecer o disolverse más rápido. Por lo tanto, a concentraciones de monómero relativamente altas se produce una tendencia de tamaño que conduce a la monodispersidad.

Cuando el crecimiento disminuye la concentración de monómero, algunas nanopartículas más pequeñas se encogen y eventualmente desaparecen mientras las partículas más grandes continúan creciendo, lo que lleva a una ampliación de la distribución del tamaño explicada mediante el mecanismo “Ostwald ripening”. Para procesos químicos húmedos, los óxidos metálicos (hidratados) ya sea en forma de sol, gel o partículas, se preparan típicamente mediante hidrólisis de las sales en medio ácido, ya sea mediante la mezcla directa de las sales y el ácido, o pasando la solución de sal a través de una resina de intercambio iónico. Mediante el uso de una apropiada concentración del ácido, el tamaño nanométrico de las partículas se modifica [137].

### 3.2.2 Precipitación homogénea

Una característica clave común del método de precipitación homogénea es la liberación controlada de los ligandos que participan en la reacción por otra fuente química en la solución [138]. La urea se descompone en amoníaco y ácido isocianico (HNCO). Dependiendo de la temperatura y la duración del calentamiento, es posible tener control del pH [139]. La preparación de partículas finas de óxidos metálicos (hidratados), específicamente de tamaños



nanométricos, ha sido un área de investigación activa. La precipitación de una solución acuosa en presencia de urea es una técnica conocida para obtener polvos de óxidos metálicos uniformes. La precipitación de sales metálicas solubles en una solución alcalina es comúnmente usada para obtener óxidos-hidróxidos de iones metálicos trivalentes y tetravalentes. Todos los parámetros microestructurales como forma y tamaño de la partícula, área superficial específica y porosidad son altamente sensibles al pH, concentración de iones metálicos, temperatura y tiempo de envejecimiento [140]. En los intentos de precipitar una sola sustancia de una solución que contiene varios componentes, a menudo se incorporan componentes no deseados en los cristales, lo que reduce su pureza y afecta la precisión del análisis. Dicha contaminación puede reducirse llevando a cabo las operaciones con soluciones diluidas y agregando lentamente el agente precipitante; En la precipitación homogénea se evita este problema debido a que el agente precipitante se sintetiza en la solución en lugar de agregarse mecánicamente. A temperaturas superiores a 60 °C, la descomposición es lo suficientemente rápida como para aumentar el pH de forma lenta y homogénea en toda la solución a niveles apreciables a los que es posible la precipitación de hidróxidos sin crear altos niveles de sobresaturación [141].

### 3.2.3 Óxido de tungsteno

Los productos químicos, incluido el tungstato de sodio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), hexacloruro de tungsteno ( $\text{WCl}_6$ ) y urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) se adquirieron de Sigma Aldrich, mientras que el ácido clorhídrico (HCl) de J. T. Baker.

#### **Química húmeda**

Primero se preparó una solución acuosa 0.2 M de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se dejó en agitación constante durante 60 minutos y radiación ultrasónica con el equipo de procesamiento de punta ultrasónica 118 (Sonics and Materials Inc., Newton, CT, EE. UU.), aplicando una frecuencia de 20 kHz y una potencia de 750 W con 1 pulsación por 2 segundos durante 30 minutos para obtener una solución homogénea. Posteriormente, se añadió gota a gota HCl concentrado hasta alcanzar el pH 1.4 de la solución. Después de eso, la solución se mantuvo en agitación constante durante 14 horas y una solución acuosa de ácido oxálico 0.2 M se añadió y se calentó a 80 °C. Luego, bajo agitación magnética, la solución se mantuvo a 80 °C durante 12 horas. Los

precipitados homogéneos de color amarillo obtenidos se filtraron y lavaron tres veces con agua desionizada para eliminar las sales residuales obtenidas de la síntesis. Finalmente, el precursor amarillo obtenido se secó a 100 °C durante 1 hora y se calcinó a 500 °C durante 8 horas. La muestra obtenida se denominó **WO3\_A**. El mismo procedimiento fue realizado para obtener la muestra **WO3\_B**, excepto por la molaridad inicial de la solución de tungstato de sodio, que fue 0.1 M.

### **Precipitación homogénea con urea**

Se utilizó hexacloruro de tungsteno como precursor de tungsteno y urea como agente de precipitación. A continuación, se prepararon por separado soluciones 0.5 M de  $WCl_6$  acuoso y 1 M de  $CH_4N_2O$ . Las dos soluciones se mezclaron en una proporción de 2:1 y se agitaron durante 30 minutos. Luego, la mezcla obtenida se sometió a ultrasonido con la punta ultrasónica durante 30 minutos para obtener una solución homogénea. Además, la solución se calentó a 95 °C y se mantuvo a esa temperatura hasta que el pH de la solución alcanzó 11. Los precipitados obtenidos se filtraron, centrifugaron y lavaron tres veces con agua desionizada para eliminar las sales residuales. Finalmente, el precursor amarillo obtenido se secó a 100°C durante 1 hora y se calcinó a 500 °C durante 8 horas. La muestra obtenida se denominó **WO3\_C**.

#### 3.2.4 Óxido de zinc

Los productos químicos, incluido el acetato de zinc ( $(O_2CCH_3)Zn \cdot 2H_2O$ ), nitrato de zinc hexahidrato ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), hexametilentetramina, (HMTA,  $C_6H_{12}N_4$ ), urea ( $CH_4N_2O$ ) e hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ), se adquirieron de Sigma Aldrich.

### **Química húmeda**

Se homogeneizó con un baño de ultrasonido 0.5 M de acetato de zinc dihidratado ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) disuelto en metanol ( $CH_3OH$ ) y agua desionizada ( $H_2O$ ) en una proporción 1:1. Posteriormente, se añadió hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) gota a gota hasta que la solución alcanzó un pH de 8 y se obtuvo el sol. Después, la solución se mantuvo en agitación constante durante 1 hora. Luego la mezcla se sometió a radiación ultrasónica con un equipo procesador de punta ultrasónica modelo 118 (Sonics and Materials Inc., Newton, CT, EE.UU.),

aplicando una frecuencia de 20 kHz y una potencia de 750 W con 1 pulsación por 2 segundos durante 30 minutos. El precursor de color blanco se filtró, se lavó con agua desionizada y etanol para eliminar los subproductos y el exceso de materiales de partida, así como para eliminar las sales obtenidas en el proceso de precipitación. El gel obtenido se mantuvo a temperatura ambiente para llevar a cabo la gelificación a lo largo de 72 horas hasta conseguir un xerogel. A continuación, el polvo se molió en un mortero de ágata y se calentó en atmósfera de aire en crisoles de alúmina en un horno de mufla (Prendo modelo MF) a 450 °C durante 12 horas. La muestra obtenida se denominó **ZnO\_A**.

### **Precipitación homogénea con HMTA**

Se utilizó nitrato de zinc hexahidrato como precursor de tungsteno y HMTA como agente precipitante. Se preparó una solución acuosa de 0.5 M de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en medio acuoso. Se agitó durante 30 minutos. Luego se sometió a ultrasonido con punta ultrasónica durante 30 minutos para obtener una solución homogénea. Además, la solución se calentó a 95 °C y se agregó gota a gota HMTA hasta que el pH de la solución alcanzó un pH de 6. El precipitado obtenido se filtró, centrifugó y se lavó tres veces con agua desionizada para eliminar las sales residuales. Finalmente, el polvo resultante se secó a 100 °C durante 1 hora y se calcinó a 500 °C durante 8 horas. La muestra obtenida se denominó **ZnO\_A**. Se realizó el mismo procedimiento cambiando la molaridad del precursor por 0.05M y se denominó **ZnO\_B**.

### 3.2.5 Óxido de estaño

El cloruro de estaño pentahidrato ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) se adquirieron de Sigma Aldrich.

### **Precipitación homogénea con urea**

Se utilizó cloruro de estaño pentahidrato como precursor de óxido de estaño y urea como agente precipitante. Se prepararon por separado soluciones de 0.4 M de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 0.8 M de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  en medio acuoso. Las dos soluciones se mezclaron en una proporción de 2:1 y se agitaron durante 30 minutos. Luego, la mezcla obtenida se sometió a ultrasonido con tina ultrasónica durante 30 minutos para obtener una solución homogénea. Además, la solución se

calentó a 95 °C y se mantuvo a esa temperatura hasta que el pH de la solución alcanzó 11. Los precipitados obtenidos se filtraron, centrifugaron y lavaron tres veces con agua desionizada para eliminar las sales residuales. Finalmente, el polvo obtenido se secó a 100°C durante 1 hora y se calcinó a 800°C durante 8 horas. La muestra obtenida se denominó **SnO<sub>2</sub>**.

### 3.3 Fabricación de sensores

Los sensores fueron fabricados a partir de los polvos de cada uno de los óxidos metálicos (WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub>), los cuales fueron dispersados sobre sustratos de vidrio mediante goteo en el caso de las películas de WO<sub>3</sub> y por la técnica de recubrimiento doctor blade para las películas de ZnO y SnO<sub>2</sub>. Los contactos fueron colocados con pintura de plata sobre los depósitos de óxidos metálicos.

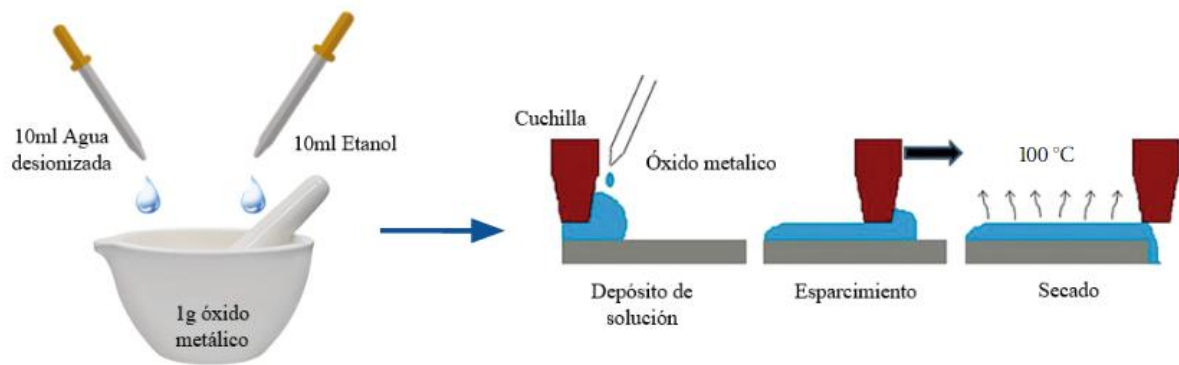
#### 3.3.1 Depósito por goteo

Para fabricar los sensores de WO<sub>3</sub>, se molió 1 gramo de cada muestra en un mortero de ágata con 10 mililitros de metanol y 10 ml de agua destilada para obtener una pasta homogénea semi-viscosa. A continuación, la solución resultante se depositó por goteo a 65 °C sobre un sustrato de vidrio de 1 x 0.5 centímetros. Las películas se secaron durante 2 horas a 100 °C para eliminar los residuos adicionales. Por último, se colocaron dos contactos de plata sobre la película depositada y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 2 horas. Este procedimiento se repitió para las tres muestras de WO<sub>3</sub>.

#### 3.3.2 Depósito por doctor blade

Se molió 1 gramo de cada muestra en un mortero de ágata con 10 mililitros de metanol y 10 mililitros de agua destilada para obtener una solución homogénea semi-viscosa. Luego, la solución resultante se colocó capa a capa sobre un sustrato de vidrio de 1 x 0.5 centímetros de ancho, usando un equipo doctor blade casero como el que se muestra en la figura 3.3. Después de la dispersión de cada capa, se colocó el sustrato sobre una parrilla a 100 °C para secar y se repitió el proceso de recubrimiento hasta obtener 5 capas. Para eliminar el solvente los sustratos

se secaron durante 2 horas a 100 °C. Finalmente, se colocaron dos contactos de plata sobre la película y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 2 horas. Este procedimiento se repitió para cada muestra de ZnO y SnO<sub>2</sub>.



**Fig. 3.3** Esquema general del método doctor blade para el depósito de películas ZnO

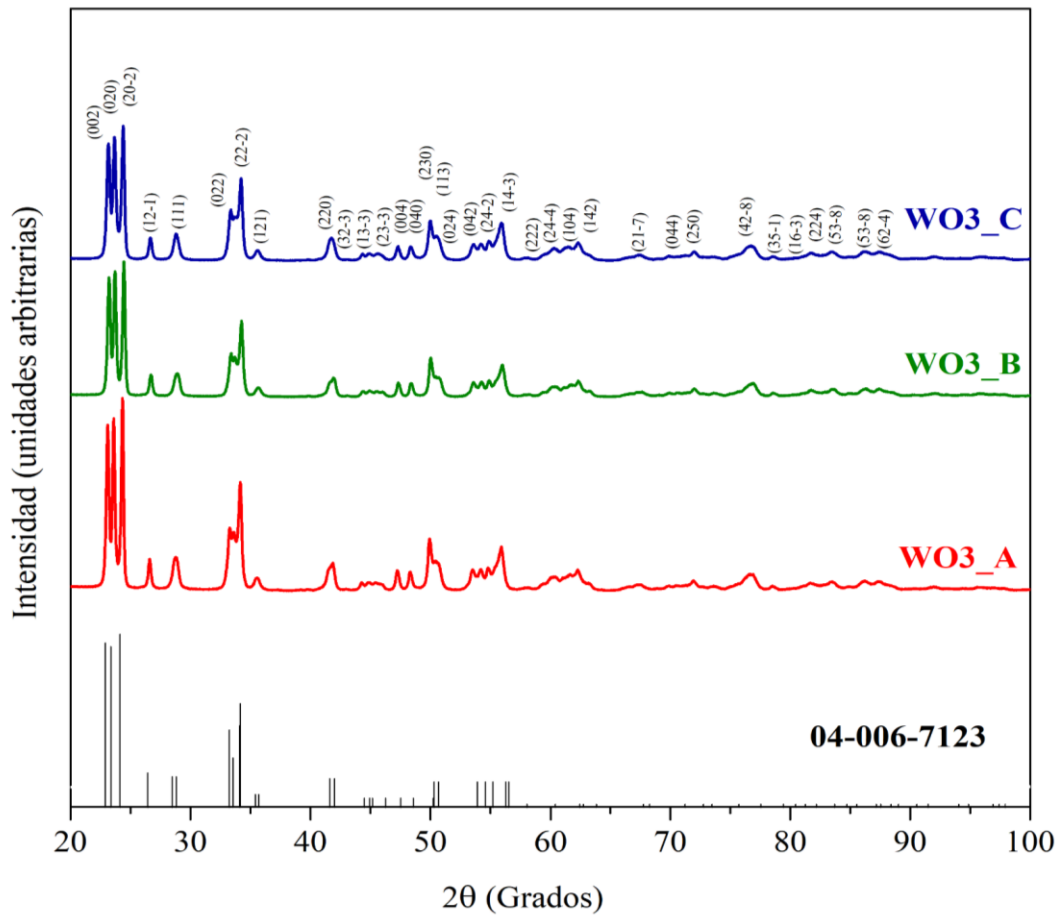
## CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1 Sensor WO<sub>3</sub>

En esta sección se sintetizaron polvos de WO<sub>3</sub> para estudiar el efecto de diferentes precursores y métodos de síntesis, se buscó entender las discrepancias asociadas a la moderada selectividad y altos tiempos de respuesta/recuperación. Conjuntamente los procesos de síntesis química por vía húmeda y precipitación homogénea han sido ampliamente explorados, sin embargo, se sabe que presentan algunas dificultades asociadas al control del tamaño de partícula y de la morfología [142-144]. En consecuencia, se utilizó radiación ultrasónica para reducir el tamaño de las partículas y determinar la influencia de dicha radiación en las propiedades estructurales y ópticas y en las respuestas de detección.

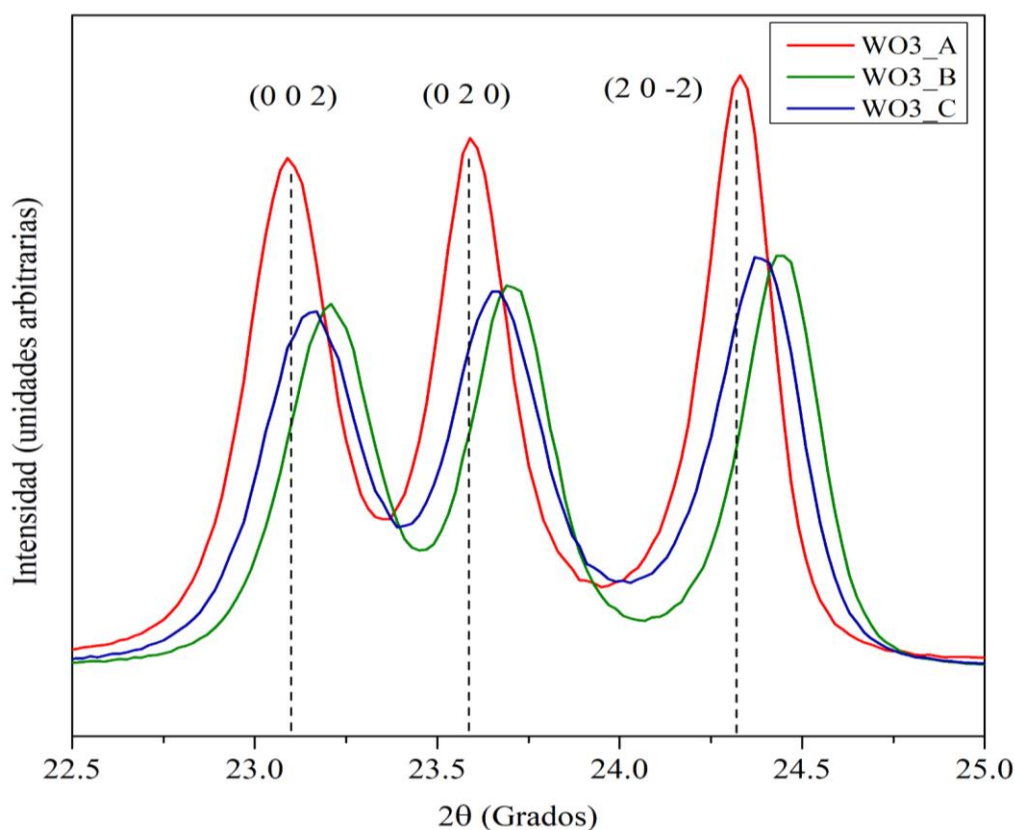
#### 4.1.1 Difracción de rayos X

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X para determinar las propiedades estructurales, parámetros de celda unitaria, la microdeformación, tamaño de cristalito y densidad de dislocaciones. Además, se llevó a cabo el refinamiento Rietveld para realizar una caracterización completa de los datos de difracción de polvos. La figura 4.1. muestra el patrón XRD de los polvos de WO<sub>3</sub>, revelando una cristalinidad con reflexiones intensas y características bien definidas. Los picos más intensos fueron 23.10°, 23.57° y 24.33° que corresponden a las reflexiones (002), (020) y (20-2) de la fase  $\gamma$ -WO<sub>3</sub> de acuerdo con la PDF (Powder Diffraction File) # 04-006-7123 de la base de datos ICDD PDF-4+2020. De acuerdo con los resultados no se detectaron reflexiones relacionadas con impurezas u otras fases presentes. El plano monoclinico-WO<sub>3</sub> (20-2) ha sido reportado por Ito y Morishita [145]. La fase  $\gamma$  de las muestras sintetizadas fue confirmada y concuerda con las nanopartículas de WO<sub>3</sub> puro reportadas por Meng et al, Szilágyi et al y Adhikari et al [146-148]. La estructura pertenece al grupo espacial P21/c (14).



**Fig. 4.1** Patrones XRD de polvos de  $\text{WO}_3$  comparados con la ficha PDF-4+2020 #04-006-7123.

La cristalinidad de la muestra  $\text{WO}_3\text{_A}$ , de mayor concentración, presenta picos más intensos en comparación con la muestra  $\text{WO}_3\text{_B}$ , de menor concentración. Las muestras presentan una diferencia de entre el 32 y el 43% en la intensidad relativa de los picos (véase Anexo A) en los tres picos principales característicos, conservando el perfil de forma. La figura 4.2 ilustra un desplazamiento considerable de los picos principales, debido a la concentración de la solución y al tipo de precursor en las muestras. Un cambio en la concentración en la solución ácida provoca variaciones en los procesos de protonación causando una disminución del valor del pH, lo que genera una posible amorfización de las muestras  $\text{WO}_3\text{_A}$  y  $\text{WO}_3\text{_B}$ . Mientras que la cristalización de la muestra  $\text{WO}_3\text{_C}$  fue en solución básica, generando una aglomeración de partículas. Los desplazamientos de los picos son causados por fallas de apilamiento, hermanamiento, tensiones internas de largo alcance, límites de grano, sub-límites, tensiones internas, tensiones de coherencia y heterogeneidades químicas [149].



**Fig. 4.2** Patrones XRD de polvos de  $\text{WO}_3$  que presentan desplazamiento de los picos.

El refinamiento de Rietveld reveló cambios en los parámetros de la celda unitaria que se muestran en la Tabla 4.1. El tamaño promedio de cristalitos se calculó mediante la ecuación 2.8. Se calculó un tamaño promedio de cristalito preciso para comparar con los datos disponibles, sin embargo, en la literatura se reportan posibles errores introducidos por la ecuación de Scherrer. Por lo tanto, el tamaño de cristalito se determinó también utilizando una ecuación de Scherrer modificada [150], y considerando los primeros 14 picos de difracción en el intervalo  $23^\circ$ - $50^\circ$  en  $2\theta$  (ver Tabla 4.1). La sensibilidad de sensores basados en óxidos metálicos depende fuertemente del tamaño de los cristalitos y se ha reportado que en el caso de sensores  $\text{WO}_3$ , la sensibilidad aumenta considerablemente con la disminución del tamaño de los cristalitos [151-152].



**Tabla 4.1** Parámetros de red ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ ), volumen de celda ( $V$ ), Valor R de Rietveld de perfil pesado ( $R_{wp}$ ), tamaño promedio de cristalito calculado mediante la ecuación de Scherrer básica ( $L$ ) y modificada ( $L^m$ ) de muestras de polvo de  $WO_3$ .

Muestras	$a$	$b$	$c$	$\beta$	$V$	$R_{wp}$	$L$	$L^m$
	[Å]			[°]	[Å] <sup>3</sup>	[%]	nm	
WO3_A	7.3122(3)	7.5327(3)	10.5639(5)	133.173(2)	581.8660	8.84	35.4	45.3
WO3_B	7.3163(3)	7.5410(3)	10.5564(4)	133.159(2)	582.4200	8.73	30.9	38.1
WO3_C	7.3192(3)	7.5350(3)	10.5642(6)	133.213(2)	582.6174	8.47	29.0	37.1

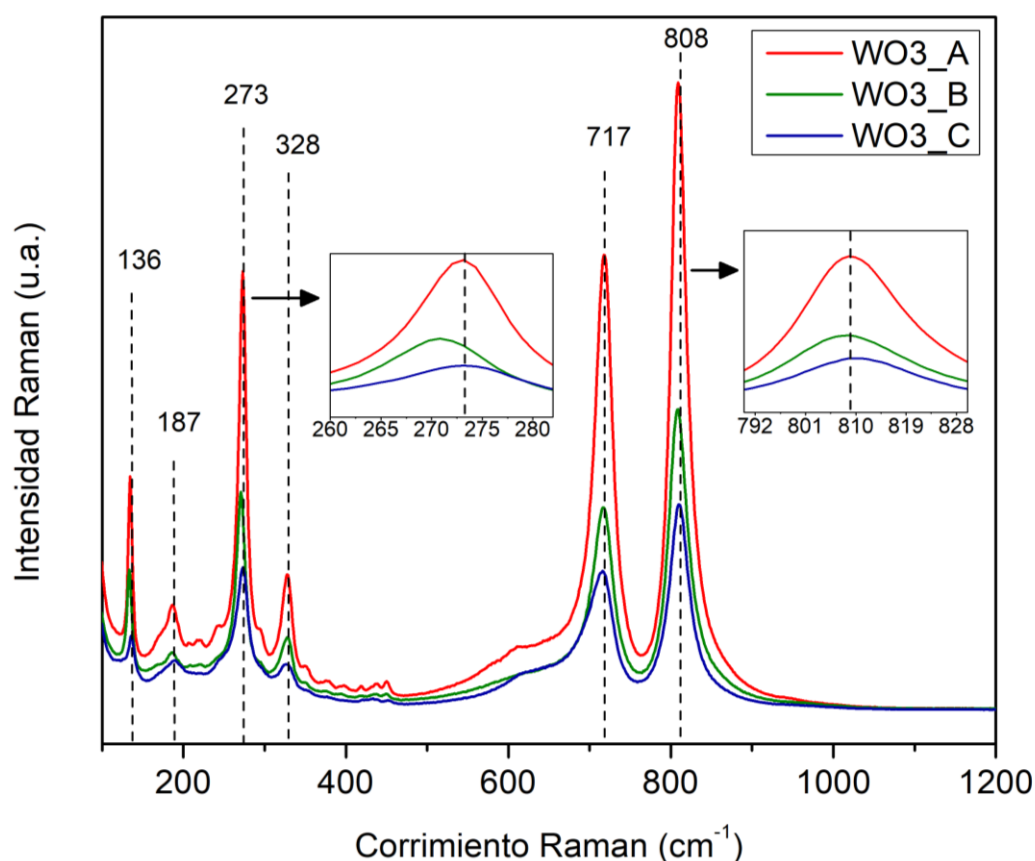
La microdeformación y la densidad de dislocación se calcularon mediante las ecuaciones 2.9 y 2.10. La mayor microdeformación se produce en la muestra WO3\_C (Tabla 4.2). Uno de los principales objetivos en la determinación del desempeño de los sensores de gas es detectar las vacancias de oxígeno, que proporcionan portadores de carga libre para transferir oxígeno del gas a los adsorbatos de oxígeno cargados negativamente [153]. La disminución de la microdeformación podría indicar una reducción de la concentración de las imperfecciones de la red, incluyendo las vacancias de oxígeno y a su vez la formación de películas de mayor calidad cristalina. Un aumento en el tamaño del cristalito está relacionado con la disminución de la microdeformación y, por lo tanto, disminución de la densidad de dislocaciones [154].

**Tabla 4.2** Valores de la microdeformación ( $\epsilon$ ) y densidad de dislocaciones ( $\delta$ ) extraídos del análisis de difracción de rayos X de las muestras de polvo de  $WO_3$ .

Muestras	Microdeformación	Densidad de dislocaciones
	[ $\epsilon \times 10^{-3}$ ]	[ $nm^{-2} \times 10^{-3}$ ]
WO3_A	0.4860	1.78
WO3_B	0.4858	1.83
WO3_C	0.4935	1.98

#### 4.1.2 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de las muestras de  $\text{WO}_3$  revelan la presencia de los cuatro modos vibracionales asociados a la fase monoclinica  $\gamma\text{-WO}_3$  en 273, 328, 717 y 808  $\text{cm}^{-1}$ . Los modos de vibración en 136 y 187  $\text{cm}^{-1}$  representan un modo fonónico de baja frecuencia asociado a los cambios de temperatura. Estas bandas débiles son características del  $\text{WO}_3$  cristalino. Los principales modos de vibración de la red de  $\text{WO}_3$  son las de estiramiento  $\nu$  de las cadenas O-W-O y los enlaces W-O en la región de 900-600  $\text{cm}^{-1}$ , de flexión  $\delta$  de las cadenas O-W-O en la región 400-200  $\text{cm}^{-1}$  y del movimiento fuera del plano por debajo de 200  $\text{cm}^{-1}$  [155-156]. El modo en 187  $\text{cm}^{-1}$  ha sido reportado asociado a los enlaces W-W en las nanopartículas de  $\text{WO}_3$  [157].



**Fig. 4.3** Espectros Raman de las muestras de polvo de  $\text{WO}_3$ . Las figuras insertadas revelan los desplazamientos de los modos fonónicos 273 y 808  $\text{cm}^{-1}$ .

La figura 4.3 confirma el aumento de la cristalinidad de las muestras con mayores concentraciones molares en las soluciones reactivas. Un espectro nítido y modos Raman intensos presentan bandas bien definidas que indican material cristalino. Las posiciones de las

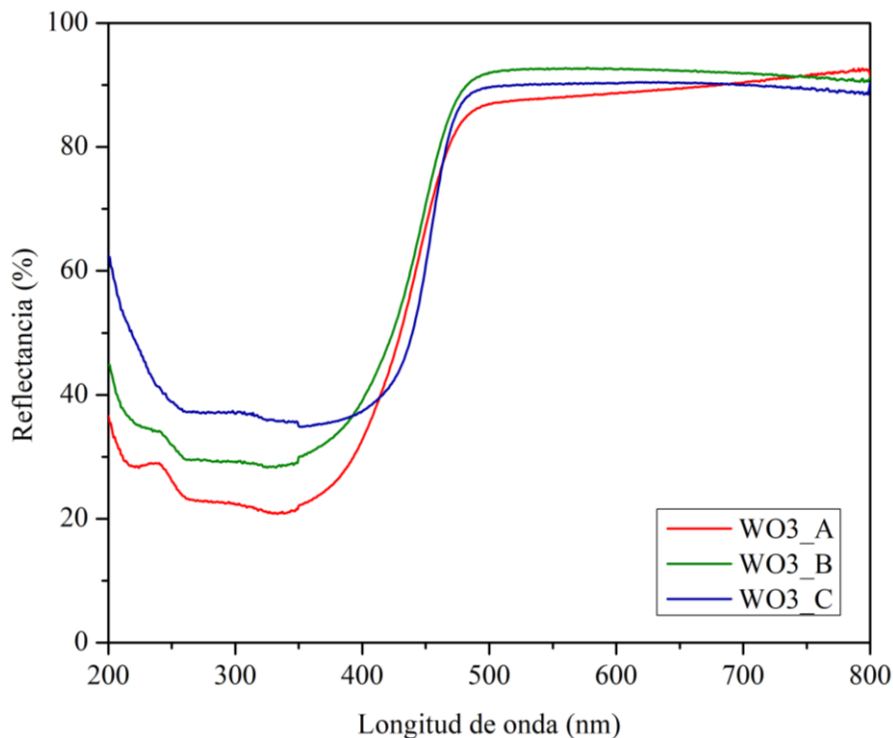
bandas vibracionales en el espectro Raman dependen del contenido de tungsteno. Cuanto mayor es el contenido de tungsteno, más altas son las frecuencias en las que aparecen las bandas y cuando se eliminan las moléculas de agua se produce un desplazamiento de las bandas Raman [157]. La tabla 4.3 muestra el FWHM de los modos de vibración más fuertes en los espectros Raman. El ensanchamiento de la FWHM puede estar asociado a un aumento de los defectos de la red, como ha sido reportado por Kosacki et al. [158].

**Tabla 4.3** Valores del ancho del pico de difracción a la mitad de la altura (FWHM) de los modos de vibración con mayor intensidad en el espectro Raman.

Modos de vibración	FWHM (cm <sup>-1</sup> )		
	WO3_A	WO3_B	WO3_C
136	5.77	6.92	8.32
273	10.80	12.84	16.60
328	12.09	12.41	15.38
717	25.80	35.24	38.37
808	23.59	28.56	29.18

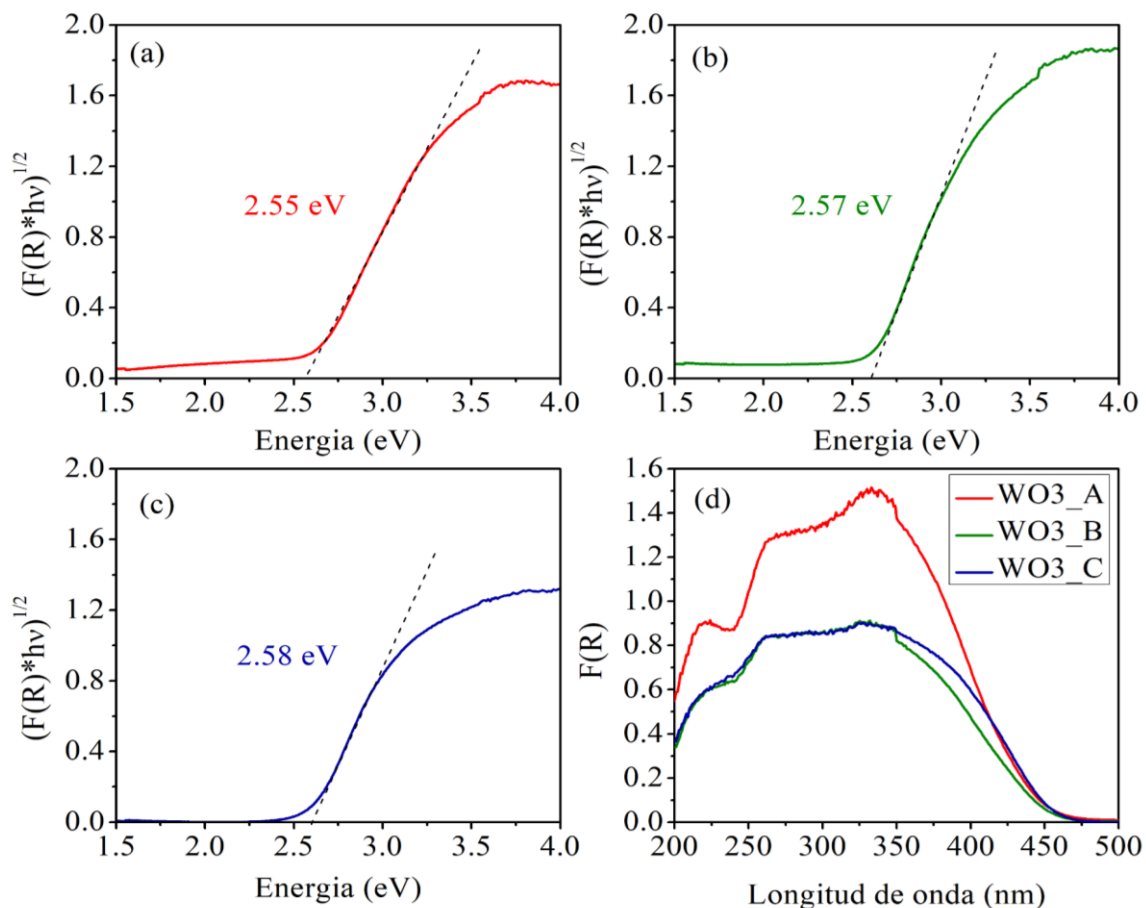
#### 4.1.3 Reflectancia difusa UV-Vis

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis (DRS) (Fig. 4.4) indicaron que las tres muestras absorben luz de 345 a 490 nm. Este aumento abrupto entre 400 y 450 nm en los espectros UV es típico y concuerda con los valores de la banda prohibida reportados para el WO<sub>3</sub>.



**Fig. 4.4** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de polvos de WO<sub>3</sub>.

La energía de banda prohibida en cada muestra se calculó empleando la ecuación 2.12. Las funciones  $K-M$  pueden verse en la Fig. 4.5 (a-c), donde se obtuvo una banda prohibida de 2.55 a 2.58 eV. Estos resultados están de acuerdo con reportes en la literatura [159-160]. La disminución de la banda prohibida en  $WO_3$  tiene una relación directa con la calidad cristalina y las modificaciones de la microestructura, justo como se observa entre la muestra  $WO_3\_A$  y  $WO_3\_B$ , en donde la primera posee mayor cristalinidad, la microdeformación es muy similar y, por lo tanto, hay una disminución en la banda prohibida, lo mismo sucede en el caso de la muestra  $WO_3\_C$  [161]. El espectro de absorción óptica es el resultado de las transiciones electrónicas de la banda de valencia a varios estados excitados por la excitación de la luz. La Figura 4.5 (d) expresa que las tres muestras exhiben absorción en la región UV en el rango 261-333 nm. También se observa un pico de absorción a 224 nm en la muestra  $WO_3\_A$ .



**Fig. 4.5** Determinación de la banda prohibida de (a)  $WO_3\_A$ , (b)  $WO_3\_B$ , (c)  $WO_3\_C$  y (d) curvas de absorción Kubelka-Munk.

#### 4.1.4 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de tres películas de  $WO_3$  fueron examinadas por SEM (figura 4.6). El tamaño de partícula en las películas parece ser muy similar en todas las muestras, sin embargo, fue posible distinguir un tamaño de partícula promedio de 158, 160 y 144 nm para las muestras  $WO_3\_A$ ,  $WO_3\_B$  y  $WO_3\_C$ , respectivamente. Además, las micrografías indican que las películas son compactas, homogéneas y la morfología granular es consistente con lo reportado con relación a películas de  $WO_3$  con tratamiento térmico alrededor de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por más de 4 horas [162-163]. Debido a la calidad de las imágenes no es posible determinar si éstas partículas están formados por cristales más pequeños, pero tomando en cuenta los resultados encontrados en la sección 4.1.1 en relación al tamaño de cristalito, se asume que es muy probable que sea así, incluso considerando el aumento del tamaño de partícula por efecto de la temperatura en el proceso de depósito, debido a que los sitios de nucleación son dependientes de la temperatura. De acuerdo con las micrografías, se observa una superficie rugosa, que es apta para aplicaciones de sensado de gases.

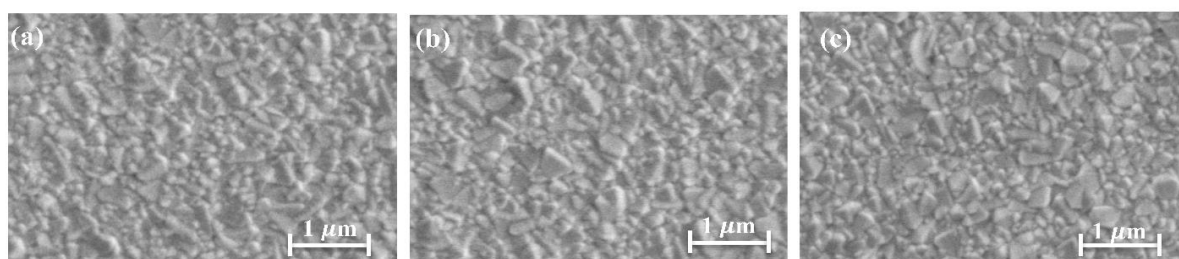
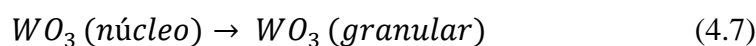
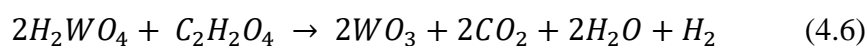
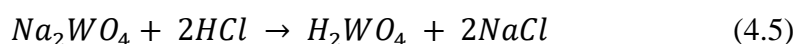


Fig. 4.6. Micrografía SEM de películas de  $WO_3$ . (a)  $WO_3\_A$ , (b)  $WO_3\_B$  y (c)  $WO_3\_C$ .

#### 4.1.5 Mecanismo de crecimiento

El mecanismo de crecimiento de las nanoestructuras de  $WO_3$  resultado del método de química húmeda puede resumirse en las siguientes reacciones [164]:



Se forma un precipitado de  $H_2WO_4$  después de añadir la solución de  $HCl$  en la solución de  $Na_2WO_4$ . Luego se añadió ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ), produciendo  $WO_3$ . El núcleo de cristal de  $WO_3$  se obtuvo cuando la temperatura de reacción superó la temperatura de descomposición del compuesto. Con una capa uniforme de  $WO_3$  como semilla, la nucleación en el sustrato es uniforme y se pueden cultivar películas nanoestructuradas de  $WO_3$ . Un esquema propuesto del mecanismo de crecimiento se puede observar en la figura 4.7.

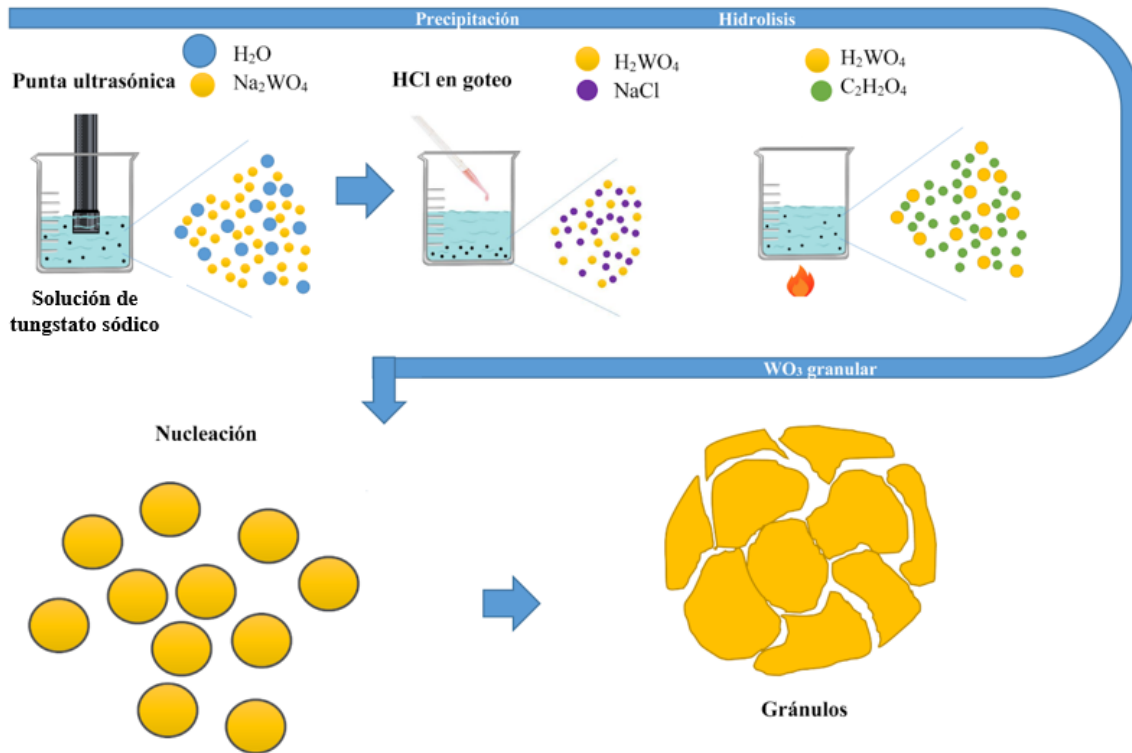
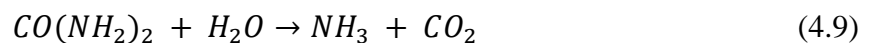


Fig. 4.7 Mecanismo de crecimiento de nanopartículas  $WO_3\_A$  y  $WO_3\_B$ .

Por otro lado, el mecanismo de crecimiento para la muestra  $WO_3\_C$  resultado del método de síntesis de precipitación homogénea con urea se puede resumir con las siguientes ecuaciones [161]:



Inicialmente  $WCl_6$  se disuelve en agua y forma iones característicos del cloruro de tungsteno, después se agrega urea que conduce a la producción de amoníaco, que a su vez proporciona el suministro controlado y continuo de iones  $OH^-$  al combinarse con agua. Los iones  $OH^-$  reaccionan con  $W^{+6}$  para formar  $W(OH)_6$  y finalmente al alcanzar temperaturas de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , el  $W(OH)_6$  se descompone en agua y  $WO_3$ . El mecanismo de crecimiento propuesto puede observarse en la figura 4.8.

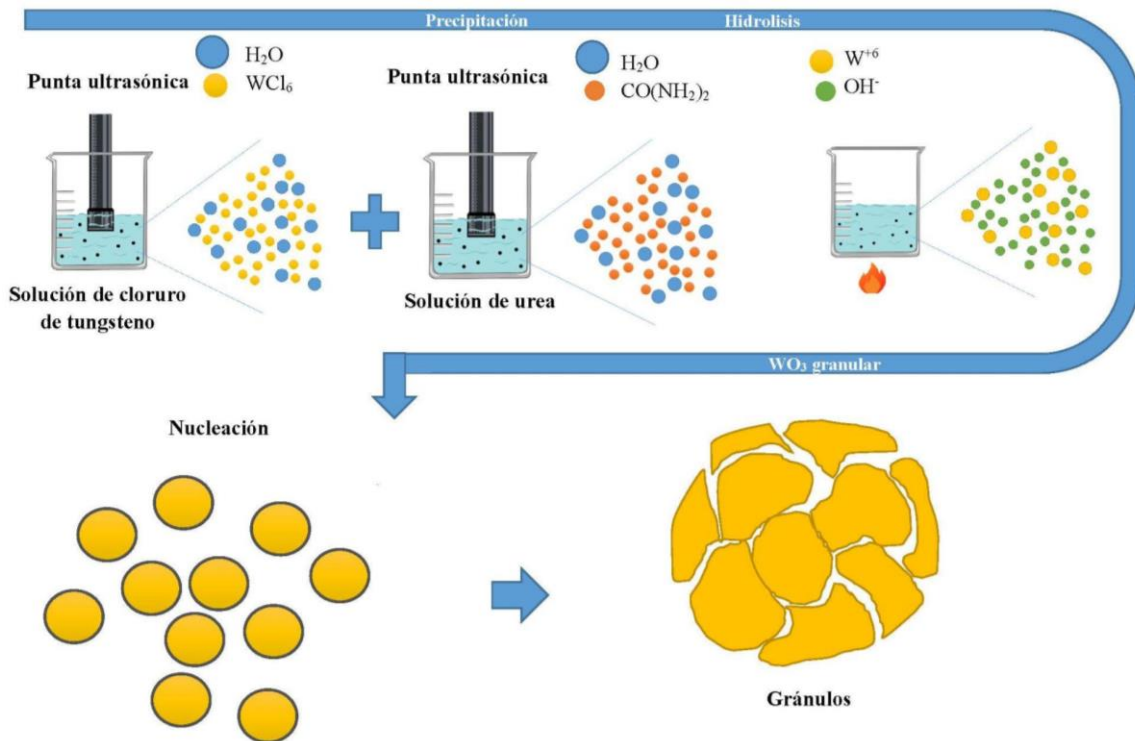
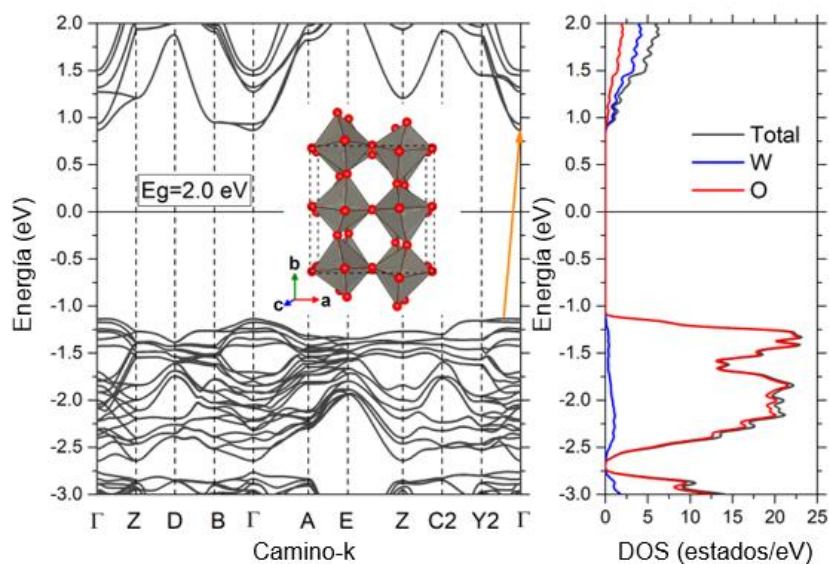


Fig. 4.8 Mecanismo de crecimiento de nanopartículas  $WO_3$ \_C.

#### 4.1.6 Cálculos teóricos

Partiendo de la estructura experimental monoclinica  $\gamma$ - $WO_3$  con grupo espacial P21/c (14) a temperatura ambiente, se realizaron los cálculos DFT para optimizar las posiciones atómicas y el volumen de la estructura. Las constantes de red y el volumen resultantes son  $a = 7.6\text{ \AA}$ ,  $b = 7.61\text{ \AA}$ ,  $c = 7.85\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 91.47^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  y  $56.765\text{ \AA}^3/\text{celda}$ , que están en buen acuerdo con otros informes [165-166]. La estructura cristalina consiste en átomos de tungsteno rodeados octaédricamente por átomos de oxígeno, pero estos octaedros están distorsionados por átomos de tungsteno que se desvían del centro como se ilustra en el recuadro de la figura 4.9. Las propiedades electrónicas del  $WO_3$ , panel izquierdo de la figura 4.9, tienen un comportamiento

semiconductor con una banda prohibida electrónica indirecta,  $E_g$ , de 2 eV. La transición indirecta en el centro del camino k de  $Y2-\Gamma$  compite con una transición directa en el punto  $\Gamma$ . Mientras que las bandas de valencia de -2.5 a -1 eV muestran una menor dispersión, característica de los óxidos, las bandas de conducción a partir de 1 eV indican una alta dispersión que sugiere una alta conductividad de electrones del  $WO_3$ . Además de la brecha fundamental de 2 eV, existe otra brecha en -2.7 eV. La densidad de estados (DOS) total, los estados de O(2p) forman la mayoría de las bandas de valencia, mientras que los estados de W(5d) y O(2p) forman la banda de conducción, y los estados de W(5d) contribuyen ligeramente a las bandas de valencia.

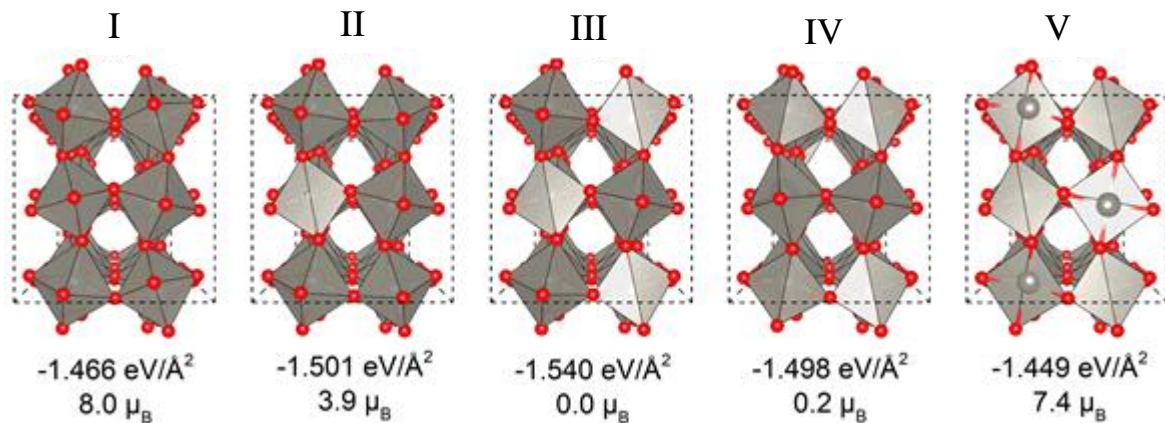


**Fig. 4.9** Panel izquierdo: Estructura de bandas electrónicas del  $WO_3$  a granel que ilustra la transición indirecta (flecha naranja) desde las bandas de valencia entre  $Y2$  y  $\Gamma$  y las bandas de conducción en  $\Gamma$ . El recuadro muestra una vista a escala de la celda unitaria con los átomos de O y W en color rojo y plateado, respectivamente. Panel derecho: densidad de estados total y resuelta por átomos. El nivel de Fermi está fijado en 0 eV.

Una vez realizada la optimización y caracterización del  $WO_3$ , se construyeron cinco modelos de superficie de  $WO_3$  (002) con diferentes terminaciones de oxígeno para adsorber moléculas de  $CO_2$ . La figura 4.10 presenta la cobertura de oxígeno de la siguiente manera: modelo I (completo), modelo II (3/4), modelo III (1/2), modelo IV (1/2) y modelo V (nulo). Las dos superficies, superior e inferior, tienen la misma cobertura de oxígeno manteniendo la simetría de inversión y evitando un momento dipolar artificial. Al principio, la energía de la superficie confirma que el modelo III de la Fig. 4.10 es el más estable con un momento magnético total nulo. Este modelo tiene media cobertura de átomos de oxígeno en la superficie con vacancias de oxígeno en octaedros como primeros vecinos más cercanos, dando átomos de tungsteno



coordinados en seis y cinco veces, en adelante  $W6f$  y  $W5f$ . Sin embargo, los siguientes vecinos más cercanos de los octaedros tienen átomos de oxígeno. Por lo tanto, los octaedros completos de  $WO_3$  corren a lo largo de las direcciones (110). El modelo IV también tiene la mitad de cobertura de oxígeno, pero con octaedros de  $WO_3$  completos a lo largo de las direcciones (100) o (010) con una magnetización casi nula. El modelo II está magnetizado y sólo tiene una vacancia de oxígeno en ambas superficies. Por lo tanto, los modelos II y IV están energéticamente degenerados en 3 meV. Finalmente, los modelos I y V tienen una cobertura completa y nula de oxígeno con una magnetización total de  $\sim 8 \mu_B$ . Cabe destacar que la mitad de los átomos de  $W5f$  se desplazan hacia arriba para quedar más expuestos e interactuar con otras especies. Los modelos II y IV concuerdan con informes anteriores en la literatura [167-168].

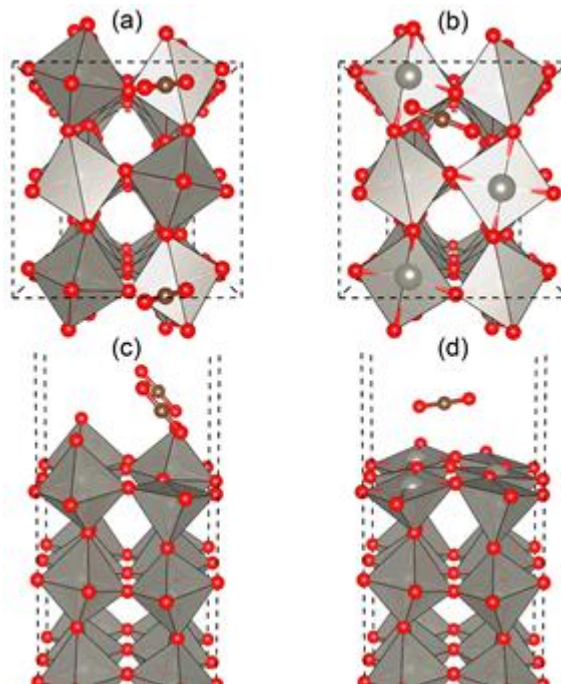


**Fig. 4.10** Vista superior de la superficie optimizada de  $WO_3$  (002) con varias terminaciones de oxígeno. La cobertura de oxígeno varía en las superficies inferior y superior para mantener la simetría. Las líneas discontinuas encierran la celda unitaria. La energía superficial calculada y el momento magnético total se muestran debajo de cada modelo.

Sin embargo, estos modelos no son favorables como el modelo III. Curiosamente, la repulsión electrón-electrón se reduce entre los átomos de oxígeno adyacentes en la parte superior de  $W6f$  cuando los primeros vecinos de  $W5f$  se mueven hacia abajo desde el plano (002), como se muestra en el modelo III. Por lo tanto, los modelos III y V se utilizan para adsorber moléculas de  $CO_2$ , como confirman los resultados experimentales que se presentarán más adelante.

En este trabajo se han estudiado varias orientaciones paralelas y perpendiculares de las moléculas en diferentes sitios de alta simetría en la superficie de  $WO_3$ ; a saber, las secciones superiores, hueca y puente entre el oxígeno y  $W5f$ . Las figuras 4.11 (a) y (c) muestran la estructura optimizada de las estructuras más estables para la adsorción de  $CO_2$  en el modelo III

sobre la superficie de  $\text{WO}_3$  (002). La configuración más estable se encuentra sobre el átomo  $W5f$ . La distancia media  $W5f-O$  entre el  $W5f$  más cercano y la molécula de  $\text{CO}_2$  es de  $2.88 \text{ \AA}$ , y la distancia entre los átomos de oxígeno de la superficie de  $\text{CO}_2$  y  $\text{WO}_3$  es de  $2.92 \text{ \AA}$ , con GGA (PBE). Las pruebas muestran una débil interacción entre el  $\text{CO}_2$  y la superficie. Sin embargo, el  $\text{CO}_2$  está inclinado con respecto a la superficie con un ángulo de  $\sim 54.4^\circ$ . Por otro lado, como se muestra en la Fig. 4.11 (b) y (d), la molécula de  $\text{CO}_2$  se orienta paralelamente a la superficie apuntando sus átomos de oxígeno hacia un átomo  $W5f$  en un sitio hueco. Aquí, la distancia  $W5f-O$  es de  $2.95 \text{ \AA}$ , mientras que la distancia entre los átomos  $O-O$  más cercanos de la molécula y la superficie es de  $2.87 \text{ \AA}$ . La energía de adsorción calculada para cada caso es de  $-60 \text{ meV}$  ( $-9.6 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ ) y  $-90 \text{ meV}$  ( $-1.4 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ) para el  $\text{CO}_2$  en los modelos III y V, respectivamente, mostrados en la Fig. 4.10.



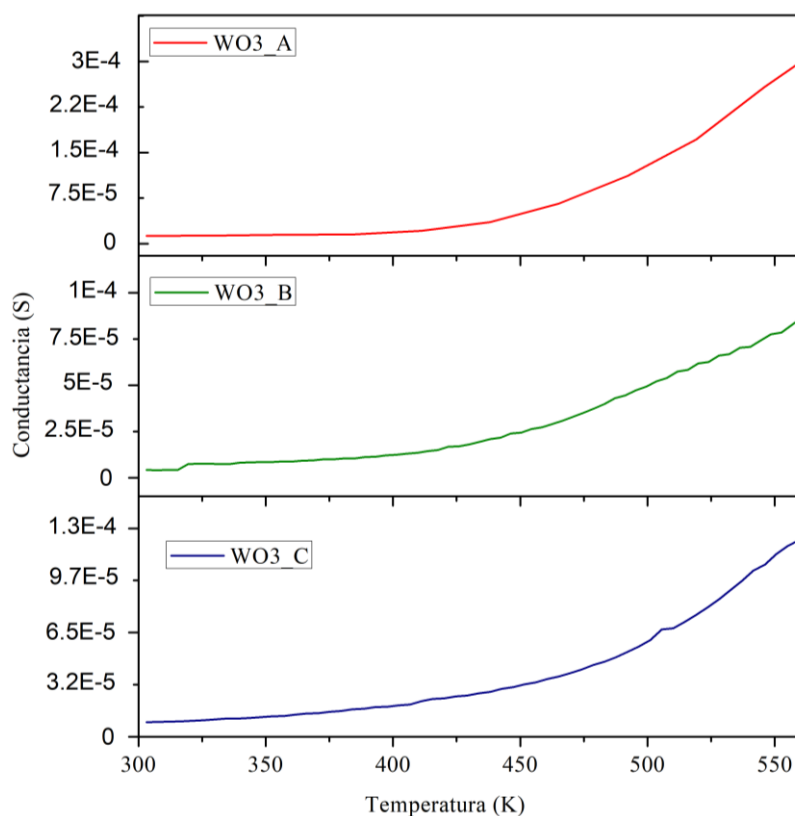
**Fig. 4.11** (a) Vista superior y (c) lateral del modelo III con moléculas de  $\text{CO}_2$  adsorbidas, mientras que (b) vista superior y (d) lateral del modelo V. Las líneas discontinuas encierran la celda unitaria. Los átomos de W, O y C están en color plateado, rojo y marrón, respectivamente.

Los cálculos con interacciones de Van der Waals presentan una interacción más fuerte con una energía de adsorción de  $-273 \text{ meV}$  en el modelo III y de  $-308 \text{ meV}$  en el modelo V por molécula de  $\text{CO}_2$ . La misma tendencia se conserva en DFT con GGA o VDW, con una diferencia de energía de  $-30 \text{ meV}$  para el proceso de adsorción entre los modelos III y V con GGA y  $-35 \text{ meV}$  con VDW. La mejora de la adsorción se produce porque los átomos de oxígeno de las moléculas tienden a unirse con dos planos de O y  $W5f$  de la superficie con las interacciones VDW en lugar

de un átomo de O y  $W5f$  con GGA. Este proceso de adsorción revela que las vacancias de oxígeno en la superficie de  $WO_3$  (002) adsorben ligeramente más fuerte que las superficies con media cobertura de oxígeno.

#### 4.1.7 Propiedades de detección de $CO_2$

En esta sección se analizaron en detalle las propiedades de detección de  $CO_2$  de las tres muestras de  $WO_3$  obtenidas. La figura 4.12 muestra la dependencia del cambio de resistencia eléctrica con la temperatura de los tres sensores cuando no han sido expuestos al gas objetivo. Es posible observar que la conductividad eléctrica aumenta a medida que aumenta la temperatura, lo que revela la naturaleza semiconductor del  $WO_3$ . La resistencia a 300 K es diferente en cada muestra y se conoce que la concentración de electrones en óxidos metálicos semiconductores está determinada en mayor medida por la concentración de defectos que en este caso es atribuida a vacancias de oxígeno. Los valores de resistencia de las muestras a 300 K pueden visualizarse en la tabla 4.4. Se realizaron cálculos para determinar la energía de activación de cada sensor, utilizando una adecuación de la ecuación de Arrhenius (sección 2.4.5).

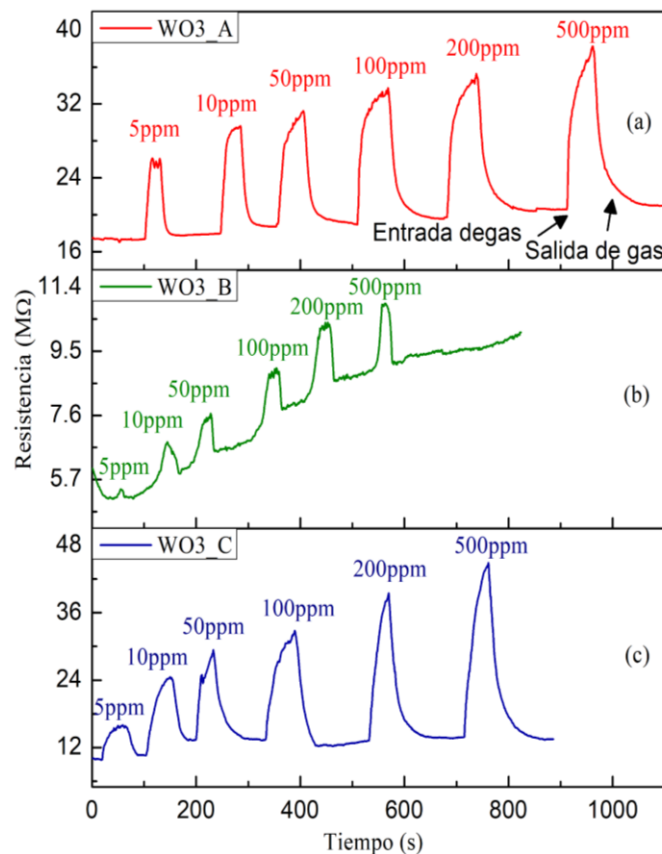


**Fig. 4.12** Dependencia de la conductancia eléctrica a la temperatura en sensores  $WO_3$ .

**Tabla. 4.4** Cálculo de energía de activación de sensores WO<sub>3</sub>

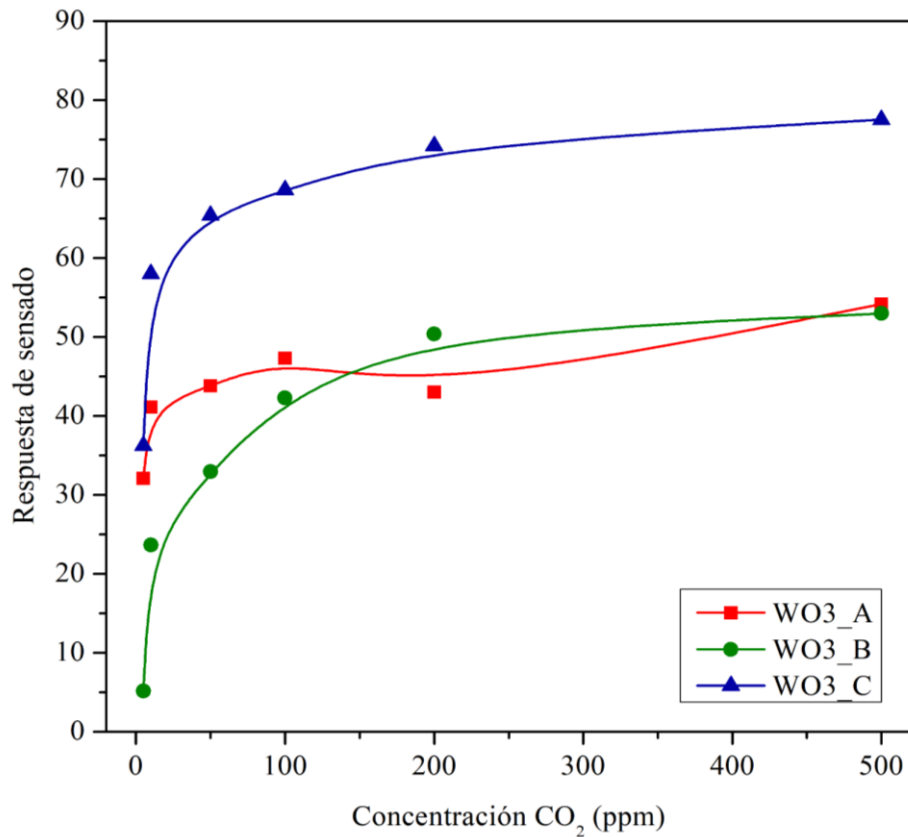
Muestra	Método de síntesis	Resistencia eléctrica a 300 K (MΩ)	Energía de activación (meV)
WO <sub>3</sub> _A	Química húmeda	78.1	2.69
WO <sub>3</sub> _B	Química húmeda	238.6	2.75
WO <sub>3</sub> _C	Precipitación homogénea	110.4	2.17

La figura 4.13 muestra las características dinámicas del CO<sub>2</sub> de las muestras WO<sub>3</sub>\_A, WO<sub>3</sub>\_B y WO<sub>3</sub>\_C que se determinan a partir de evaluar el cambio de resistencia en el tiempo para diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>. Como han informado varios autores, las respuestas máximas de detección de las películas de WO<sub>3</sub> se registraron a 300 °C debido a las especies de oxígeno superficiales más reactivas. De acuerdo a reportes en la revisión de la literatura, en este estudio, todas las mediciones de detección se realizaron a esta temperatura. La figura 4.13 muestra que los cambios de resistencia eléctrica tienen un aumento similar al de un interruptor con respecto a las diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> para todas las muestras. Al ser un gas oxidante, se sabe que el CO<sub>2</sub> forma carbonatos tras su adsorción en un óxido semiconductor, como el WO<sub>3</sub> [169]. Esta formación de carbonatos hace que el WO<sub>3</sub> pierda movilidad de electrones, lo que provoca un aumento de su resistencia eléctrica en la superficie.

**Fig. 4.13** Características dinámicas de las películas WO<sub>3</sub>\_A, WO<sub>3</sub>\_B y WO<sub>3</sub>\_C.

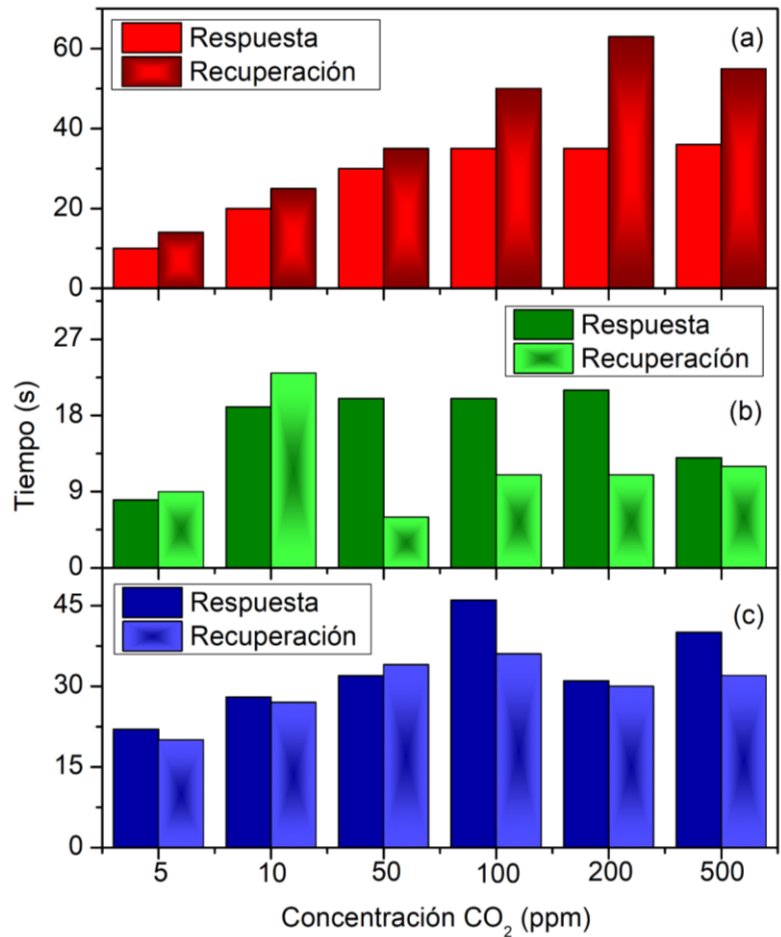
Además, en la figura 4.13 se observa que la resistencia eléctrica de las muestras de WO<sub>3</sub>\_A, WO<sub>3</sub>\_B y WO<sub>3</sub>\_C antes de la exposición al CO<sub>2</sub> a 300 °C fue de ~16.5, ~5.5, ~11.5 MΩ, respectivamente. Varios informes afirman que las discrepancias en la resistencia eléctrica se atribuyen a la presencia de vacancias en la superficie o a errores en la técnica de depósito. Se necesitan más estudios detallados para comprender las variaciones de la resistencia eléctrica. Del mismo modo, para todas las muestras el aumento de la resistencia con las concentraciones de CO<sub>2</sub> es exponencial. Se observó un cambio máximo de resistencia a ~38, ~11 y ~44 MΩ cuando se expuso a 500 ppm de CO<sub>2</sub> para las muestras WO<sub>3</sub>\_A, WO<sub>3</sub>\_B y WO<sub>3</sub>\_C, respectivamente. Por lo tanto, la muestra WO<sub>3</sub>\_C presenta un cambio de resistencia relativamente mayor debido a la presencia de una mayor cantidad de vacancias de oxígeno, tal y como se observa en los resultados computacionales (véase la sección 4.1.6) y a mayores microtensiones (véase la sección 4.1.1). La recuperación de la resistencia es evidente sólo en las muestras WO<sub>3</sub>\_A y WO<sub>3</sub>\_C. La muestra WO<sub>3</sub>\_B no presenta una recuperación completa de la resistencia y los informes en la literatura indican que esto puede ser debido a la reacción del CO<sub>2</sub> con los átomos de oxígeno adsorbidos y de la red de WO<sub>3</sub>, lo que resulta en un cambio semipermanente en la resistencia de la superficie.

Basándose en los cambios de resistencia, se calcularon las respuestas de detección de todas las muestras para cada concentración de CO<sub>2</sub> y se muestran en la figura 4.14. A partir de esta figura, es evidente que la respuesta de detección aumenta y finalmente tiende a saturarse a concentraciones más altas con la concentración de CO<sub>2</sub>. Esta respuesta de detección puede deberse a la saturación de las vacancias de oxígeno en la superficie, donde no se produce más adsorción de CO<sub>2</sub> independientemente de su concentración [170-171]. La sensibilidad fue de 0.3, 0.1 y 0.8 MΩ/s para WO<sub>3</sub>\_A, WO<sub>3</sub>\_B y WO<sub>3</sub>\_C, respectivamente.



**Fig. 4.14** Respuesta de detección de todos los sensores de gas WO<sub>3</sub> obtenidos para diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>.

La muestra de WO<sub>3</sub>\_C presenta la mayor respuesta de detección con un ~80%, este resultado sigue la presencia de una mayor cantidad de vacancias de oxígeno, una mayor microdeformación y un menor tamaño de cristalito (véase la sección 4.1.1). Al mismo tiempo, la espectroscopia Raman también confirmó una menor cristalinidad en la muestra WO<sub>3</sub>\_C con un mayor FWHM que concuerda con un mayor número de vacancias de oxígeno (véase la sección 4.1.2). Aunque la muestra WO<sub>3</sub>\_A parece ser el sensor con menor desempeño, en la figura 4.14 se observa que a bajas concentraciones de CO<sub>2</sub> (5, 10 y 50 ppm), este sensor tiene una respuesta de detección relativamente buena en comparación con la muestra WO<sub>3</sub>\_B.



**Fig. 4.15** Tiempos de respuesta y recuperación de los sensores: (a) WO<sub>3</sub>\_A, (b) WO<sub>3</sub>\_B y (c) WO<sub>3</sub>\_C.

Los tiempos de respuesta y recuperación de los sensores WO<sub>3</sub>\_A, WO<sub>3</sub>\_B y WO<sub>3</sub>\_C se muestran en la figura 4.15. Es importante notar que el WO<sub>3</sub>\_B no recupera su resistencia a los valores iniciales después de cada salida de gas. Esto provoca que los valores de tiempo de respuesta y de recuperación no sean reproducibles. Sin embargo, se calcularon los valores aproximados sólo con fines comparativos. La muestra WO<sub>3</sub>\_B presenta los tiempos de respuesta y recuperación más bajos, pero se producen debido a la baja sensibilidad y a la recuperación incompleta de la resistencia (véase la figura 4.13). Comparando los tiempos de respuesta de las muestras WO<sub>3</sub>\_A y WO<sub>3</sub>\_C, es evidente que la muestra WO<sub>3</sub>\_A tiene un tiempo de respuesta ligeramente más rápido de ~ 10-35 segundos. Por otro lado, la muestra WO<sub>3</sub>\_C tiene un tiempo de respuesta ligeramente superior de ~ 22-38 segundos. Comparando las figuras 4.14 y 4.15, el sensor más apropiado es el WO<sub>3</sub>\_A para una respuesta de detección más rápida pero moderada. Por el contrario, el sensor WO<sub>3</sub>\_C es la mejor opción para una respuesta de detección más alta y tiempos de recuperación moderados.

Las figuras 4.16 (a) y (b) muestran la repetibilidad y selectividad de las muestras de  $\text{WO}_3$  preparadas en este trabajo. De la figura. 4.16 (a), se observa que las medidas de repetibilidad de las muestras  $\text{WO}_3\text{_A}$  y  $\text{WO}_3\text{_B}$  muestran una respuesta estable para 500 ppm de  $\text{CO}_2$ , incluso después de 6 ciclos. Por otro lado, para la muestra  $\text{WO}_3\text{_B}$  al no recuperarse la resistencia, no se realizaron las pruebas de repetibilidad. La figura 4.16 (b) muestra la selectividad de los tres sensores para el  $\text{CO}_2$  sobre dos compuestos orgánicos volátiles (VOC) como la acetona y el etanol.

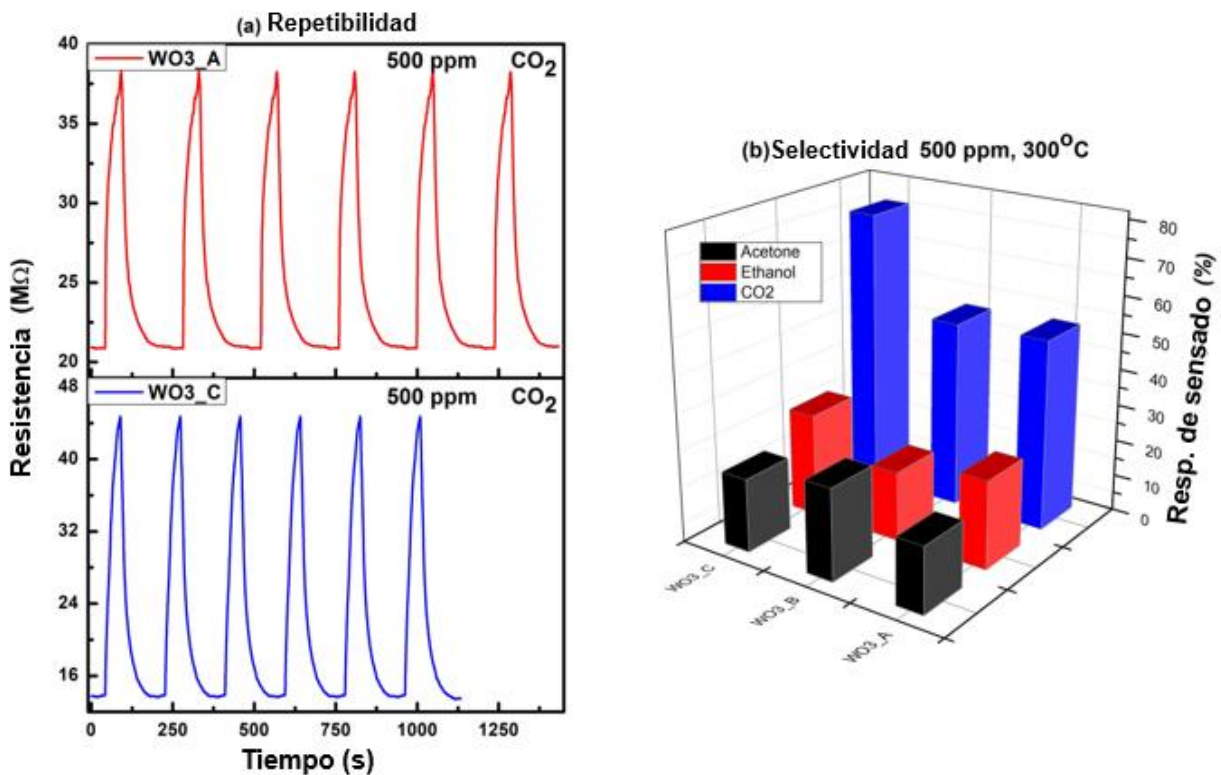


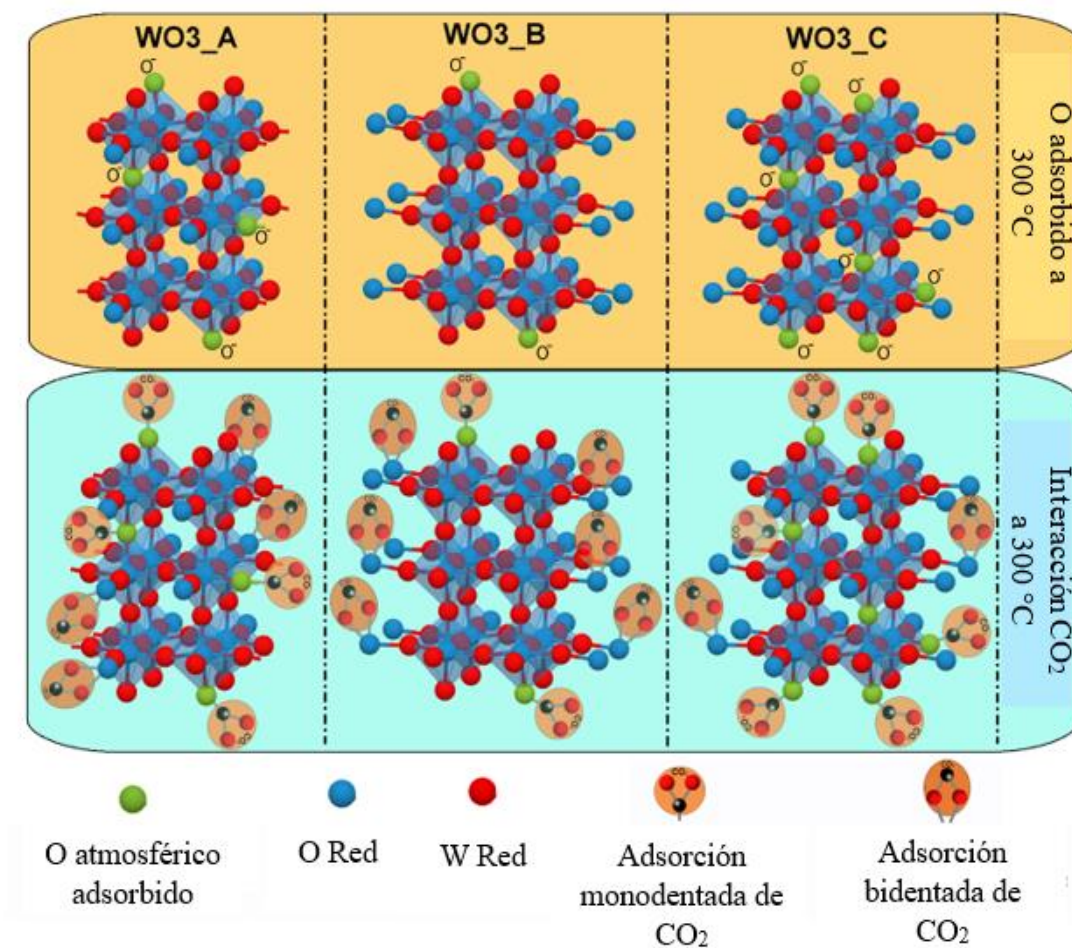
Fig. 4.16 (a) Repetibilidad y (b) Selectividad de los sensores de  $\text{WO}_3$ .

#### 4.1.6 Mecanismo de detección de $\text{CO}_2$

Se describió el efecto del método de síntesis sobre las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y de detección de  $\text{CO}_2$  de los sensores  $\text{WO}_3$ , encontrando una correlación de las propiedades físicas de las nanoestructuras de  $\text{WO}_3$  con la detección de gas  $\text{CO}_2$  que se describe a continuación. La superficie de todos los óxidos metálicos semiconductores está formada generalmente por numerosas vacancias de oxígeno que los convierten en buenos candidatos para los procesos de adsorción y desorción del oxígeno atmosférico a altas temperaturas. La



reacción del gas tóxico requerido con las diferentes especies de oxígeno adsorbidas resulta en el cambio de la resistencia eléctrica, que generalmente se registra como una respuesta de detección de gas [169]. Para los gases oxidantes como el  $O_2$  y el  $CO_2$ , la resistencia del sensor aumenta tras su interacción con semiconductores como el  $SnO_2$ , el  $ZnO$  y el  $WO_3$  [172]. En este trabajo, se observó una respuesta similar para todos los sensores, pero se observa diferencias en las características de los sensores  $WO_3\_A$ ,  $WO_3\_B$  y  $WO_3\_C$ , tal y como se comenta en la sección 4.1.7. Basándose en todos los resultados de caracterización obtenidos, se propone un mecanismo de detección de gases para los tres sensores de  $WO_3$ , como se muestra en la figura 4.17. Esta figura muestra que la fila superior representa la adsorción de oxígeno atmosférico (átomos verdes) en las vacancias de oxígeno disponibles en la superficie.



**Fig. 4.17** Mecanismo de detección de gas  $CO_2$  de los sensores  $WO_3\_A$ ,  $WO_3\_B$  y  $WO_3\_C$ .

El sensor el  $WO_3\_C$  tiene una alta cantidad de vacancias de oxígeno cuando la superficie presenta terminaciones de tungsteno u oxígeno. En el caso de la muestra  $WO_3\_A$ , se observó una cantidad moderada debido a las terminaciones de oxígeno. Por último, la muestra  $WO_3\_B$

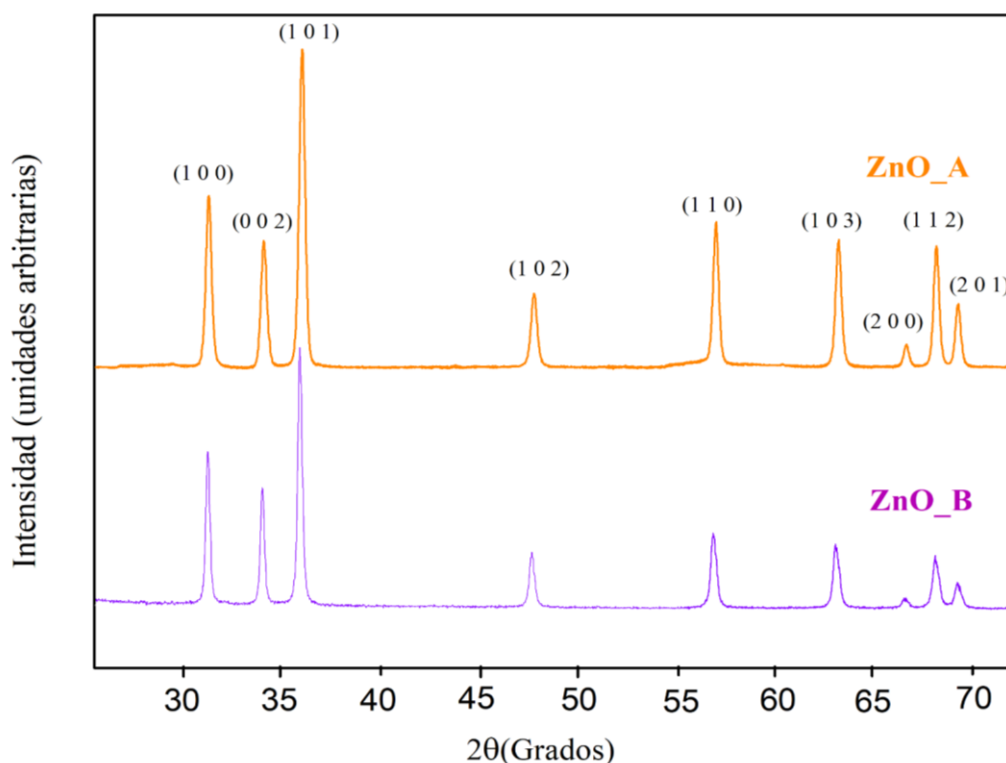
tiene un número menor de vacancias. Las vacancias de oxígeno y las terminaciones de la red en cada muestra se seleccionaron en base a los resultados computacionales. La fila inferior de la Fig. 4.17 muestra la interacción del CO<sub>2</sub> tanto con el oxígeno atmosférico adsorbido como con la red cristalina del WO<sub>3</sub>. El CO<sub>2</sub> se adsorbe tanto en forma monodentada como bidentada para producir carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) en la superficie. Se ha observado que el CO<sub>2</sub> interactúa principalmente con el oxígeno adsorbido o con el oxígeno de la red de cristales de WO<sub>3</sub> para producir carbonatos. La figura 4.17 muestra que la adsorción monodentada de las moléculas de CO<sub>2</sub> es preferible ya que interactúa con el oxígeno atmosférico adsorbido, mientras que es probable que se produzca una forma bidentada al interactuar con el oxígeno de la red de WO<sub>3</sub>. Los carbonatos producidos por la adsorción monodentada de CO<sub>2</sub> se desorben después de la evacuación del CO<sub>2</sub>, pero es probable que las moléculas de CO<sub>2</sub> adsorbidas de forma bidentada no se desorban nunca o se desorban más rápidamente debido al equilibrio de adsorción-desorción. Esta es la razón principal por la que la muestra de WO<sub>3</sub>\_B tiene la mayor cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido en forma bidentada, lo que da lugar a una disminución de la resistencia base (figura 4.13 b). En el caso de la muestra WO<sub>3</sub>\_C, la adsorción de CO<sub>2</sub> es mayor en la forma monodentada, lo que da lugar a respuestas de detección más altas con una recuperación completa de la resistencia. Como el número de interacciones es ligeramente mayor en comparación con la muestra WO<sub>3</sub>\_A, el tiempo de recuperación es ligeramente menor para la muestra WO<sub>3</sub>\_C. Por lo tanto, los sensores de WO<sub>3</sub> obtenidos en este estudio pueden utilizarse en diferentes aplicaciones industriales tanto a corto como a largo plazo con respuestas de detección relativamente más rápidas de ~30 segundos.

## 4.2 Sensor ZnO

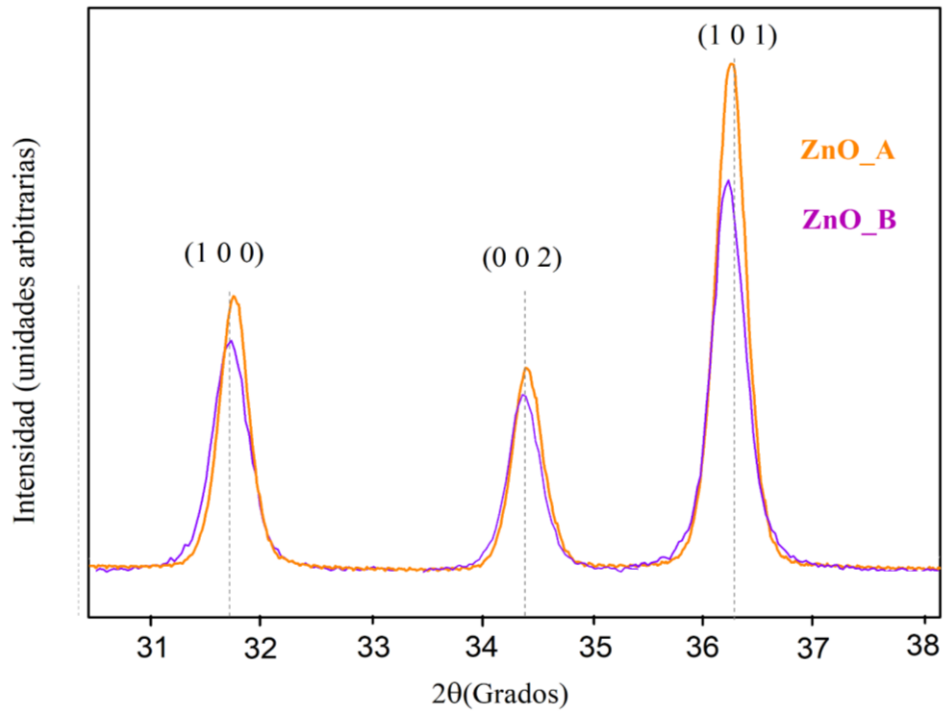
En esta sección, se estudia el efecto de los diferentes precursores y los métodos de síntesis de polvos de ZnO para con ello entender los retos asociados a su uso con temperaturas alrededor de 300 °C, temperatura usada generalmente en dispositivos de detección de gases, con la intención de ser usado en conjunto con otros materiales como WO<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub> sin depender de su gran desempeño reportado a temperatura ambiente. Se utilizó radiación ultrasónica para reducir el tamaño de las partículas y aprovechar la influencia de dicha radiación en las propiedades estructurales, ópticas y en las respuestas de detección. Se describe el efecto del método de síntesis sobre las propiedades estructurales, ópticas y de detección de CO<sub>2</sub> de los sensores ZnO, encontrando una correlación de las propiedades físicas de las nanoestructuras de ZnO con la detección de gas CO<sub>2</sub>.

#### 4.2.1 Difracción de rayos X

El análisis XRD permitió determinar los parámetros de estructura, como los parámetros de la celda, la identificación de la fase e identificar las reflexiones asociadas a los picos de difracción. Además, se llevó a cabo el refinamiento Rietveld para realizar una caracterización completa de los datos de difracción de polvos. La figura 4.18 muestra los patrones de difracción de rayos X de los polvos de ZnO\_A y ZnO\_B revelando una cristalinidad con reflexiones de difracción intensas y características bien definidas. Las reflexiones más intensas se observan a  $31.8^\circ$ ,  $34.4^\circ$  y  $36.2^\circ$ , y pueden asignarse a las reflexiones (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1) de la estructura wurtzita hexagonal según el PDF (Powder Diffraction File) # 04-009-7657 de la base de datos ICDD PDF-4+2020. No se detectaron picos relacionados con impurezas en estas muestras, así como otras fases. La figura 4.19 muestra una comparación de FWHM entre ZnO\_A y ZnO\_B. La tabla 5 incluye los resultados del refinamiento Rietveld, el cálculo del tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer y Scherrer modificada, utilizando los 9 picos principales de difracción entre  $30^\circ$  y  $70^\circ$ , la estimación de la microdeformación y la densidad de dislocaciones mediante el método de Williamson y Hall y el enfoque simple de Williamson y Smallman, respectivamente.



**Fig. 4.18** Patrones XRD de polvos de ZnO comparados con la ficha PDF-4+2020 #04-009-7657.



**Fig. 4.19** Patrones XRD de polvos de ZnO. Picos característicos en el intervalo 31-38°.

Han sido reportadas varias investigaciones que asumen que a medida que el tamaño de cristalito disminuye, mejora la respuesta del material cuando se utiliza como sensor de gas. Esto estaría relacionado con el área superficial, sin embargo, es importante que, para confirmarlo, se realice una verificación mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno [173-174].

**Tabla 4.5** Parámetros de red ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), volumen de celda ( $V$ ), Valor  $R$  de Rietveld de perfil pesado ( $R_{wp}$ ), tamaño promedio de cristalito calculado mediante la ecuación de Scherrer básica ( $L$ ) y modificada ( $L^m$ ) de muestras de polvo de ZnO.

Muestras	$a$	$b$	$c$	$V$	$R_{wp}$	$L$	$L^m$
	[Å]			[Å] <sup>3</sup>	[%]	nm	
ZnO_A	3.249(8)	3.249(8)	5.204(1)	54.933	12.6	33.9	36.6
ZnO_B	3.250(1)	3.250(1)	5.213(2)	55.062	6.10	25.7	29.2

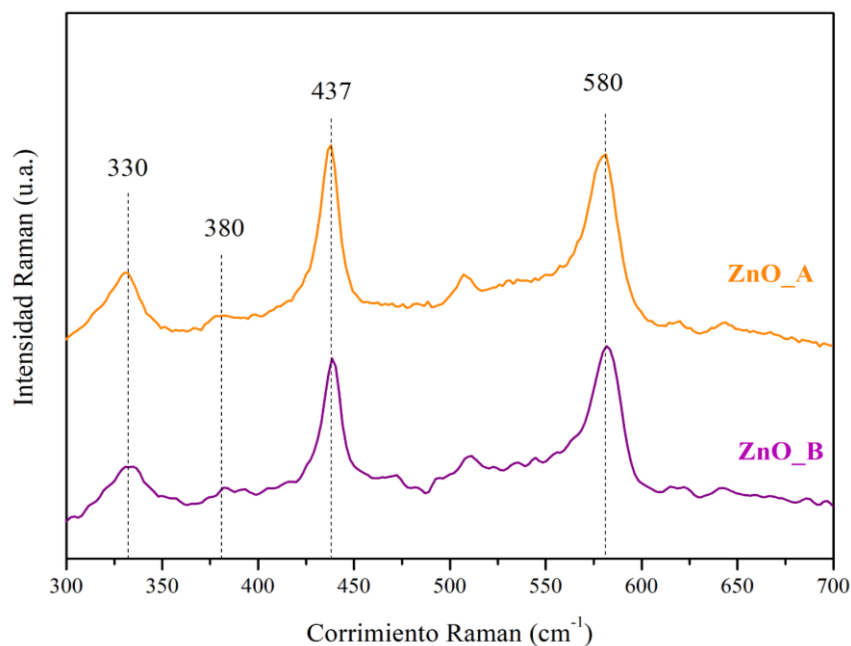
Las microdeformaciones corresponden a desplazamientos de los átomos con respecto a su posición en cristales que no tienen defectos. Además, la presencia de dislocaciones provoca este tipo de desplazamiento [175].

**Tabla 4.6** Valores de la microdeformación ( $\epsilon$ ) y la densidad de dislocaciones ( $\delta$ ) extraídas del análisis de difracción de rayos X de las muestras de polvo de ZnO.

Muestras	Microdeformación	Densidad de dislocaciones
	$[\epsilon \times 10^{-3}]$	$[\text{nm}^{-2} \times 10^{-3}]$
ZnO_A	0.891	1.44
ZnO_B	0.957	1.66

#### 4.2.2 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de las muestras de ZnO se observan en la figura 4.20, indicando la presencia de los modos fonónicos característicos para la fase hexagonal de este material semiconductor (ver tabla 4.7). De los resultados se observa que no existe una variación significativa en las bandas características por lo que se sugiere que el método de síntesis no influye en las propiedades estructurales de la fase. El modo  $E_{2H}$  suele ser el dominante, con mayor intensidad que refiere a la característica intrínseca del modo Raman-activo de la estructura wurtzita hexagonal del ZnO.



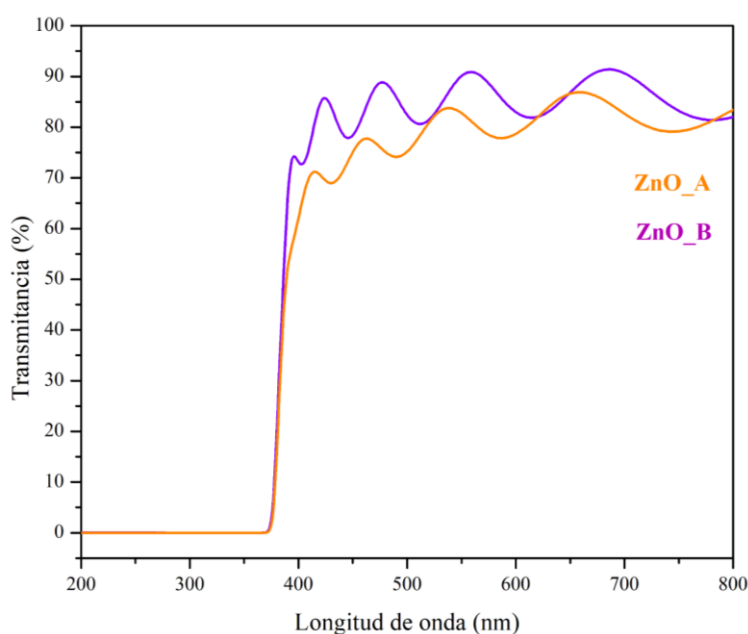
**Fig. 4.20** Espectros Raman de muestras de polvo de ZnO.

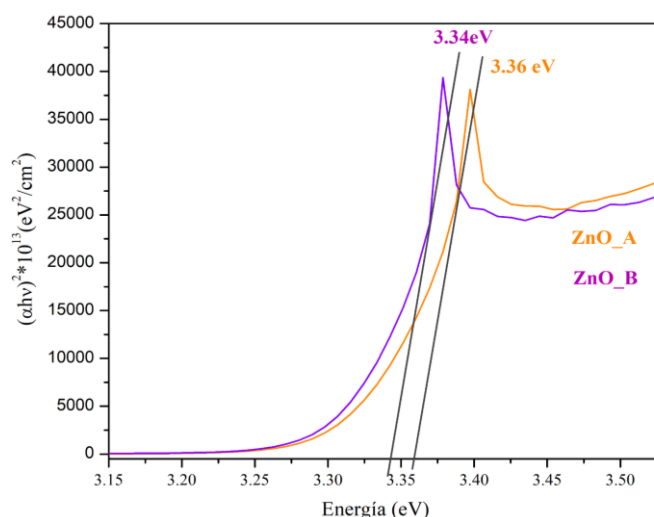
**Tabla 4.7.** Modos de vibración característicos de la fase hexagonal del ZnO entre 300 y 700  $\text{cm}^{-1}$ .

Modos de vibración $\text{cm}^{-1}$	Nombre	Descripción
330	$E_{2H}$	Modos fonónicos fundamentales
380	$A_1(\text{TO})$	Modos fonónicos fundamentales
437	$E_{2H}$	Modo intrínseco de Raman activo
580	$A_1(\text{LO})$	Modos fonónicos fundamentales

#### 4.2.3 Espectroscopía UV-Vis

Con la finalidad de conocer las propiedades ópticas de las películas de ZnO, se realizaron estudios de transmitancia óptica en el intervalo 200-800 nm. El espectro de transmitancia de las muestras depositadas de ZnO a partir de polvos obtenidos usando las técnicas de síntesis basadas en química húmeda y precipitación homogénea se presenta en la figura 4.21. La gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  en función de la energía del fotón  $h\nu$  (véase fig. 4.22) permite calcular la banda prohibida de ambas muestras dando como resultado 3.36 y 3.34 eV para las muestras ZnO\_A y ZnO\_B, respectivamente. Estos resultados son congruentes con lo reportado en la literatura donde se informa una banda prohibida de 3.29 y 3.3 eV para ZnO prístino con acetato de zinc como precursor [176-177]. Se ha reportado con anterioridad que tres factores principales modifican la banda prohibida de muestras de ZnO: la microdeformación (cristalinidad asociada), el dopaje con otros elementos y la presencia de una fase amorfa [178-180]. En este caso al igual que las muestras de  $\text{WO}_3$  se aprecia una relación entre la cristalinidad y la microdeformación.

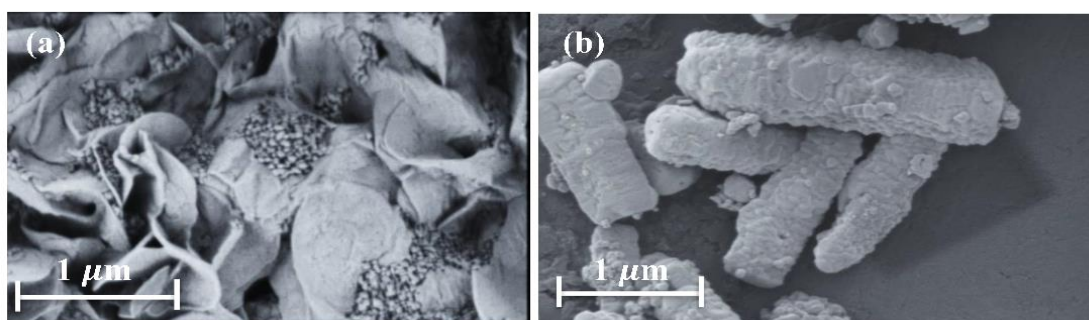
**Fig. 4.21** Transmitancia de películas de ZnO.



**Fig. 4.22.** Gráfico de Tauc del análisis UV-Vis para los cálculos de banda prohibida de películas de ZnO para  $n=2$ .

#### 4.2.4 Microscopía electrónica de barrido

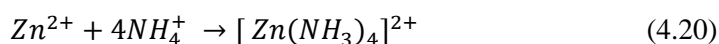
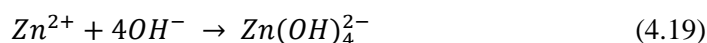
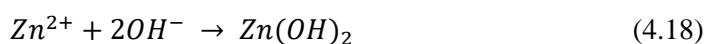
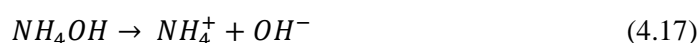
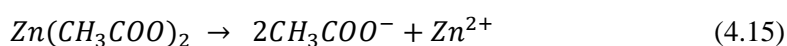
La morfología de las muestras ZnO fueron examinadas con SEM. En la figura 4.23 (a) se observa una morfología tipo flor formada por hojuelas, característica del ZnO sintetizado por química húmeda controlando la temperatura y el pH. La morfología consiste en flores formado pétalos multicapa y agregados causados probablemente por efecto de las 12 horas de tratamiento térmico lo que formó partículas con límites de grano bien definidos. La morfología de la muestra ZnO\_A es congruente con lo reportado en la literatura, en donde consiguieron controlar el tamaño y forma del ZnO nanoestructurado. Ajustando el pH entre 5 y 6 obtuvieron nanorodillos y entre 8 y 10 obtuvieron nano hojuelas [181]. En el caso de la muestra ZnO\_B que se observa en la figura 4.23 (b) se visualiza una morfología de tipo rodillo, característica del óxido de zinc ZnO (101) en procesos de síntesis con HMTA durante periodos largos de añejamiento y con pH inferiores a 8 [182-184]. Se observa rugosidad y una aparente alta área superficial, característica de esta morfología, lo que podría beneficiar una mayor sensibilidad en las pruebas de detección de gases [185].



**Fig. 4.23.** Micrografías de (a) ZnO obtenido mediante química húmeda y (b) ZnO obtenido usando el método de precipitación homogénea.

#### 4.2.5 Mecanismo de crecimiento

El posible mecanismo de crecimiento de las estructuras tipo flor y agregados se muestra esquemáticamente en la figura 4.24. El crecimiento de ZnO vía química húmeda utilizando acetato dihidratado de zinc como precursor ha sido estudiado por varios grupos [186-189]. El método de síntesis incluyó en primer lugar, la obtención del sol, mediante reacciones de solvatación e hidrólisis gracias a la adición de reactivos en la solución del precursor. Luego, en segundo lugar, el proceso de gelificación, donde la condensación del sol lo convierte en gel. Todo este proceso podría expresarse en términos de las siguientes reacciones:



La interacción del acetato de zinc con el agua y metanol produce la disociación de especies en iones de zinc y acetato respectivamente, como se muestra en la reacción (4.15). El metanol lleva a cabo el proceso de disolución, mientras que el agua favorece la etapa de hidrólisis. El metanol reacciona más fácilmente y con un mayor grado de polimerización, lo que es necesario para formar el gel a partir del sol [190]. El proceso de hidrólisis libera iones  $OH^-$  y  $CH_3COO^-$  como se observa en la reacción (4.16). Del mismo modo, hay una generación de iones  $OH^-$  debido a la adición de hidróxido de amoníaco (ecuación 4.17). Estos iones  $OH^-$  son importantes en el proceso debido a que los centros de nucleación de ZnO son producidos por la reacción de estos y por iones  $Zn^{2+}$  como se describe en las reacciones (4.18), (4.19) y (4.20). Simultáneamente, se produce la cristalización del ZnO debido a la reacción de los iones complejos. Generalmente, el ion complejo  $Zn(OH)_2$  conduce a la formación de moléculas de ZnO, sin embargo, en un exceso de álcali, el  $Zn(OH)_2$  reacciona en mayor proporción con los iones  $OH^-$ , dando lugar a los iones complejos  $Zn(OH)_4^{2-}$ . Asimismo, se formaron iones complejos  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  debido a la interacción de  $Zn^{2+}$ ,  $OH^-$  y  $NH_4^+$ . Se ha reportado el crecimiento en forma de flor como resultado del uso de la solución de metanol y el tratamiento ultrasónico en el proceso de



síntesis [191]. Las flores de ZnO formadas por nanohojas proceden de aglomerados de núcleos de ZnO que actúan como semillas. En cuanto a la morfología en forma de flor formada por los pétalos, se puede controlar mediante la modulación del pH. En el caso de las nanoestructuras de ZnO, un pH en torno a 8-10 provoca este tipo de morfología [192].

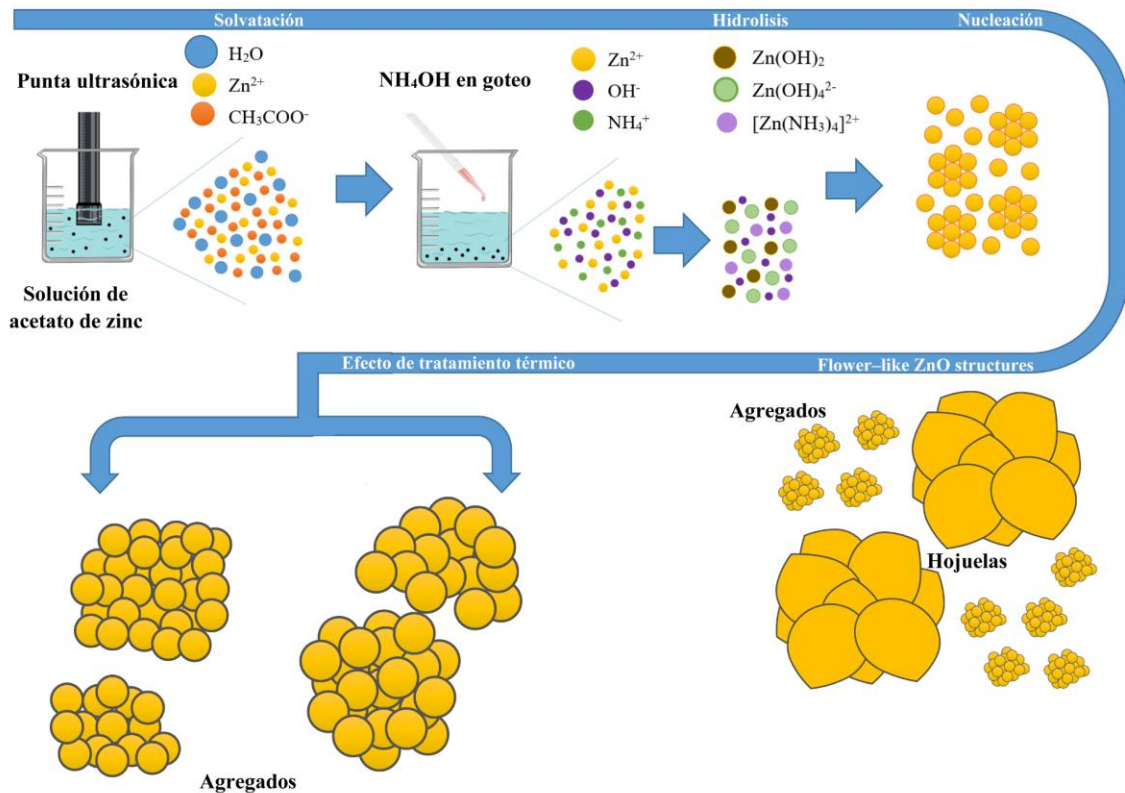
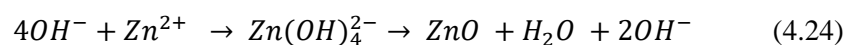
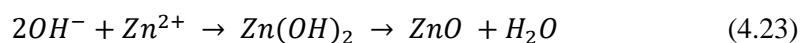
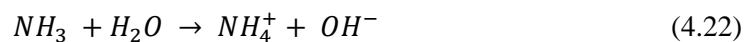
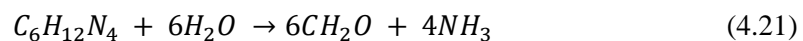


Fig 4.24. Mecanismo de crecimiento de nanopartículas de ZnO\_A.

El mecanismo para la muestra ZnO\_B con morfología tipo varilla es muy similar a la muestra ZnO\_A, donde la precipitación de las especies de zinc tiene lugar mediante formación de complejos con  $OH^-$  de tal forma que el proceso puede expresarse en términos de las siguientes reacciones [184]:



El HMTA se descompone con el aumento de temperatura, formando formaldehído y amoníaco como se observa en la ecuación 4.21. El amoníaco reacciona con el agua para producir iones  $OH^-$  (Ec. 4.22). Los iones  $OH^-$  promueven la formación cristalina de ZnO (Ec. (4.23 y 4.24)),

$Zn^{2+}$  reaccionan con  $OH^-$  para formar complejos de zinc ( $Zn(OH)_2$  y  $Zn(OH)_4^{2-}$ ) que actúan como unidad de crecimiento y la nucleación de las nanoestructuras de ZnO respectivamente. El HMTA proporciona una fuente continua de aniones de hidróxido para estimular la reacción de precipitación [193]. Ha sido reportado que cambios en el valor del pH inducen la formación de diferentes nanoestructuras de ZnO como se confirmó en la sección 4.2.4 en las micrografías SEM. El posible mecanismo de crecimiento de las estructuras tipo rodillo se muestra esquemáticamente en la figura 4.25.

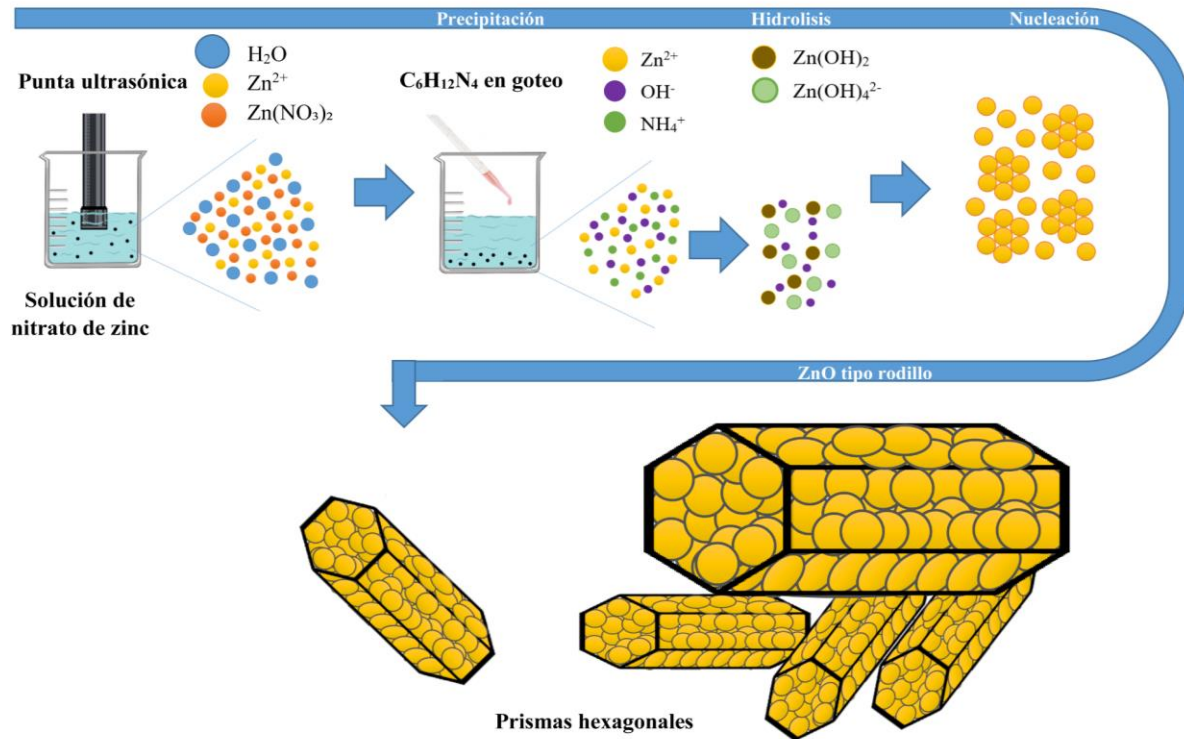
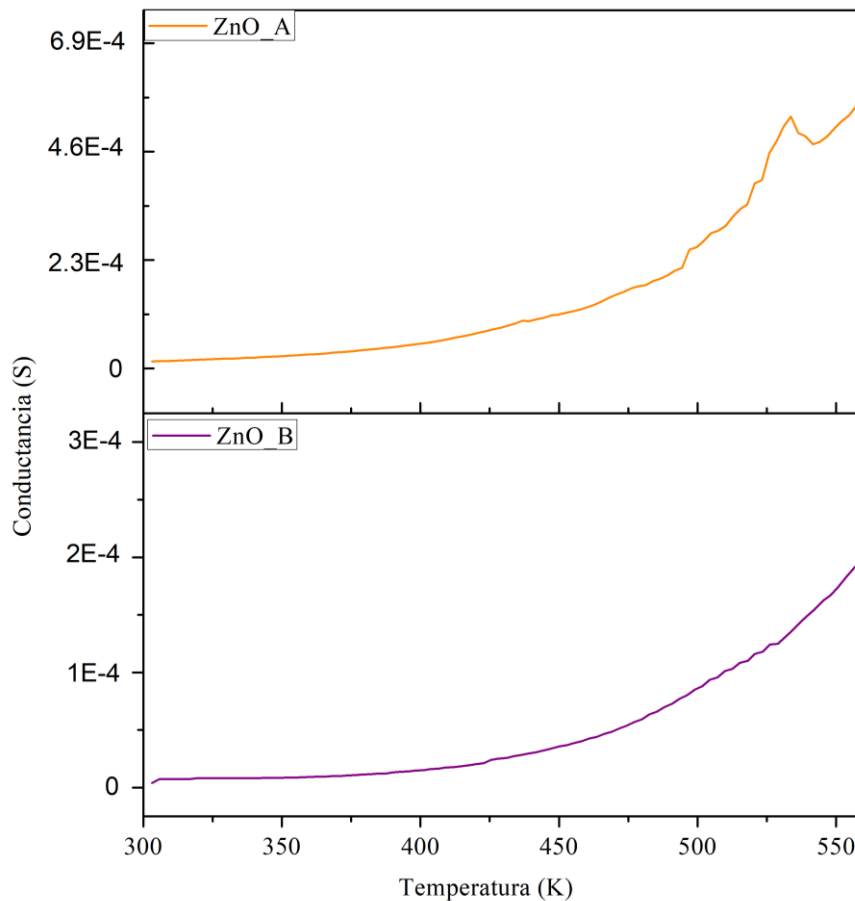


Fig. 4.25. Mecanismo de crecimiento de nanopartículas de ZnO\_B.

#### 4.2.6 Propiedades de detección de CO<sub>2</sub>

En esta sección se analizaron las propiedades de detección de CO<sub>2</sub> de las dos muestras de ZnO. La figura 4.26 muestra la dependencia del cambio de resistencia eléctrica con la temperatura de los dos sensores cuando no han sido expuestos al gas objetivo. Es posible observar que la conductividad eléctrica aumenta a medida que aumenta la temperatura, lo que revela la naturaleza semiconductor del ZnO. La resistencia a 300 K es diferente en ambas muestras, la diferencia puede radicar en la cantidad de vacancias de oxígeno intrínsecas, producidas en diferente magnitud asociado a los métodos de síntesis (véase tabla 4.8). Se realizaron cálculos para determinar la energía de activación de cada sensor, utilizando una adecuación de la

ecuación de Arrhenius (sección 2.4.5). La energía de activación es menor en la muestra ZnO\_B lo que predice un aumento de la respuesta de detección con respecto a la muestra ZnO\_A.



**Fig. 4.26** Dependencia de la conductancia eléctrica a la temperatura en sensores ZnO.

**Tabla. 4.8** Cálculo de la energía de activación de sensores de ZnO.

Muestra	Método de síntesis	Resistencia eléctrica a 300 K (MΩ)	Energía de activación (meV)
ZnO_A	Química húmeda	64.6	3.01
ZnO_B	Precipitación homogénea	258.3	2.84

La figura 4.27 muestra las características dinámicas del CO<sub>2</sub> de las muestras ZnO\_A, y ZnO\_B. A pesar de que el ZnO es un fuerte candidato en aplicaciones de sensado a temperatura ambiente, se realizaron estas pruebas en una temperatura de operación de 300 °C con la finalidad de homogeneizar el análisis ya que uno de los objetivos de este trabajo es utilizar 3 sensores de diferentes óxidos metálicos en un mismo dispositivo, bajo las mismas

características de operación. A pesar de las propiedades que posee el ZnO en condiciones de temperatura ambiente, es indiscutible que las especies de oxígeno superficiales más reactivas se encuentran en una temperatura alrededor de los 300 °C. La figura 4.27 muestra que los cambios de resistencia tienen un comportamiento similar al de un interruptor con respecto a las diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> para todas las muestras. Al igual que con la muestra de WO<sub>3</sub>, el CO<sub>2</sub> forma carbonatos tras su adsorción. Esta formación de carbonatos hace que el ZnO pierda movilidad de electrones, lo que provoca un aumento de su resistencia eléctrica.

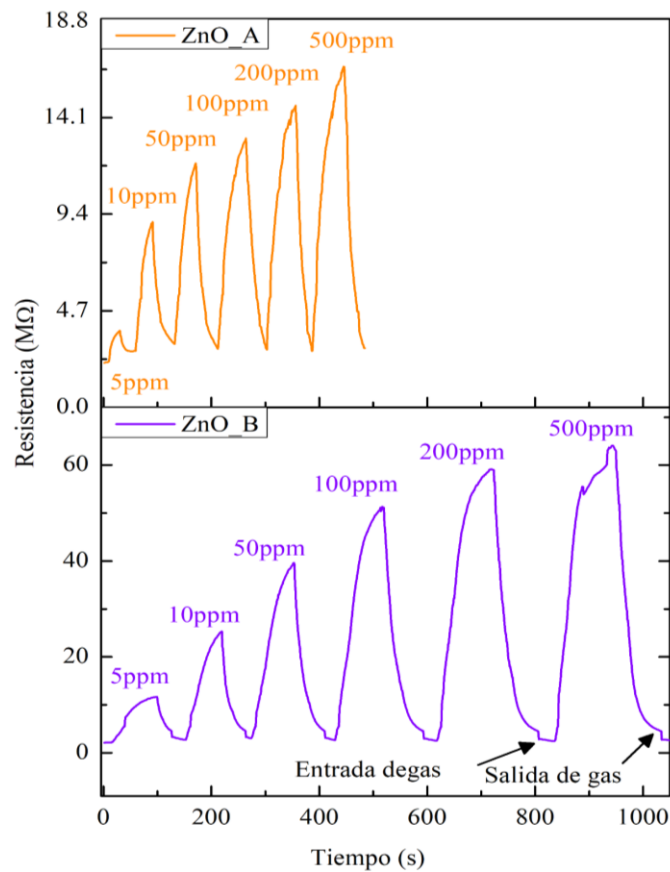
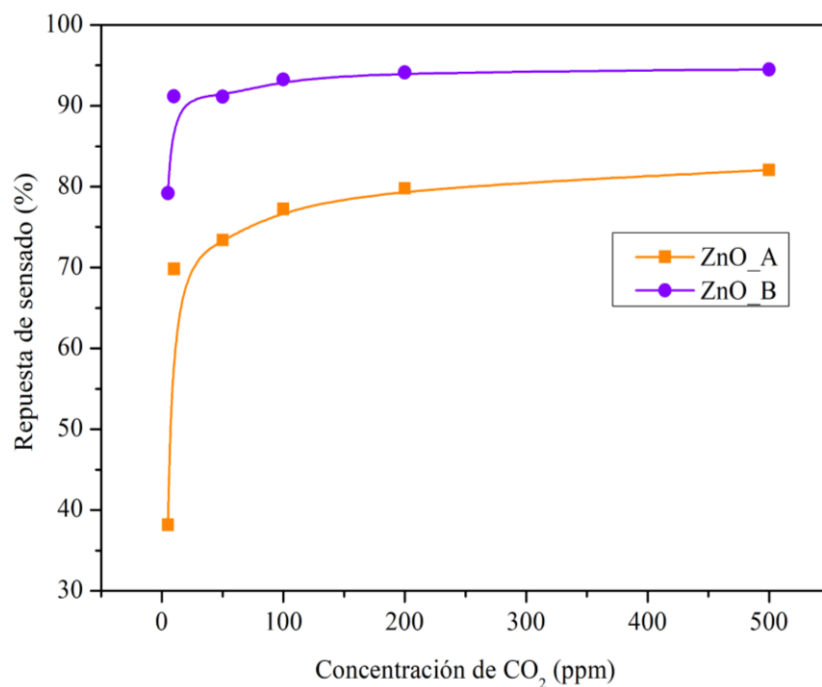


Fig. 4.27 Características dinámicas de películas ZnO.

De la figura 4.27 sabemos que la resistencia eléctrica de las muestras de ZnO\_A y ZnO\_B antes de la exposición al CO<sub>2</sub> a 300 °C fue de ~2.2, y ~2.1 MΩ, respectivamente. El aumento en la resistencia con relación a las concentraciones de CO<sub>2</sub> es exponencial. Se observó un cambio del máximo de la resistencia de ~16.4 y ~64 MΩ cuando se expuso a 500 ppm de CO<sub>2</sub> para las muestras ZnO\_A y ZnO\_B respectivamente. Por lo tanto, la muestra ZnO\_B presenta un cambio de resistencia relativamente mayor, lo que puede deberse a la presencia de una mayor cantidad de vacancias de oxígeno y tamaño de cristalitas más pequeños. La recuperación de la

resistencia es completa, lo que hace a este material un gran candidato para aplicaciones de detección de gases que requieran alta precisión en procesos de reproducibilidad.

En la figura 4.28 es posible observar las respuestas de detección de ambas muestras, basándose en los cambios de resistencia en respuesta a diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>. A partir de esta figura, se hace evidente que la respuesta de detección aumenta gradual y finalmente tiende a saturarse a concentraciones más altas de forma lineal con la concentración de CO<sub>2</sub>. Esta respuesta de detección puede deberse a la saturación de las vacancias de oxígeno en la superficie, de tal forma que ya no se produce más adsorción de CO<sub>2</sub> independientemente de su concentración. La mayor sensibilidad calculada para cada sensor fue de 0.24 y 1.2 MΩ/s para ZnO\_A y ZnO\_B respectivamente.



**Fig. 4.28** Respuesta de detección de sensores de ZnO frente a diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>.

La muestra de ZnO\_B presenta la mayor respuesta de detección con un ~94 % con una concentración de 500 ppm de CO<sub>2</sub>. Este resultado sugiere la presencia de una mayor cantidad de vacancias de oxígeno, una mayor microdeformación, una menor cristalinidad y un menor tamaño de cristalito con relación a la muestra ZnO\_A. De la misma forma, la espectroscopia Raman confirma una menor cristalinidad en la muestra ZnO\_B y un mayor FWHM que corresponde a un mayor número de vacancias de oxígeno.

Los tiempos de respuesta y recuperación de los sensores ZnO\_A, y ZnO\_B se muestran en la Fig. 4.29. La muestra ZnO\_A presenta mejores tiempos de respuesta y recuperación, pero se producen debido a la baja sensibilidad en comparación con la muestra ZnO\_B. Comparando los tiempos de respuesta de las muestras es evidente que la muestra ZnO\_A tiene tiempos de respuesta más rápidos en un intervalo de 20-55 segundos. En el caso de los tiempos de recuperación se preserva la ventaja con un intervalo menor de 20 a 38 segundos. Comparando las figuras 4.28 y 4.29, el sensor con características más sobresalientes es el ZnO\_B para una respuesta de detección aceptable y alta sensibilidad. El sensor ZnO\_A es una opción para aplicaciones que requieran tiempos de respuesta y recuperación más rápidos comprometiendo la sensibilidad.

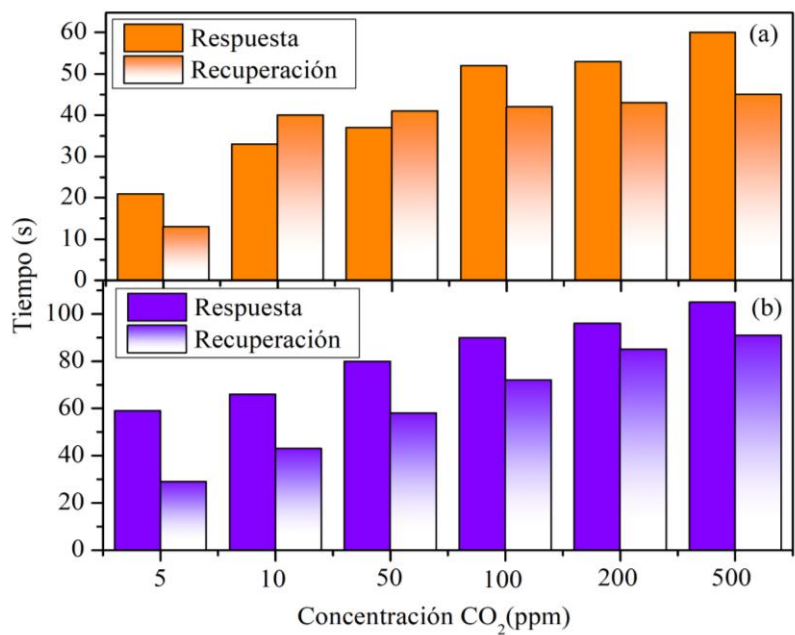
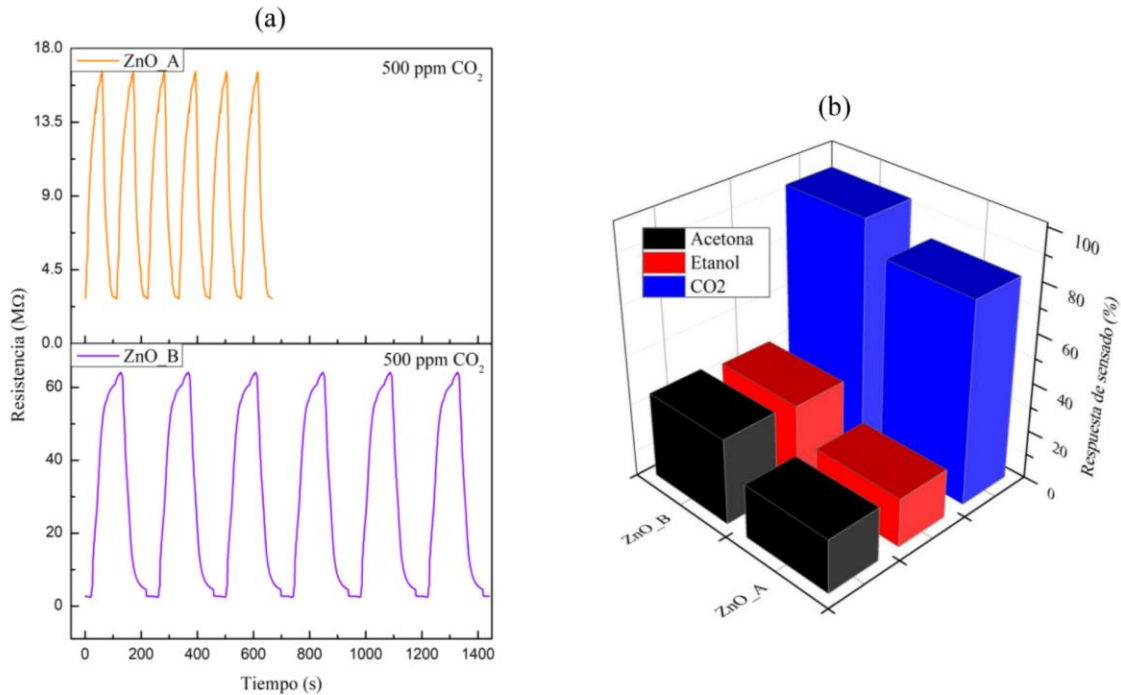


Fig. 4.29 Tiempos de respuesta y recuperación de los sensores (a) ZnO\_A y (b) ZnO\_B.



**Fig. 4.30** Repetibilidad y (b) Selectividad de sensores ZnO.

#### 4.2.7 Mecanismo de detección de CO<sub>2</sub>

La detección de gases oxidantes y reductores mediante sensores basados en ZnO, un óxido metálico semiconductor de tipo *n*, ha sido descrita por varios autores [194]. Es bien sabido que la resistencia eléctrica del sensor aumenta con la adsorción de gases oxidantes como el O<sub>2</sub> o el CO<sub>2</sub> y viceversa para los gases reductores como el CO o el C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> [195]. Estos cambios en la resistencia se deben a la transferencia de carga del semiconductor a la molécula de gas adsorbida, concretamente electrones en el caso de un semiconductor de tipo *n* como el ZnO. Por lo tanto, la respuesta de detección de un semiconductor puede incrementarse aumentando el número de electrones transferidos debido a la presencia de un gas objetivo [196]. Teniendo en cuenta las respuestas de detección y los resultados de caracterización, se descubrió que las respuestas de detección eran relativamente mayores en el caso de la muestra ZnO\_B que en ZnO\_A, lo que podría confirmar un mayor número de transferencia de portadores de carga intrínsecos en la muestra de ZnO\_B. Para entender esta transferencia de carga y los mecanismos de detección de gases en el aire y en presencia de CO<sub>2</sub>, se construyeron diagramas de banda de cada etapa como se muestran en la Fig. 4.31.

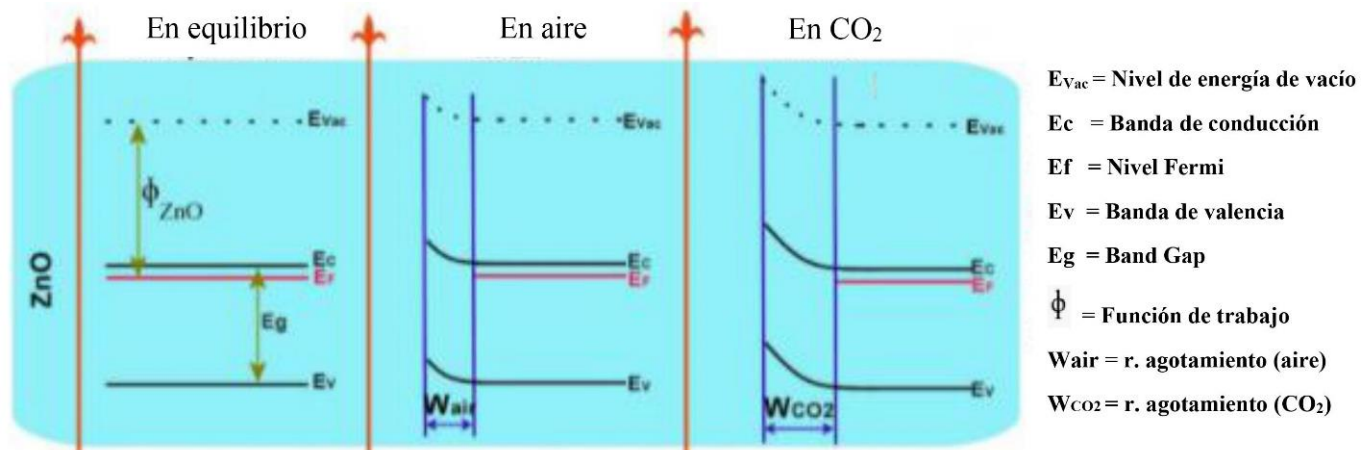


Fig. 4.31 Mecanismo de detección de gas CO<sub>2</sub> de los sensores ZnO\_A y ZnO\_B.

Se puede observar en la figura 4.31 que la adsorción de oxígeno atmosférico hace que la banda se doble ligeramente hacia arriba creando una región de agotamiento más pequeña entre los granos [197], y esta región de agotamiento o la altura de la barrera aumenta aún más en presencia de CO<sub>2</sub>. Tras la adsorción de oxígeno atmosférico y la reacción con moléculas de CO<sub>2</sub> se observa un ligero aumento de la región de agotamiento debido a las vacancias de oxígeno disponibles del ZnO. Finalmente, las muestras de ZnO\_A y ZnO\_B obtenidas en este trabajo mostraron una buena selectividad, sensibilidad y una alta respuesta de detección con tiempos de respuesta y recuperación moderados.

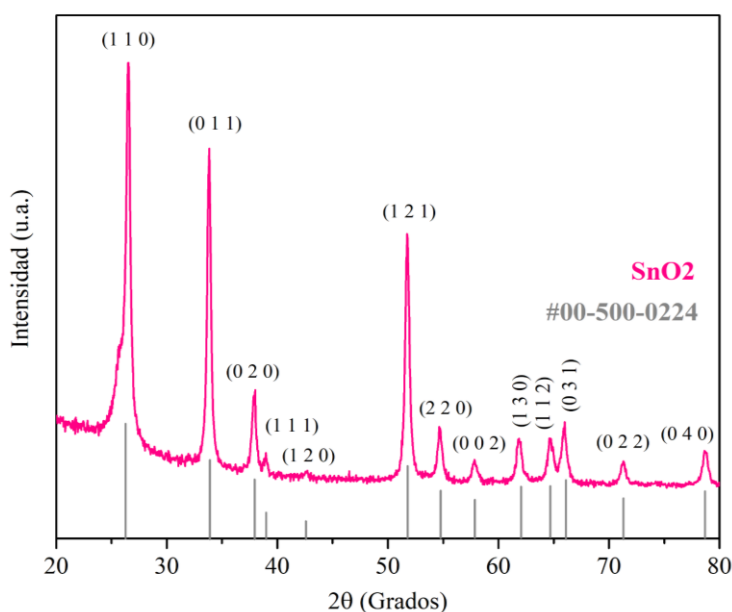
### 4.3 Sensor SnO<sub>2</sub>

En esta sección se sintetizaron polvos de SnO<sub>2</sub> para completar la síntesis de los tres principales óxidos semiconductores utilizados en aplicaciones de detección de gases. El óxido de estaño es el material más utilizado en aplicaciones de sensado de gases, debido a que son muy sensibles a varios gases en comparación con otros materiales semiconductores, posee una banda prohibida directa, y presenta transiciones más rápidas, lo que lo dota de una alta movilidad de electrones, dando como resultado en respuestas rápidas en pequeñas concentraciones de gas. Además, su síntesis es fácil y se obtienen materiales con características de granos finos. El desempeño de este tipo de sensores depende de la microestructura del material, en consecuencia, se buscó estudiar las propiedades estructurales y morfológicas para correlacionar con los resultados de las pruebas de sensado.



### 4.3.1 Difracción de rayos X

La figura. 4.32 muestra el patrón XRD de polvos de SnO<sub>2</sub>. Las reflexiones mostrados en el patrón se indizan según la estructura tetragonal de rutilo del SnO<sub>2</sub> de acuerdo con los datos reportados en la ficha #00-500-0224 de la base de datos COD Crystallography. El análisis XRD permitió determinar los parámetros de estructura, la identificación de la fase e identificar las reflexiones asociadas a los picos de difracción. Además, se llevó a cabo el refinamiento Rietveld para realizar una caracterización completa de los datos de difracción de polvos. En el patrón XRD no se detectaron picos relacionados con impurezas en la muestra, ni se detectaron otras fases correspondientes a contaminantes o residuos del proceso de síntesis.



**Fig. 4.32** Patrón XRD de polvos de SnO<sub>2</sub> comparado con la ficha #00-500-0224 de la Crystallography Open Database (COD).

**Tabla 4.9** Parámetros de red (*a*, *b*, *c*), volumen de celda (*V*), Valor R de Rietveld de perfil pesado (*R<sub>wp</sub>*), tamaño promedio de cristalito calculado mediante la ecuación de Scherrer básica (*L*) y modificada (*L<sup>m</sup>*) de la muestra de polvos de SnO<sub>2</sub>.

Muestra	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i>	<i>R<sub>wp</sub></i>	<i>L</i>	<i>L<sup>m</sup></i>
	[Å]			[Å] <sup>3</sup>	[%]	nm	
SnO <sub>2</sub>	4.7206(6)	4.7206(6)	3.1730(4)	70.707	12.04	28.8	38.2

### 4.3.2 Espectroscopía Raman

El espectro Raman de la muestra de SnO<sub>2</sub> revela la presencia de cinco modos vibracionales asociados a la fase rutilo, presentes en 477, 540, 634, 705 y 776 cm<sup>-1</sup>. Los modos 477 y 705 cm<sup>-1</sup> corresponden con los modos acústicos A<sub>2u</sub>(TO) y A<sub>2u</sub>(LO), respectivamente. El modo 540 cm<sup>-1</sup> se identifica como el modo S<sub>2</sub> que se considera consecuencia de la activación del desorden en la red; el modo 634 cm<sup>-1</sup> corresponde al modo no degenerado A<sub>1g</sub> que suele ser el modo más intenso en muestras de SnO<sub>2</sub> en fase rutilo. Finalmente, el modo 776 cm<sup>-1</sup> corresponde con el modo no degenerado B<sub>2g</sub> [198-201].

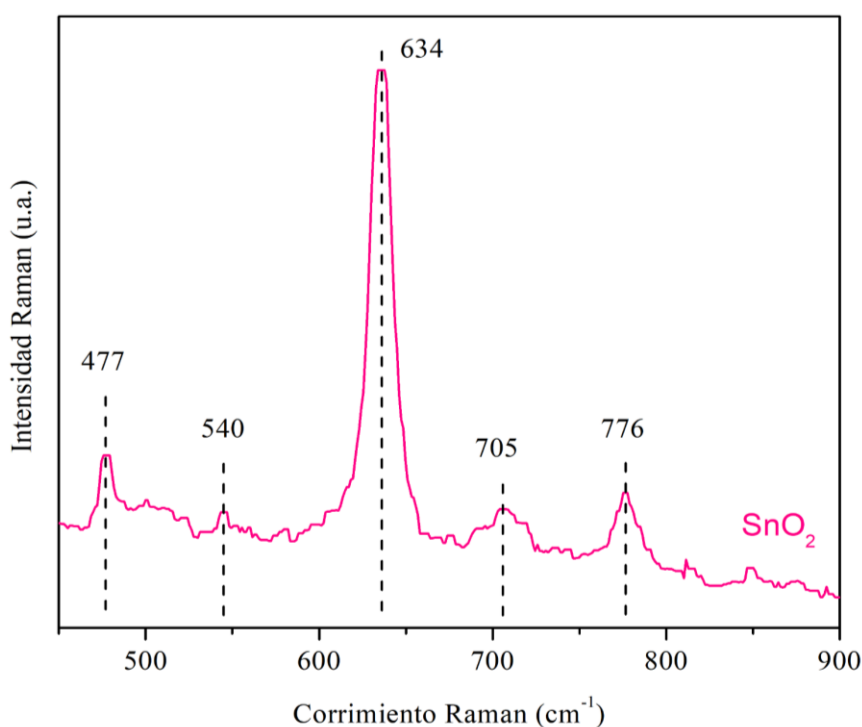


Fig. 4.33 Espectro Raman de la muestra de polvo de SnO<sub>2</sub>.

### 4.3.3 Microscopía electrónica de barrido

A partir de los resultados SEM se observa que se forman grandes cantidades de partículas relativamente uniformes. Se observan estructuras tipo esponja y algunas grietas profundas. No fue posible analizar la morfología en detalle debido a la calidad de la micrografía. El tamaño de los agregados se encontró entre 35 y 80 nm.

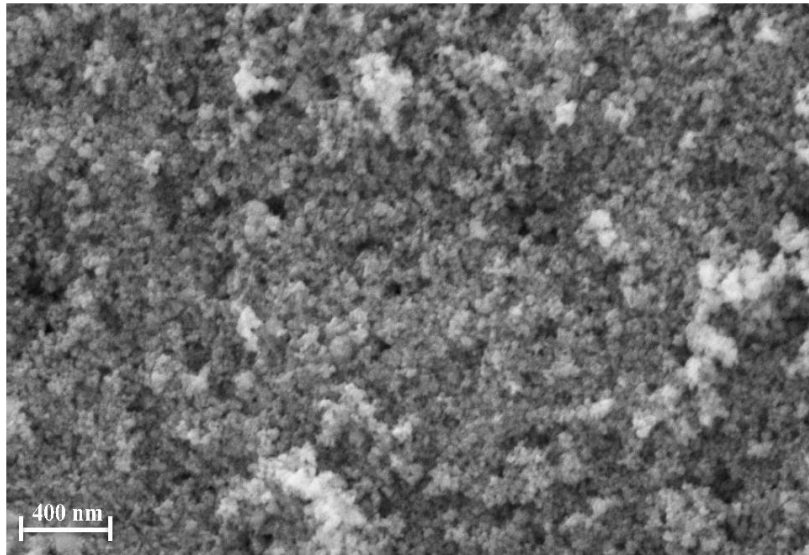
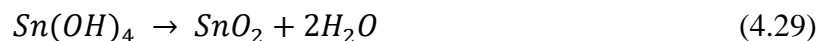
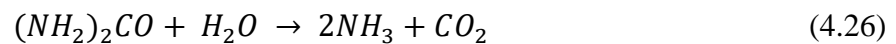


Fig. 4.34 Micrografía SEM de polvos de SnO<sub>2</sub>.

#### 4.3.4 Mecanismo de crecimiento de SnO<sub>2</sub>

El mecanismo de crecimiento para la muestra SnO<sub>2</sub> resultado del método de síntesis de precipitación homogénea con urea se puede resumir con las siguientes ecuaciones [202-203]:



Dos soluciones acuosas de cloruro de estaño y urea se produjeron mediante un proceso de hidrólisis-condensación que puede observarse en las ecuaciones 4.25 y 4.26. En la ecuación 4.27 el amoníaco producido en la reacción de urea con el agua proporciona el suministro de iones  $\text{OH}^-$  en una continua reacción con agua. Los iones  $\text{Sn}^{+4}$  se combinan con los iones  $\text{OH}^-$  generando hidróxido de estaño (ecuación 4.28) que finalmente con aumento en la temperatura produce óxido de estaño (ecuación 4.29). En la figura 4.35 es posible observar el mecanismo de crecimiento propuesto esquemáticamente.

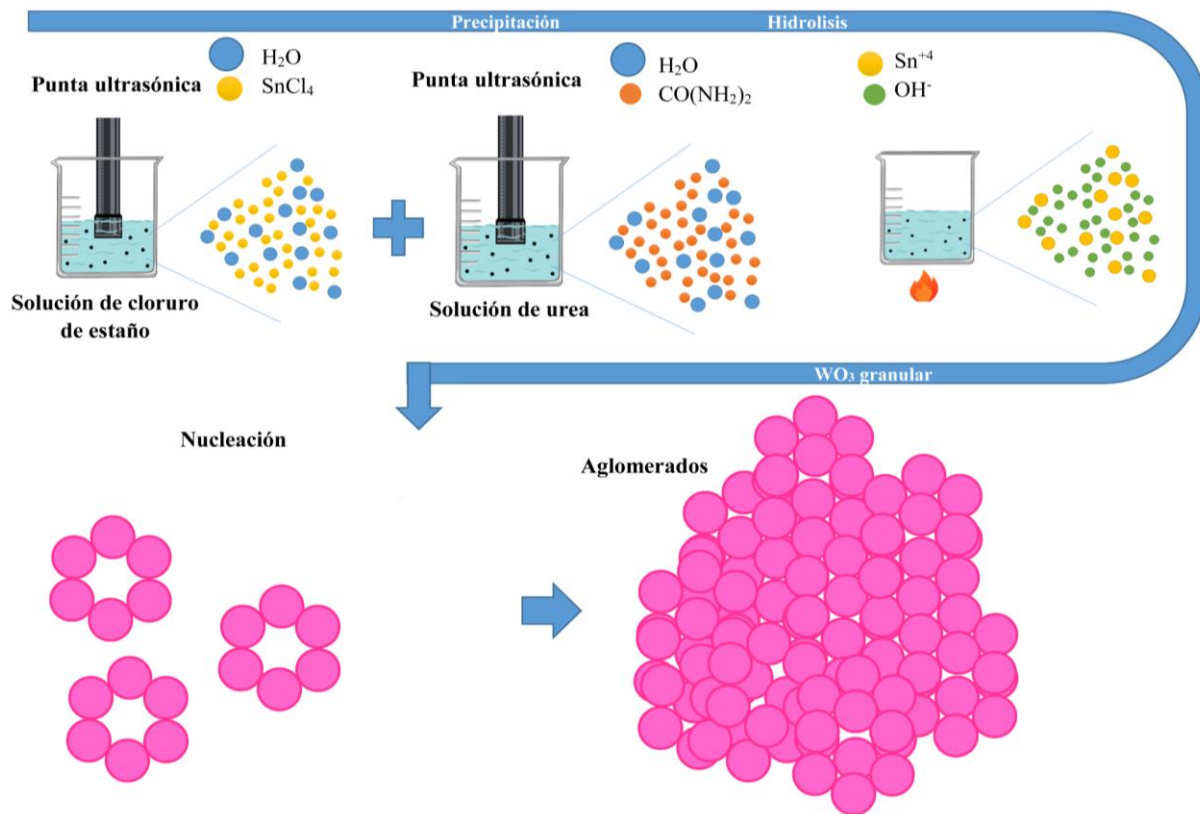


Fig. 4.35 Mecanismo de crecimiento de nanopartículas SnO<sub>2</sub>.

#### 4.3.5 Propiedades de detección de CO<sub>2</sub>

En esta sección se analizaron las propiedades de detección de CO<sub>2</sub> de la muestra de SnO<sub>2</sub>. La figura 4.36 muestra la dependencia del cambio de resistencia eléctrica con la temperatura, cuando el sensor no ha sido expuesto al gas objetivo. Es posible observar que la conductividad eléctrica aumenta a medida que aumenta la temperatura, lo que revela la naturaleza semiconductor del SnO<sub>2</sub>. Se realizaron cálculos para determinar la energía de activación del sensor, utilizando una adecuación de la ecuación de Arrhenius (sección 2.4.5).

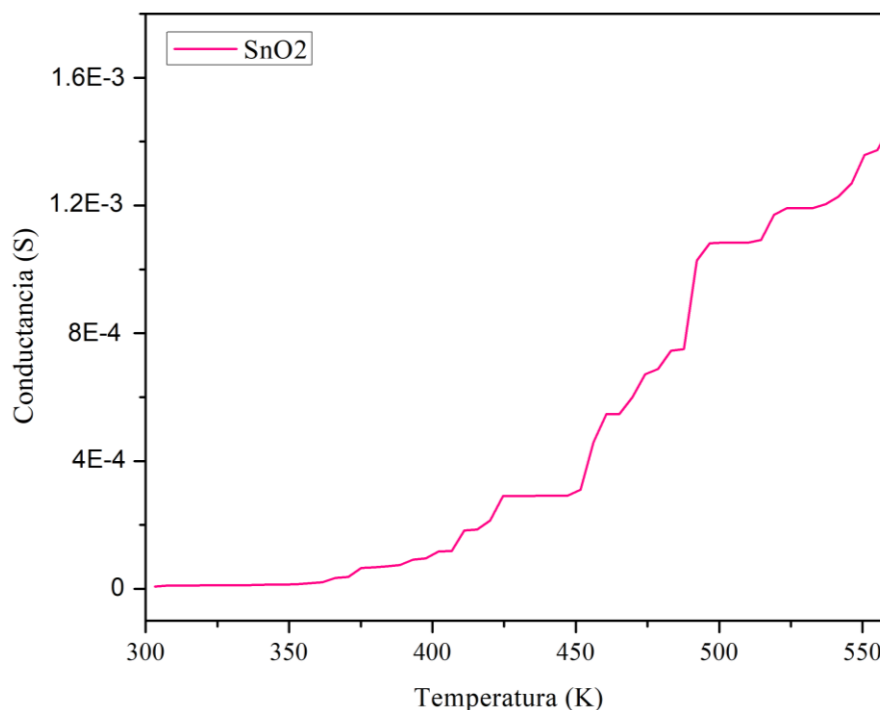
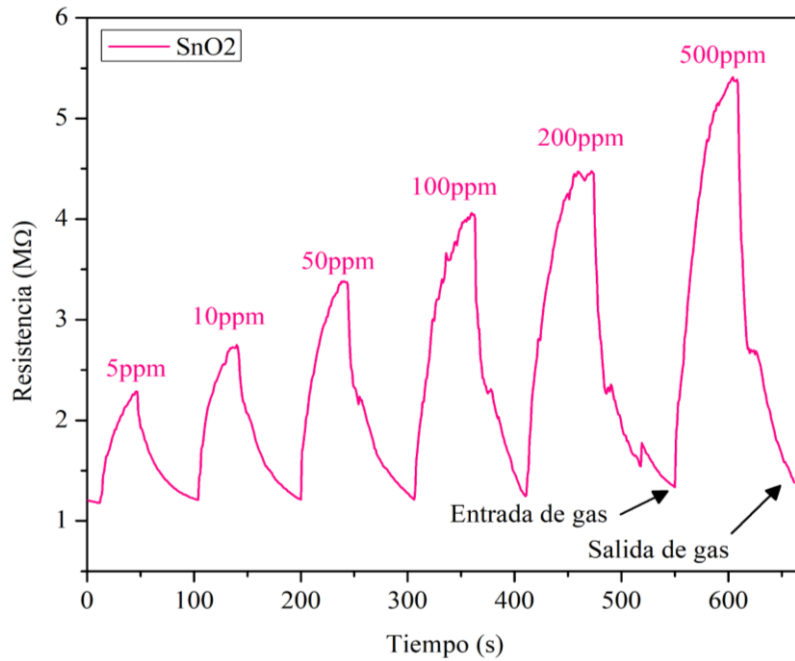


Fig. 4.36 Dependencia de la conductancia eléctrica a la temperatura en el sensor SnO<sub>2</sub>.

**Tabla 4.10** Cálculo de la energía de activación del sensor SnO<sub>2</sub>.

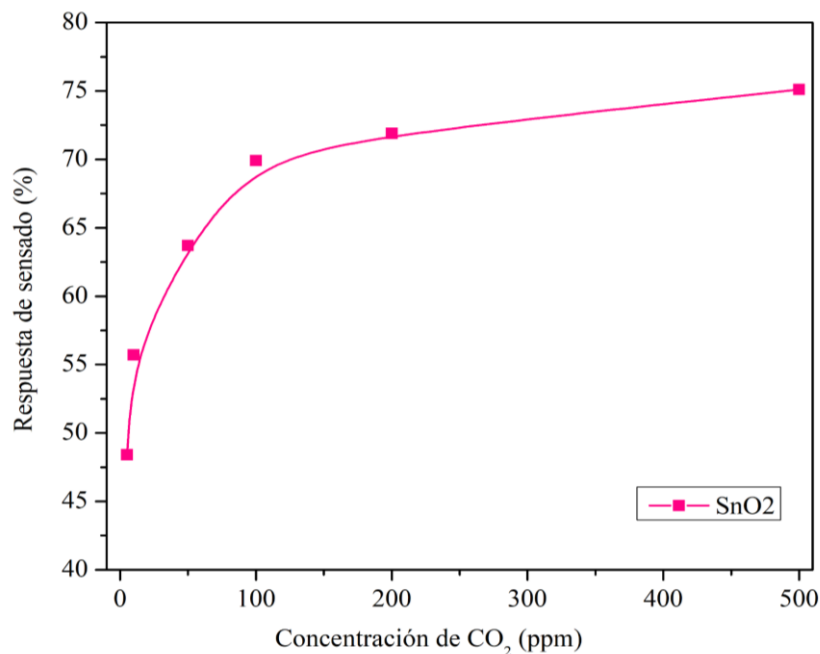
Muestra	Método de síntesis	Resistencia eléctrica a 300 K (MΩ)	Energía de activación (meV)
SnO <sub>2</sub>	Precipitación homogénea	139.9	4.47

La figura 4.37 muestra las características dinámicas del CO<sub>2</sub> de las muestras SnO<sub>2</sub>. Se realizaron estas pruebas en una temperatura de operación de 300 °C. La figura 4.37 muestra que los cambios de resistencia tienen un comportamiento tipo interruptor con respecto a las diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>. Al igual que con otros óxidos semiconductores, el CO<sub>2</sub> forma carbonatos tras su adsorción. Esta formación de carbonatos hace que el SnO<sub>2</sub> pierda movilidad de electrones, lo que provoca un aumento de su resistencia superficial al momento de interactuar con el CO<sub>2</sub>.



**Fig. 4.37.** Características dinámicas del sensor SnO<sub>2</sub>.

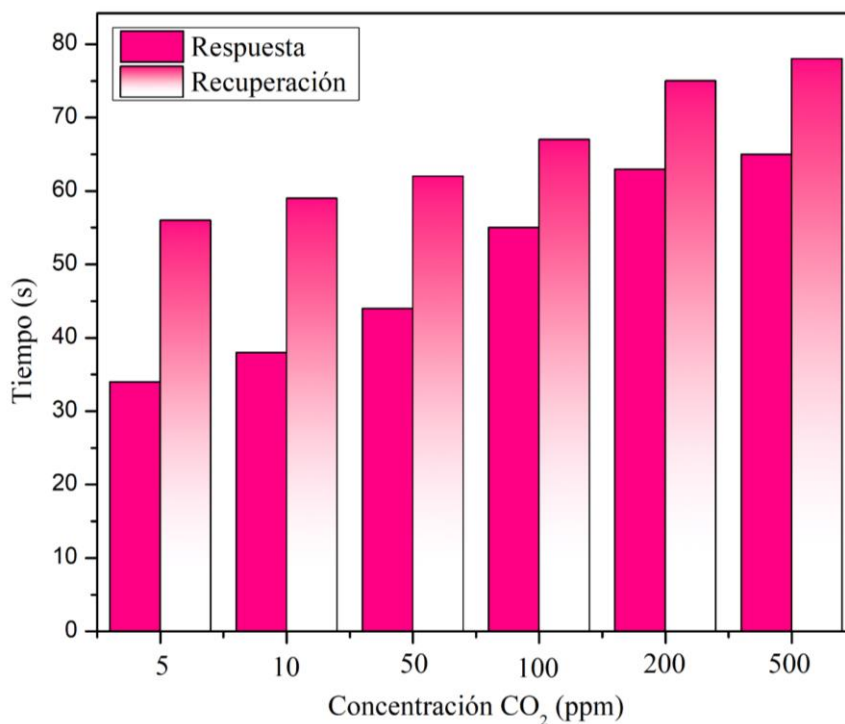
De las características dinámicas se identificó la resistencia eléctrica antes de la exposición al CO<sub>2</sub> a 300 °C, que fue de ~1.17 MΩ. El aumento de la resistencia con relación a las concentraciones de CO<sub>2</sub> es exponencial. Se observó un cambio máximo de resistencia a ~5.37 MΩ cuando se expuso a 500 ppm de CO<sub>2</sub>. La recuperación de la resistencia es evidente, la cual es completa, lo que hace a este material un gran candidato para aplicaciones de detección de gases que requieran alta precisión en procesos de reproducibilidad.



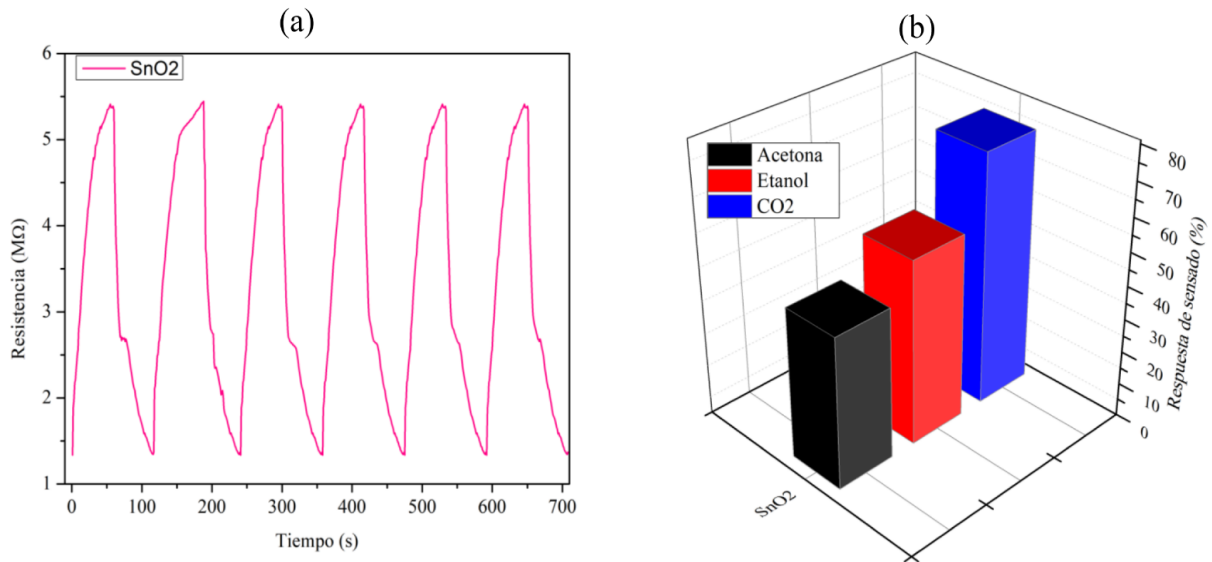
**Fig. 4.38** Respuesta de sensado del sensor SnO<sub>2</sub>.

En la figura 4.38 es posible observar la respuesta de detección, basándose en los cambios de resistencia en respuesta a diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>. A partir de esta figura, se hace evidente que la respuesta de detección aumenta gradual y finalmente tiende a saturarse a concentraciones más altas con la concentración de CO<sub>2</sub>. Esta respuesta de detección está asociada a la saturación de las vacancias de oxígeno en la superficie, de tal forma que ya no se produce más adsorción de CO<sub>2</sub> independientemente de su concentración. La mayor respuesta de sentido fue de 75.1% con 500 ppm de CO<sub>2</sub>. La mayor sensibilidad calculada fue de 0.09 MΩ/s.

Los tiempos de respuesta y recuperación del sensor se muestran en la figura 4.39. El sensor presenta tiempos de respuesta y recuperación aceptables en bajas concentraciones de CO<sub>2</sub>. Los tiempos de respuesta se encuentran en un intervalo de 34 a 63 segundos y los tiempos de recuperación de 56 a 75 segundos. En este punto es posible entender que los sensores de SnO<sub>2</sub> son ampliamente utilizados debido a la recuperación total de su resistencia, respuesta de sentido aceptable y fácil síntesis.



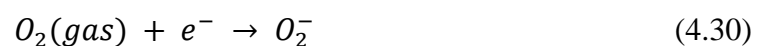
**Fig. 4.39** Tiempo de respuesta y recuperación del sensor SnO<sub>2</sub>.



**Fig. 4.40** (a) Repetibilidad y (b) Selectividad del sensor SnO<sub>2</sub>.

#### 4.3.6 Mecanismo de detección de CO<sub>2</sub>

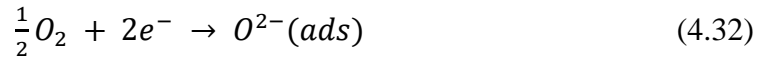
Se ha reportado ampliamente que el mecanismo de detección de gas de óxidos metálicos semiconductores es un proceso controlado principalmente por la superficie de estos materiales. El cambio en la resistencia superficial es causado por la adsorción y desorción de oxígeno atmosférico y su posterior interacción con el gas objetivo [35]. En la práctica, el sensor fabricado se expone al oxígeno atmosférico a ciertas temperaturas de operación ( $T < 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) con la intención de adsorber especies particulares de oxígeno. Las moléculas de oxígeno se adsorben en la superficie del sensor, atrapan electrones de la banda de valencia de los materiales del sensor y forman moléculas de iones de oxígeno como se muestra en la ecuación 4.30 [204]:



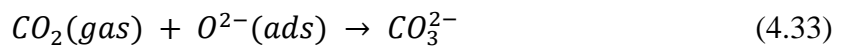
Cuando se sobrepasan los 250 °C de la temperatura de operación, las moléculas de iones de oxígeno se disocian en especies activas cargadas negativamente  $O^-$  y  $O^{2-}$  al atrapar un electrón adicional de nuevo desde la banda de valencia, como se muestra en las siguientes ecuaciones [205]:







Cuando la molécula de CO<sub>2</sub> entra en contacto con la superficie del sensor, interacciona con las especies de oxígeno adsorbidas en la superficie para formar directamente iones de carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) [206] como se indica en la Ecuación 4.33. Así, el consumo de electrones por cada molécula de CO<sub>2</sub> durante su interacción con la superficie de óxido metálico produce la reducción de la conducción, que se utiliza para registrar una detección de CO<sub>2</sub> [207].



Es evidente que la capacidad de adsorber oxígeno atmosférico se relaciona con un mejor desempeño como sensor en materiales como SnO<sub>2</sub>, y como consecuencia, el papel de las vacancias de oxígeno y el área superficial se hace presente ya que una cantidad mayor de estos defectos y una mayor superficie donde adsorber oxígeno dota al material de una mayor capacidad de detección.

#### 4.4 Comparación de todos los sensores

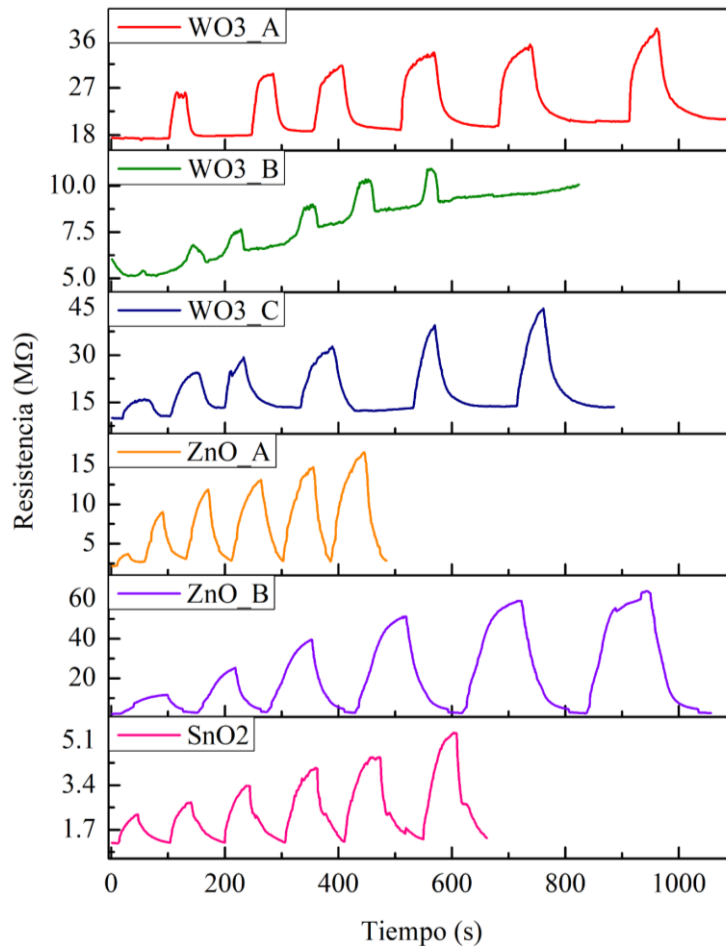
Fue posible sintetizar polvos de WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub> y fabricar sensores a partir de ellos mediante 2 técnicas simples de depósito. En total se fabricaron 6 sensores con el propósito de comprender los efectos de los procesos de síntesis, propiedades estructurales, ópticas y morfológicas en el desempeño de la detección de CO<sub>2</sub> en concentraciones de 5, 10, 50, 100, 200 y 500 ppm.

##### 4.4.1 Características dinámicas

El estudio de los cambios en la resistencia causados por la interacción de las moléculas de CO<sub>2</sub> a través del tiempo en los 6 sensores (figura 4.41) permitió visualizar características específicas en cada grupo de sensores, teniendo como principales resultados las siguientes observaciones:

- Los sensores basados en WO<sub>3</sub> exhiben problemas para recuperar totalmente la resistencia base, mientras que los basados en ZnO y SnO<sub>2</sub> no manifestaron mayor problema al respecto.

- Los sensores sintetizados vía precipitación homogénea alcanzaron valores de resistencia más altos en exposición a la máxima concentración del gas objetivo (500 ppm) partiendo de resistencias bases menores a 10 MΩ.
- Todos los sensores expusieron un comportamiento tipo interruptor.
- Los sensores con evidente menor tiempo de respuesta y recuperación lo hacen comprometiendo su sensibilidad y respuesta de sensado.



**Fig. 4.41** Características dinámicas de los sensores WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub> en la detección de diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>.

#### 4.4.2 Respuesta de sensado

En la figura 4.42 se muestran los 6 sensores, en términos de respuesta del sensor, es decir, la tasa de cambio de resistencia entre la resistencia inicial y cada una de las resistencias finales asociadas a cada concentración de CO<sub>2</sub>. Se dedujeron las siguientes inferencias:

- Los sensores basados en ZnO exhiben las mejores respuestas de sensado, seguido del sensor SnO<sub>2</sub> y finalmente los sensores WO<sub>3</sub>.
- Observando la tabla 4.11 se hace evidente que, para cada grupo de sensores, el efecto del tamaño de cristalito tiene una repercusión directa en sus propiedades de sensado, incluso analizando el conjunto completo de sensores se aprecia la tendencia de respuestas de sensor más altas para tamaños de cristalito más pequeño.

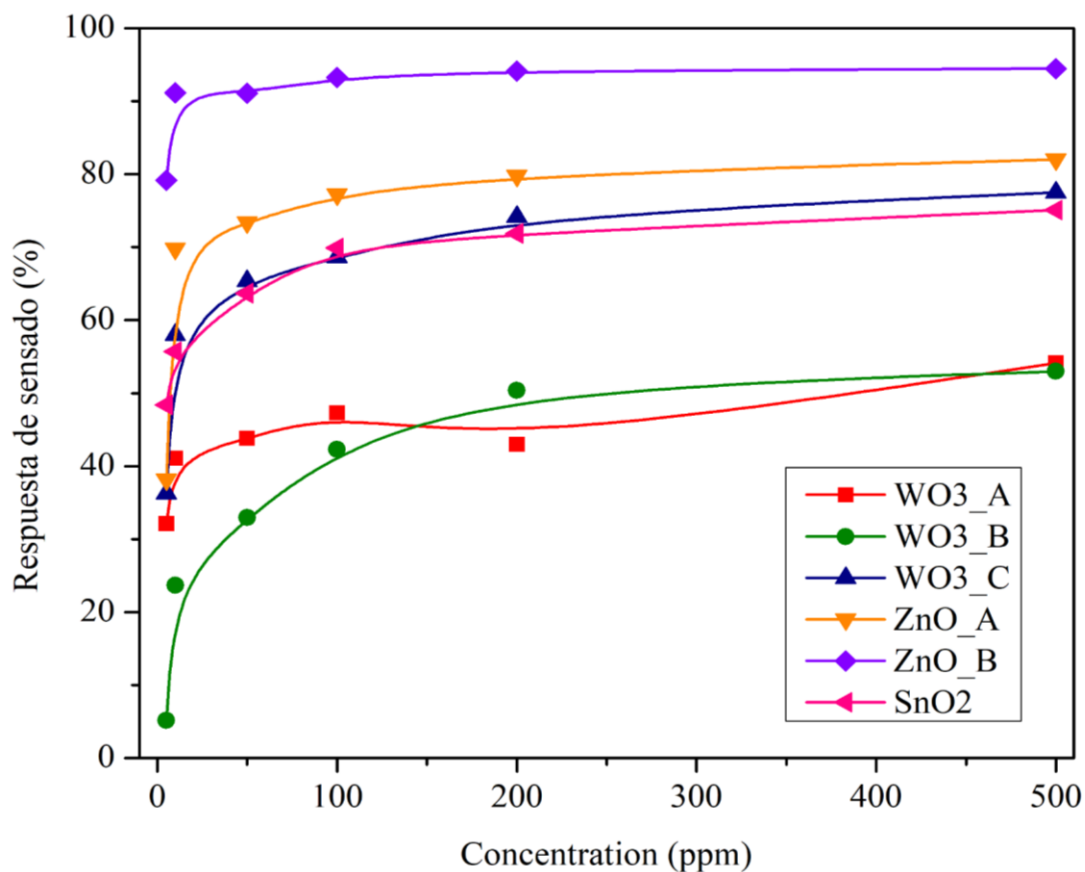


Fig. 4.42. Respuesta de sensado de los sensores WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub>.

Tabla 4.11 Relación entre tamaño de cristalito y sensibilidad de los sensores basados en WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub>

Muestra	Método de síntesis	Tamaño de cristalito (nm)	Máxima respuesta de sensado (%)
WO3_A	Química húmeda	45.3	54.9
WO3_B	Química húmeda	38.1	52.9
WO3_C	Precipitación homogénea	37.1	77.5
ZnO_A	Química húmeda	36.6	82
ZnO_B	Precipitación homogénea	29.2	94.4
SnO2	Precipitación homogénea	38.8	75.1

#### 4.4.3 Sensibilidad

En la figura 4.43 es posible observar la sensibilidad de todos los sensores en función de las diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>. La sensibilidad se extrae de las características dinámicas de tal forma que expresa la razón de cambio de la resistencia con respecto al tiempo. El análisis de las curvas de sensibilidad permitió expresar las siguientes observaciones:

- Los sensores ZnO\_B y WO<sub>3</sub>\_C muestran una evidente mayor sensibilidad para todas las concentraciones, garantizando la sensibilidad al CO<sub>2</sub> en aplicaciones que requieran la detección del gas en el intervalo de concentración 5-500 ppm.
- El comportamiento de las curvas de los sensores restantes muestra una tendencia de saturación, que puede estar relacionada con una limitación de vacancias de oxígeno en la superficie, de tal forma que la interacción con las moléculas de CO<sub>2</sub> es mínima.

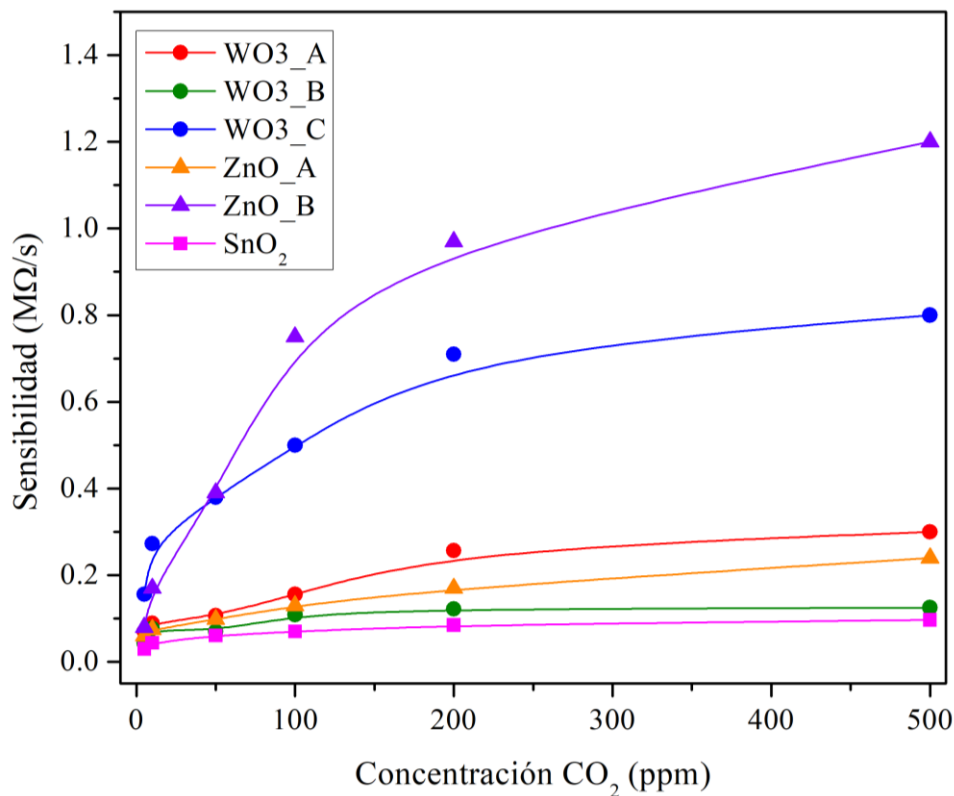
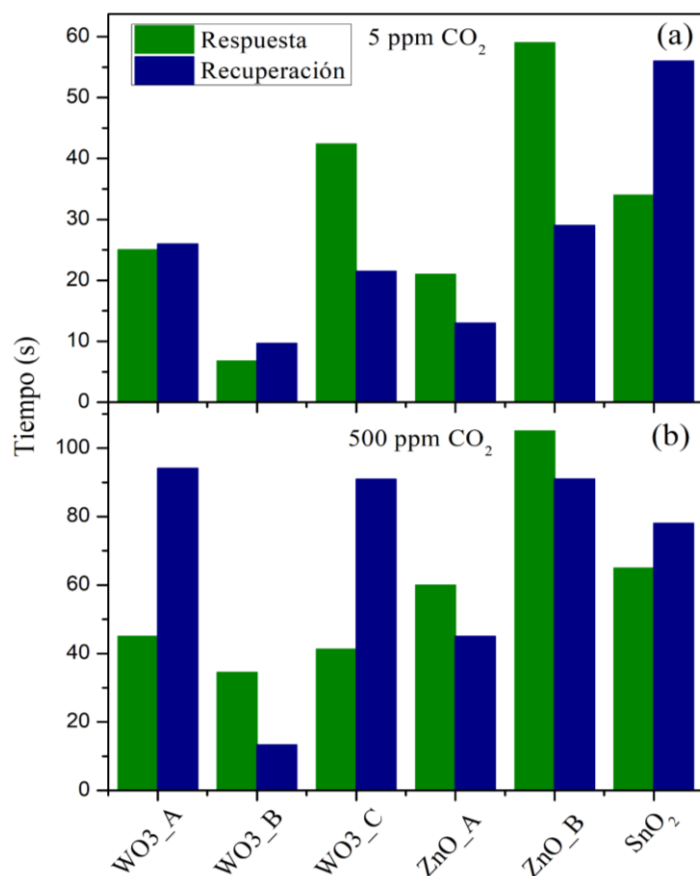


Fig. 4.43 Curvas de sensibilidad de todos los sensores a diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>.

#### 4.4.4 Tiempos de respuesta y recuperación

En la figura 4.43 se muestran los tiempos de respuesta y recuperación en concentraciones bajas (5 ppm) y altas (500 ppm) de los 6 sensores. Como consecuencia del análisis se establecen las siguientes observaciones:

- Los sensores con menores tiempos también son los sensores con menores respuestas de sensado y sensibilidad lo que deja en manifiesto que para sensores basados en  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  hay un compromiso entre tiempos de respuesta/recuperación y la sensibilidad, por lo tanto, es necesario identificar qué se espera del sensor en función de la aplicación para poder seleccionar un sensor apto en estas dos características.
- La mitad de los sensores presentan una dinámica en la que los tiempos de respuesta son mayores que los tiempos de recuperación y la otra mitad posee una dinámica inversa, lo que una vez más, hace necesario comprender las necesidades de la aplicación para seleccionar el sensor más apropiado.
- Los tiempos de respuesta más altos corresponden al sensor con mejor respuesta de sensado y el tiempo de respuesta más bajo corresponde al sensor con menor respuesta de sensado.
- Los tiempos de respuesta y recuperación presentan tiempos que son influidos por la cantidad de vacancias de oxígeno, la morfología, porosidad y tipo de adsorción-desorción de las moléculas de  $\text{CO}_2$ . Por ese motivo es posible encontrar sensores con tiempos de respuesta y recuperación muy particulares. Sería necesario llevar a cabo otros estudios como espectroscopia de resonancia paramagnética de electrones (EPR), adsorción de  $\text{CO}_2$  y cálculos teóricos basados en DFT para todos los sensores.

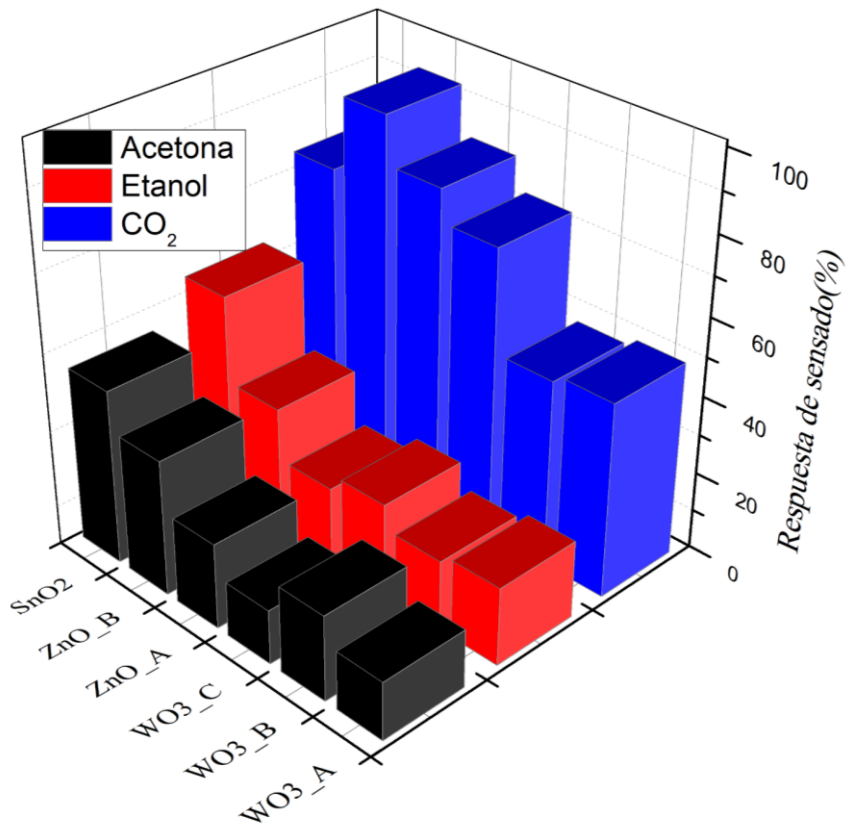


**Fig. 4.43** Tiempos de respuesta y recuperación de los sensores WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub>: (a) 5 ppm de concentración de CO<sub>2</sub>, (b) 500 ppm de concentración de CO<sub>2</sub>.

#### 4.4.5 Selectividad

El estudio de la selectividad de los 6 sensores se realizó en referencia al gas objetivo principal (CO<sub>2</sub>) que fue objeto de estudio en este trabajo y a 2 gases interferentes (etanol y acetona). La selectividad se define como la razón entre la respuesta del sensor al gas objetivo y la respuesta al gas interferente [208]. En la figura 4.44 es posible visualizar características específicas de selectividad para cada sensor teniendo como principales resultados las siguientes observaciones:

- Todos los sensores exhibieron selectividad en relación a los 3 gases expuestos.
- Los mejores resultados de selectividad lo presentaron los sensores más sensibles, lo que confirma que uno de los parámetros de mayor importancia es la respuesta de sensado ya que es directamente proporcional con la sensibilidad y selectividad del sensor.



**Fig. 4.44** Selectividad de los sensores WO<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub> para CO<sub>2</sub>, etanol y acetona como gases/vapores objetivo.

## CONCLUSIONES

### Conclusiones generales

- La metodología propuesta permitió que se sintetizaran con éxito,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  mediante química húmeda y precipitación homogénea.
- Se confirmó la fase monoclinica para  $\text{WO}_3$ , wurtzita para  $\text{ZnO}$  y rutilo para  $\text{SnO}_2$  mediante XRD y espectroscopía Raman.
- Los mecanismos de crecimiento y de detección de  $\text{CO}_2$  se basaron en las caracterizaciones estructurales, morfológicas, ópticas, eléctricas y estudios teóricos.
- Se confirmó mediante la comparación de los parámetros de evaluación de desempeño de sensores químicos que existe una relación del desempeño de los sensores tanto con la metodología de síntesis como con la microestructura.
- Los sensores de  $\text{ZnO}$  demostraron el mejor desempeño en la detección de  $\text{CO}_2$  para aplicaciones a largo plazo con una recuperación de resistencia completa. Además, en el caso de  $\text{ZnO}_B$  la sensibilidad máxima, la respuesta de detección y los tiempos de respuesta/recuperación para 500 ppm fueron de 0.82  $\text{M}\Omega/\text{s}$ , 94% y 105/91 segundos respectivamente.
- Los sensores de  $\text{WO}_3$  y  $\text{SnO}_2$  mostraron que pueden ser utilizados en aplicaciones prácticas para la detección de  $\text{CO}_2$ , con respuestas de sensado por encima de 50% y tiempos de respuesta y recuperación competitivos con los de sensores reportados en la literatura.

### Conclusiones particulares

- Las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de sensores de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  fueron estudiados en detalle, encontrando relación entre los resultados de cada caracterización y su desempeño como detectores de  $\text{CO}_2$ .
- Se identificaron parámetros de control como el pH, temperatura y reactivos-reacciones específicas de cada método de síntesis que permitieron obtener nanopartículas con diferentes morfologías.
- Los cálculos teóricos basados en la teoría del funcional de la densidad sugirieron que los sensores fabricados con la técnica de precipitación homogénea ostentan una mayor cantidad de vacancias de oxígeno, sin embargo, son necesarias más pruebas para confirmarlo.



## Trabajo a futuro

En general, la sensibilidad de los sensores basados en óxidos metálicos semiconductores depende de muchos factores, algunos de ellos fueron considerados en este trabajo; sin embargo, hay otros factores que no se consideraron, como es el caso de los siguientes:

1. Cambio en la cantidad de vacancias de oxígeno con respecto a la temperatura.
2. Efecto del pH en la morfología y sus cambios en relación al área superficial.
3. Efecto de la humedad.
4. Efecto de elementos dopantes.
5. Sensibilidad cruzada.
6. Química verde.

Por lo tanto, un trabajo a futuro podría ser la inclusión del análisis de estos 6 factores con relación al mejoramiento del desempeño de los sensores y sus repercusiones en relación al mecanismo de crecimiento y de sensado. Además, se podría mejorar el impacto de este trabajo es la fabricación de un arreglo de sensores basados en los 3 óxidos metálicos estudiados en este trabajo que permita realizar pruebas con registros de muestras de gas que podrían alimentar una base de datos y usar a inteligencia artificial a través del *machine learning* y así asociar los resultados con la detección de bacterias, virus, enfermedades, etc.

## APENDICE

### ANEXO A

#### **Refinamiento Rietveld**

##### Polvos de WO<sub>3</sub>

Se realizaron refinamientos Rietveld de polvos de WO<sub>3</sub> utilizando el programa MAUD. La información de entrada, como los parámetros de celda, las posiciones atómicas y los grupos espaciales, se recabaron de la base de datos PDF-4+2020 del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD). El fondo se modeló mediante una aproximación polinómica de 5 coeficientes y se utilizó la función Pseudo-Void en el perfil. Los archivos de refinamiento Rietveld se cargaron en la base de datos Mendeley, Data, V1 <http://dx.doi.org/10.17632/fzsvncymf3.1> [209].

##### Polvos de ZnO

Se realizó una caracterización completa de los parámetros de red mediante el refinamiento de Rietveld utilizando el software Fullprof. La información de entrada, como los parámetros de celda, las posiciones atómicas y los grupos espaciales, se recogió de la base de datos PDF-4+2015 del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD). El fondo se modeló mediante una aproximación polinómica de 5 coeficientes y se utilizó la función Pseudo-Void en el perfil. Los archivos de refinamiento Rietveld se cargaron en la base de datos Mendeley. La carpeta contiene dos archivos correspondientes a las 2 muestras de ZnO. <http://dx.doi.org/10.17632/sb7smvjbf.1> [210].

##### Polvo de SnO<sub>2</sub>

Se realizó una caracterización completa de los parámetros de la red mediante el refinamiento de Rietveld utilizando el software BGMT-Profex. La información de entrada, como los parámetros de celda, las posiciones atómicas y los grupos espaciales, se recogió de la base de datos abierta de cristalografía del COD. Se utilizó "RMS-D8-ADS-15-LynxEyeXE" como función teórica instrumental, el fondo se modeló mediante una aproximación polinómica de 12 coeficientes y un algoritmo de optimización del protocolo Y. Los archivos de refinamiento Rietveld se cargaron en la base de datos Mendeley. La carpeta contiene un archivo (SnO<sub>2</sub>). <http://dx.doi.org/10.17632/4b788xctzm.1> [211]

## ANEXO B

### Identificación de las principales reflexiones

Intensidades relativas de las muestras de WO<sub>3</sub>

La cristalinidad de la muestra de WO<sub>3</sub>\_A, sintetizada con mayor concentración molar, presenta picos más nítidos y fuertes que las muestras de menor concentración. En la Tabla 1 se observa una comparación de las intensidades relativas de las tres muestras. Las muestras presentan una diferencia en la intensidad de los picos, pero la forma se conserva. La diferencia en el eje y de las reflexiones características  $2\theta$  para el patrón de difracción de rayos X presenta una cristalinidad predominante en la muestra WO<sub>3</sub>\_A, seguida de WO<sub>3</sub>\_B y finalmente WO<sub>3</sub>\_C.

**Tabla B1.** Comparación de las intensidades relativas de picos de DRX de muestras WO<sub>3</sub>

<b>2<math>\theta</math> observado</b>	<b>h k l</b>	<b>Intensidad (I/I<sub>0</sub>)</b>		
		<b>WO<sub>3</sub>_A</b>	<b>WO<sub>3</sub>_B</b>	<b>WO<sub>3</sub>_C</b>
<b>#04-006-7123</b>				
23.1	0 0 2	86	61	60
23.6	0 2 0	89	65	64
24.3	2 0 <u>2</u>	100	70	69
26.6	1 2 1	17	12	12
28.6	1 1 1	18	13	13
33.2	0 2 2	33	23	27
34.1	2 2 <b>2</b>	57	40	43

## Intensidades relativas de las muestras de ZnO

La cristalinidad de la muestra de ZnO\_A es mayor que la de ZnO\_B probablemente originado por características propias de cada método de síntesis. La muestra ZnO\_B presentó mejores respuestas como sensor de CO<sub>2</sub> y en relación a la cristalinidad de la muestra, esta respuesta podría estar liderada por los defectos intrínsecos del material como ha sido reportado por Katoch et al [212]. En la Tabla B2 se observa una comparación de las intensidades relativas de ambas muestras. Las muestras presentan una diferencia en intensidad, pero la forma se conserva para cada pico de difracción.

**Tabla B2.** Comparación de las intensidades relativas de picos de XRD de muestras ZnO

2θ observado	h k l	Intensidad (I/I <sub>0</sub> )	
		ZnO_A	ZnO_B
#04-006-7123			
31.8	1 0 0	54	46
34.4	0 0 2	39	35
36.3	1 0 1	100	82
47.6	1 0 2	22	15
56.7	1 1 0	44	22
63.5	1 0 3	37	26
66.5	2 0 0	6	3
68.1	1 1 2	35	24
69.3	2 0 1	19	6

## ANEXO C

### Ecuación modificada de Scherrer

Los resultados obtenidos a partir de la ecuación básica de Scherrer muestran inexactitud en el tamaño de los cristalitos cuando los cálculos se realizan en más de un pico de difracción. Por otra parte, Ahmad Monshi propone una modificación de la ecuación básica de Scherrer (ecuación C1):

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (C1)$$

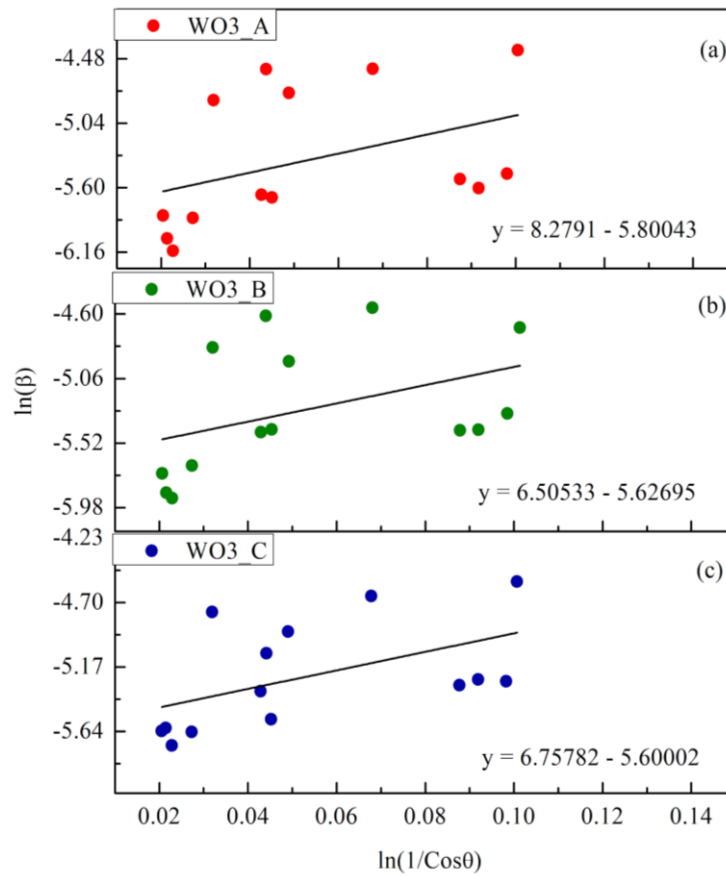
donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es el ancho del perfil del pico de difracción a la mitad de la altura máxima (FWHM) y K es una constante relacionada con la forma del cristalito, en este caso 0.89. La fórmula de Scherrer modificada utiliza un método de mínimos cuadrados para disminuir los errores y obtener el valor medio de L a través del número mayor de picos [213]. Reescribiendo la ecuación básica de Scherrer:

$$\ln \beta = \ln \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} = \ln \frac{K\lambda}{\beta} + \ln \frac{1}{\cos\theta} \quad (C2)$$

A continuación, se grafican los resultados de  $\ln\beta$  frente a  $\ln(1/\cos\theta)$  como se observa en las figuras C1-3. Si no hubiera diferencias en L para cada pico, se obtendría una línea recta con una pendiente de alrededor de uno y un intercepto de alrededor de  $\ln(K/L)$ , pero en la práctica eso no es habitual. El método de los mínimos cuadrados da un  $\ln(K/L)$  más preciso. Entonces es posible obtener el exponencial del intercepto:

$$e^{\ln \frac{K\lambda}{L}} = \frac{K\lambda}{L} \quad (C3)$$

De ahí que las figuras C1-3 representen los gráficos de  $\ln\beta$  frente a  $\ln(1/\cos\theta)$  para cada muestra como resultado del método de mínimos cuadrados para resolver la regresión lineal, mostrando las ecuaciones de intercepción. Se utilizó un conjunto de catorce reflexiones para construir la regresión lineal de las muestras  $\text{WO}_3$ , nueve reflexiones para las muestras  $\text{ZnO}$  y trece reflexiones para  $\text{SnO}_2$ .



**Figura C1.** Diagramas lineales de la ecuación de Scherrer modificada e interceptos obtenidos para las muestras

(a)  $\text{WO}_3\_A$ , (b)  $\text{WO}_3\_B$ , y (c)  $\text{WO}_3\_C$ .

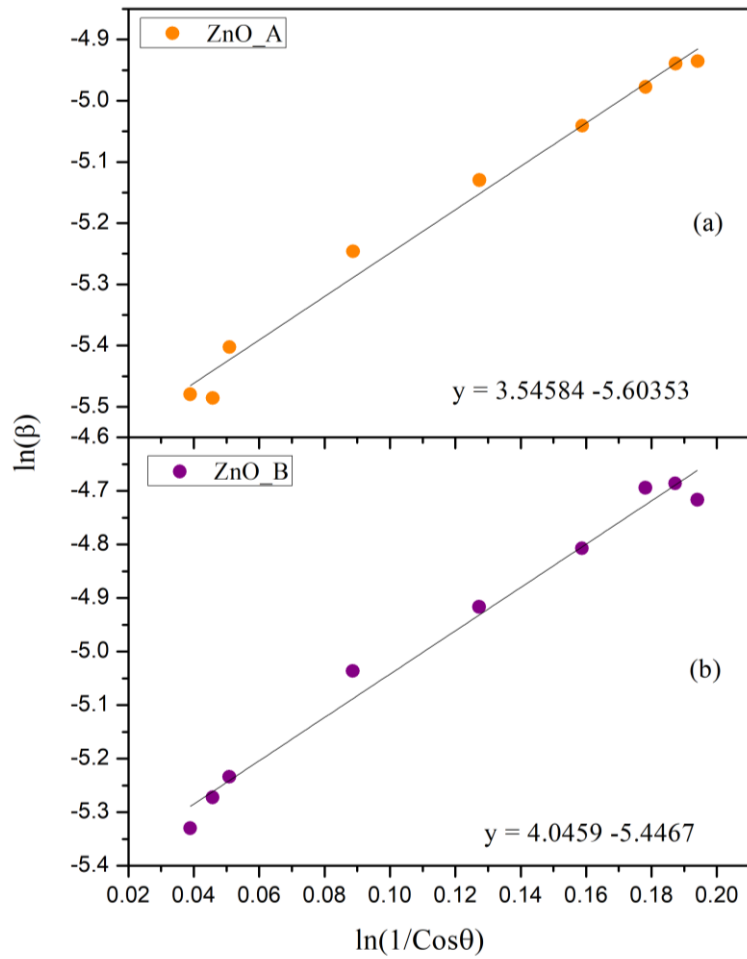


Figura C2. Diagramas lineales de la ecuación de Scherrer modificada e interceptos obtenidos para las muestras (a) ZnO\_A y (b) ZnO\_B.

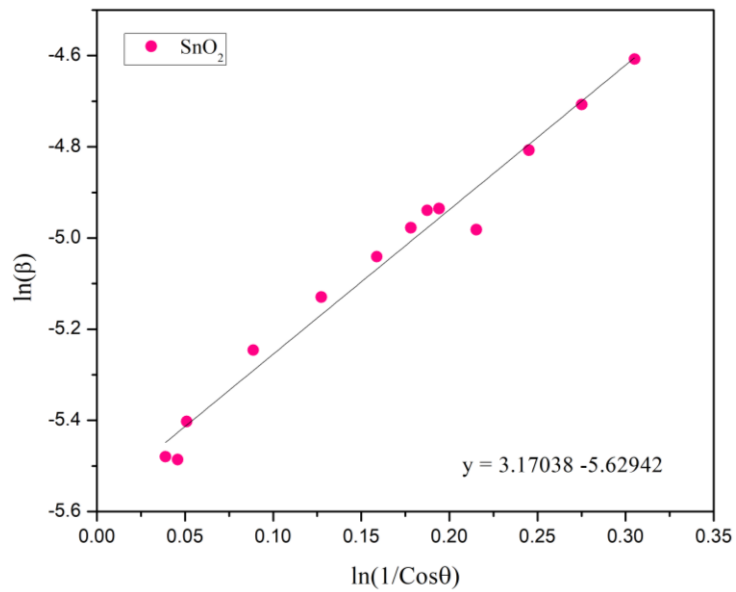


Figura C3. Diagrama lineal de la ecuación de Scherrer modificada e intercepto obtenido para la muestra SnO<sub>2</sub>.

## ANEXO D

### Estudios de análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

Se realizaron estudios TGA/DSC en muestras de polvos de  $\text{WO}_3$  sintetizados mediante precipitación homogénea sin tratamiento térmico para determinar la transformación de fase y analizar su comportamiento de descomposición para seleccionar un tratamiento térmico posterior. Las curvas TGA/DSC se registraron desde la temperatura ambiente hasta los 1000 °C. Los resultados (Fig. D1) muestran una pérdida del 7.1% en peso de la muestra a aproximadamente 295 °C, reduciéndose al 92.9% en peso, los siguientes pasos muestran una sutil variación hasta el vigésimo quinto paso cuando finalmente la muestra se redujo al 91.7% al final del cambio de temperatura.

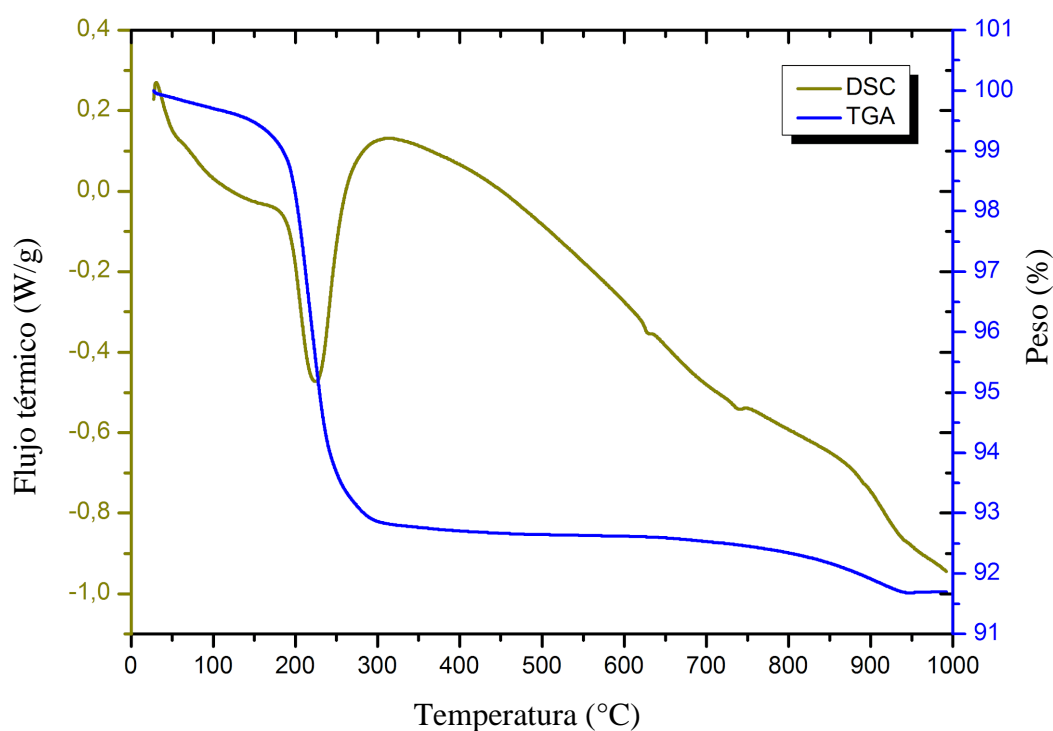


Figura D1. Termograma DSC/TGA de polvos de  $\text{WO}_3$  en un intervalo de 30 a 1000 °C.

La tabla D1 muestra las diferentes disminuciones del porcentaje de peso y de temperatura en cada paso. El comportamiento de descomposición bajo calor que resulta en un cambio de peso indicaría una transformación de fase [214], sin embargo, en este caso, tenemos pasos sutiles con pequeños cambios en el porcentaje de peso. Paralelamente, se informa de la relación entre las fases cristalinas de los polvos de  $\text{WO}_3$ , así la estructura monoclinica ( $\epsilon\text{-WO}_3$ ,  $<-43$  °C) →



triclínica ( $\delta$ -WO<sub>3</sub>, -43 a 17 °C) → monoclínica ( $\gamma$ - WO<sub>3</sub>, 17 a 330 °C) → ortorrómbica ( $\beta$ -WO<sub>3</sub>, 330 a 740 °C) → tetragonal ( $\alpha$ -WO<sub>3</sub>, > 740 °C) [215]. Además, en el resultado del DSC/TGA, pudimos ver el cambio de fase de monoclínica- $\gamma$  a ortorrómbica- $\beta$  en el paso número 1, notando una reducción del 7.1% en el porcentaje de peso de la muestra. El siguiente cambio significativo sería en la suma de los otros pasos hasta el paso número 25 con una reducción de peso del 2.7%, transformando la fase en una tetragonal- $\alpha$ . Por lo tanto, tenemos una fase  $\gamma$  monoclínica de 30 a 295 °C, una fase  $\beta$  ortorrómbica de 295 a 934 °C y una fase  $\alpha$  tetragonal por encima de 934 °C.

Tabla D1. Disminución del porcentaje en peso en relación con la temperatura en los polvos de WO<sub>3</sub>.

Pasos	% peso	Temperatura (°C)	Pasos	% peso	Temperatura (°C)
1	92.9	295	14	92.29	817
2	92.8	333	15	92.25	830
3	92.75	363	16	92.21	840
4	92.7	400	17	92.17	849
5	92.66	455	18	92.13	858
6	92.62	580	19	92.05	875
7	92.58	658	20	91.9	887
8	92.54	692	21	91.89	903
9	92.5	723	22	91.84	911
10	92.46	747	23	91.8	919
11	92.42	767	24	91.76	925
12	92.37	787	25	91.71	934
13	92.33	802	26	91.7	1000

## REFERENCIAS

- [1] Bessac, B. F., & Jordt, S. E. (2010). Sensory detection and responses to toxic gases: mechanisms, health effects, and countermeasures. *Proceedings of the American Thoracic Society*, 7(4), 269-277. <https://www.atsjournals.org/doi/full/10.1513/pats.201001-004SM>
- [2] Li, J. F., Wai, O. W., Li, Y. S., Zhan, J. M., Ho, Y. A., Li, J., & Lam, E. (2010). Effect of green roof on ambient CO<sub>2</sub> concentration. *Building and Environment*, 45(12), 2644-2651. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2010.05.025>
- [3] Mohammed, A., Li, Z., Arowolo, A. O., Su, H., Deng, X., Najmuddin, O., & Zhang, Y. (2019). Driving factors of CO<sub>2</sub> emissions and nexus with economic growth, development and human health in the Top Ten emitting countries. *Resources, Conservation and Recycling*, 148, 157-169. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.03.048>
- [4] McGlade, C., & Ekins, P. (2015). The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2 C. *Nature*, 517(7533), 187-190. <https://doi.org/10.1038/nature14016>
- [5] Goldoni, M., Corradi, M., Mozzoni, P., Folesani, G., Alinovi, R., Pinelli, S., ... & Mutti, A. (2013). Concentration of exhaled breath condensate biomarkers after fractionated collection based on exhaled CO<sub>2</sub> signal. *Journal of breath research*, 7(1), 017101. <https://doi.org/10.1088/1752-7155/7/1/017101>
- [6] Buszewski, B., Kęsy, M., Ligor, T., & Amann, A. (2007). Human exhaled air analytics: biomarkers of diseases. *Biomedical chromatography*, 21(6), 553-566. <https://doi.org/10.1002/bmc.835>
- [7] Sivaramakrishnan, S., Rajamani, R., Smith, C. S., McGee, K. A., Mann, K. R., & Yamashita, N. (2008). Carbon nanotube-coated surface acoustic wave sensor for carbon dioxide sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 132(1), 296-304. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.01.041>
- [8] Hunge, Y. M., Yadav, A. A., Kulkarni, S. B., & Mathe, V. L. (2018). A multifunctional ZnO thin film based devices for photoelectrocatalytic degradation of terephthalic acid and CO<sub>2</sub> gas sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 274, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.117>
- [9] Marsal, A., Dezanneau, G., Cornet, A., & Morante, J. R. (2003). A new CO<sub>2</sub> gas sensing material. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 95(1-3), 266-270. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00443-X](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00443-X)
- [10] Fan, X., Elgammal, K., Smith, A. D., Östling, M., Delin, A., Lemme, M. C., & Niklaus, F. (2018). Humidity and CO<sub>2</sub> gas sensing properties of double-layer graphene. *Carbon*, 127, 576-587. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.038>
- [11] Sumangala, T. P., Pasquet, I., Presmanes, L., Thimont, Y., Bonningue, C., Venkataramani, N., ... & Barnabé, A. (2018). Effect of synthesis method and morphology on the enhanced CO<sub>2</sub> sensing properties of magnesium ferrite MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Ceramics International*, 44(15), 18578-18584. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.082>
- [12] Michel, C. R. (2010). CO and CO<sub>2</sub> gas sensing properties of mesoporous CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147(2), 635-641. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.04.013>
- [13] Karouei, S. F. H., & Moghaddam, H. M. (2019). Pp heterojunction of polymer/hierarchical mesoporous LaFeO<sub>3</sub> microsphere as CO<sub>2</sub> gas sensing under high humidity. *Applied Surface Science*, 479, 1029-1038. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.099>

- [14] Rashid, A. A., Saad, N. H., Bien, C. S. D., Lee, W. Y., & Haniff, M. A. S. M. (2013). Preliminary Study of WO<sub>3</sub> Nanostructures Produced via Facile Hydrothermal Synthesis Process for CO<sub>2</sub> Sensing. In *Applied Mechanics and Materials* (Vol. 431, pp. 37-41). Trans Tech Publications Ltd.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.431.37>
- [15] Sone, B. T., Nkosi, S. S., Nkosi, M. M., Coetsee-Hugo, E., Swart, H. C., & Maaza, M. (2018, May). Self-assembled micro-/nanostructured WO<sub>3</sub> thin films by aqueous chemical growth and their applications in H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> sensing. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1962, No. 1, p. 040003). AIP Publishing LLC.  
<https://doi.org/10.1063/1.5035541>
- [16] Brunet, E., Maier, T., Mutinati, G. C., Steinhauer, S., Köck, A., Gspan, C., & Grogger, W. (2012). Comparison of the gas sensing performance of SnO<sub>2</sub> thin film and SnO<sub>2</sub> nanowire sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 165(1), 110-118.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.025>
- [17] Abderrahim, H., Berrebia, M., Hamou, A., Kherief, H., Zanon, Y., & Zenata, K. (2011). Measure of carbon dioxide using a gas sensor of a semiconductor type based on tin dioxide (SnO<sub>2</sub>). *Journal of Materials and Environmental Science*, 2, 94-103.  
<https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.456.6857&rep=rep1&type=pdf>
- [18] Mardare, D., Cornei, N., Mita, C., Florea, D., Stancu, A., Tiron, V., ... & Adomnitei, C. (2016). Low temperature TiO<sub>2</sub> based gas sensors for CO<sub>2</sub>. *Ceramics International*, 42(6), 7353-7359.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.137>
- [19] Tanvir, N. B., Yurchenko, O., Laubender, E., & Urban, G. (2017). Investigation of low temperature effects on work function based CO<sub>2</sub> gas sensing of nanoparticulate CuO films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 247, 968-974.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.020>
- [20] Rajesh, N., Kannan, J. C., Krishnakumar, T., Bonavita, A., Leonardi, S. G., & Neri, G. (2015). Microwave irradiated Sn-substituted CdO nanostructures for enhanced CO<sub>2</sub> sensing. *Ceramics International*, 41(10), 14766-14772.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.208>
- [21] Hsu, K. C., Fang, T. H., Hsiao, Y. J., & Chan, C. A. (2020). Highly response CO<sub>2</sub> gas sensor based on Au-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped SnO<sub>2</sub> nanofibers. *Materials Letters*, 261, 127144.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127144>
- [22] Dhahri, R., Leonardi, S. G., Hjjiri, M., El Mir, L., Bonavita, A., Donato, N., ... & Neri, G. (2017). Enhanced performance of novel calcium/aluminum co-doped zinc oxide for CO<sub>2</sub> sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239, 36-44.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.155>
- [23] Chapelle, A., El Younsi, I., Vitale, S., Thimont, Y., Nelis, T., Presmanes, L., ... & Tailhades, P. (2014). Improved semiconducting CuO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructured thin films for CO<sub>2</sub> gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204, 407-413.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.088>
- [24] Lee, Z. Y., Hawari, H. F. B., Djaswadi, G. W. B., & Kamarudin, K. (2021). A highly sensitive room temperature CO<sub>2</sub> gas sensor based on SnO<sub>2</sub>-rGo hybrid composite. *Materials*, 14(3), 522.  
<https://doi.org/10.3390/ma14030522>
- [25] Nimkar, S. H., Agrawal, S. P., & Kondawar, S. B. (2015). Fabrication of electrospun nanofibers of titanium dioxide intercalated polyaniline nanocomposites for CO<sub>2</sub> gas sensor. *Procedia Materials Science*, 10, 572-579.  
<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.06.008>
- [26] George, R., Kumar, L. A., & Alagappan, M. J. D. J. N. B. (2019). Synthesis of nanotubular NiO-CNT composite and its application in temperature independent CO<sub>2</sub> gas sensors fabricated using

interdigitated silver electrode. *Dig. J. Nanomater. Biostruct*, 14, 213-224.

[https://www.chalcogen.ro/213\\_GeorgeR.pdf](https://www.chalcogen.ro/213_GeorgeR.pdf)

[27] Rudraswamy, S. B., & Bhat, N. (2016). Optimization of RF sputtered Ag-doped BaTiO<sub>3</sub>-CuO mixed oxide thin film as carbon dioxide sensor for environmental pollution monitoring application. *IEEE Sensors Journal*, 16(13), 5145-5151.

<https://doi.org/10.1109/JSEN.2016.2567220>

[28] Dong, C., Zhao, R., Yao, L., Ran, Y., Zhang, X., & Wang, Y. (2020). A review on WO<sub>3</sub> based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 820, 153194.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153194>

[29] Das, S., & Jayaraman, V. (2014). SnO<sub>2</sub>: A comprehensive review on structures and gas sensors. *Progress in Materials Science*, 66, 112-255.

<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.003>

[30] Kang, Y., Yu, F., Zhang, L., Wang, W., Chen, L., & Li, Y. (2021). Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors. *Solid State Ionics*, 360, 115544.

<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115544>

[31] Barsan, N., Koziej, D., & Weimar, U. (2007). Metal oxide-based gas sensor research: How to?. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121(1), 18-35.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.047>

[32] Staerz, A., Somacescu, S., Epifani, M., Kida, T., Weimar, U., & Barsan, N. (2020). WO<sub>3</sub>-based gas sensors: identifying inherent qualities and understanding the sensing mechanism. *ACS sensors*, 5(6), 1624-1633.

<https://doi.org/10.1021/acssensors.0c00113>

[33] Ji, H., Zeng, W., & Li, Y. (2019). Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: a focus review. *Nanoscale*, 11(47), 22664-22684.

<https://doi.org/10.1039/C9NR07699A>

[34] Yang, B., Myung, N. V., & Tran, T. T. (2021). 1D metal oxide semiconductor materials for chemiresistive gas sensors: a review. *Advanced Electronic Materials*, 7(9), 2100271.

<https://doi.org/10.1002/aelm.202100271>

[35] Bhati, V. S., Hojamberdiev, M., & Kumar, M. (2020). Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review. *Energy Reports*, 6, 46-62.

<https://doi.org/10.1016/j.egyrs.2019.08.070>

[36] Dey, A. (2018). Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 229, 206-217.

<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>

[37] Vander Wal, R. L., Berger, G. M., Kulis, M. J., Hunter, G. W., Xu, J. C., & Evans, L. (2009). Synthesis methods, microscopy characterization and device integration of nanoscale metal oxide semiconductors for gas sensing. *Sensors*, 9(10), 7866-7902.

<https://doi.org/10.3390/s91007866>

[38] Ashik, U. P. M., Kudo, S., & Hayashi, J. I. (2018). An overview of metal oxide nanostructures. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, 19-57.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00002-6>

[39] Mahajan, S., & Jagtap, S. (2020). Metal-oxide semiconductors for carbon monoxide (CO) gas sensing: A review. *Applied materials today*, 18, 100483.

<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100483>

[40] Bokov, D., Turki Jalil, A., Chupradit, S., Suksatan, W., Javed Ansari, M., Shewael, I. H., ... & Kianfar, E. (2021). Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021.

<https://doi.org/10.1155/2021/5102014>

[41] Landau, M. V. (2008). Sol–Gel Process. *Handbook of Heterogeneous Catalysis: Online*, 119-160.

<https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0009>

[42] Song, K. C., & Kang, Y. (2000). Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method. *Materials letters*, 42(5), 283-289.

[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00199-8](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00199-8)

[43] Zheng, H., Ou, J. Z., Strano, M. S., Kaner, R. B., & Mitchell, A. (2011). K., Kalantar-zadeh Nanostructured tungsten oxide-properties, synthesis, and applications. *Adv. Funct. Mater*, 21(12), 2175-2196.

<https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>

[44] Neri, G. (2015). First fifty years of chemoresistive gas sensors. *Chemosensors*, 3(1), 1-20.

<https://doi.org/10.3390/chemosensors3010001>

[45] Long, H., Zeng, W., & Zhang, H. (2015). Synthesis of WO<sub>3</sub> and its gas sensing: a review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(7), 4698-4707.

<https://doi.org/10.1007/s10854-015-2896-4>

[46] Sriram, S. R., Parne, S., Vaddadi, V. S. C. S., Edla, D., Nagaraju, P., Avala, R. R., ... & Sontu, U. B. (2021). Nanostructured WO<sub>3</sub> based gas sensors: a short review. *Sensor Review*.

<https://doi.org/10.1108/SR-05-2021-0153>

[47] Zhu, L., & Zeng, W. (2017). Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 267, 242-261.

<https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.10.021>

[48] Kang, Y., Yu, F., Zhang, L., Wang, W., Chen, L., & Li, Y. (2021). Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors. *Solid State Ionics*, 360, 115544.

<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115544>

[49] Wu, Q. H., Li, J., & Sun, S. G. (2010). Nano SnO<sub>2</sub> gas sensors. *Current Nanoscience*, 6(5), 525-538.

<https://doi.org/10.2174/157341310797574934>

[50] Yuliarto, B., Gumilar, G., & Septiani, N. L. W. (2015). SnO<sub>2</sub> nanostructure as pollutant gas sensors: synthesis, sensing performances, and mechanism. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015.

<https://doi.org/10.1155/2015/694823>

[51] Seppänen, O. A., Fisk, W. J., & Mendell, M. J. (1999). Association of ventilation rates and CO<sub>2</sub> concentrations with health and other responses in commercial and institutional buildings. *Indoor air*, 9(4), 226-252.

<https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.1999.00003.x>

[52] Cope, K. A., Watson, M. T., Foster, W. M., Sehnert, S. S., & Risby, T. H. (2004). Effects of ventilation on the collection of exhaled breath in humans. *Journal of Applied Physiology*, 96(4), 1371-1379.

<https://doi.org/10.1152/japplphysiol.01034.2003>

[53] Schade, W., Reimer, V., Seipenbusch, M., & Willer, U. (2021). Experimental Investigation of Aerosol and CO<sub>2</sub> Dispersion for Evaluation of COVID-19 Infection Risk in a Concert Hall. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(6), 3037.

<https://doi.org/10.3390/ijerph18063037>

[54] Schibuola, L., & Tambani, C. (2021). High energy efficiency ventilation to limit COVID-19 contagion in school environments. *Energy and Buildings*, 240, 110882.

<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2021.110882>

[55] Lu, Y., Li, Y., Zhou, H., Lin, J., Zheng, Z., Xu, H., ... & Liu, L. (2021). Affordable measures to monitor and alarm nosocomial SARS-CoV-2 infection due to poor ventilation. *Indoor air*.

<https://doi.org/10.1111/ina.12899>

[56] BurrIDGE, H. C., Bhagat, R. K., Stettler, M. E. J., Kumar, P., De Mel, I., Demis, P., ... Linden, P. F. (2021). The ventilation of buildings and other mitigating measures for COVID-19: A focus on wintertime. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 477(2247), 1–62.

<https://doi.org/10.1098/rspa.2020.0855>

[57] Gaffney, E. M., Lim, K., & Minteer, S. D. (2020). Breath biosensing: using electrochemical enzymatic sensors for detection of biomarkers in human breath. *Current Opinion in Electrochemistry*, 23, 26–30.

<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.02.014>

[58] Aroutiounian, V. M. "Metal Oxide Gas Biomarkers of Diseases for Medical and Health Applications." *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research* 29.2 (2020): 22328-22336.

<https://doi.org/10.26717/BJSTR.2020.29.004780>

[59] Mahari, S., et al., eCovSens-Ultrasensitive Novel In-House Built Printed Circuit Board Based Electrochemical Device for Rapid Detection of nCovid-19 antigen, a spike protein domain 1 of SARS-CoV-2. bioRxiv, 2020.

<https://doi.org/10.1101/2020.04.24.059204>

[60] Moitra, P., et al., Selective Naked-Eye Detection of SARS-CoV-2 Mediated by N Gene Targeted Antisense Oligonucleotide Capped Plasmonic Nanoparticles. *ACS nano*, 2020.

<https://doi.org/10.1021/acsnano.0c03822>

[61] Qiu, G., et al., Dual-functional plasmonic photothermal biosensors for highly accurate severe acute respiratory syndrome coronavirus 2 detection. *ACS nano*, 2020. 14(5): p. 5268-5277.

<https://doi.org/10.1021/acsnano.0c02439>

[62] N. Taguchi, Patent, 45-38200 (1962).

[63] Maillé, L., Sant, C., Aubert, P., & Garnier, P. (2005). Morphological and mechanical properties study of [WO<sub>3</sub>/W] n nanoscale multilayers. *Thin Solid Films*, 479(1-2), 201-206.

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.203>

[64] Sharma, A., Kumar, R., Aier, I., Semwal, R., Tyagi, P., & Varadwaj, P. (2019). Sense of smell: structural, functional, mechanistic advancements and challenges in human olfactory research. *Current neuropharmacology*, 17(9), 891-911.

<https://doi.org/10.2174/1570159X17666181206095626>

[65] Abdullah, M.M., Preeti Singh, and Saiqa Ikram. 2020. Recent Developments in Nanostructured Metal Oxide-Based Electrochemical Sensors. *Nanofabrication for Smart Nanosensor Applications*. Elsevier Inc.

<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-820702-4.00005-2>

[66] Yamazoe, N. (2005). Toward innovations of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 108(1-2), 2-14.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.075>

[67] Gardner, Julian W, and Philip N Bartlett. 1994. "A Brief History of ... Electronic Materials A Brief History of ... Electronic Materials." *Sensors and Actuators B: Chemical* 18 (19): 211–20.

[https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)87085-3](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)87085-3)

[68] Han, Chi Hwan, Sang Do Han, Ishwar Singh, and Thierry Toupance. 2005. "Micro-Bead of Nano-Crystalline F-Doped SnO<sub>2</sub> as a Sensitive Hydrogen Gas Sensor." *Sensors and Actuators, B: Chemical* 109 (2): 264–69.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.115>

[69] Barsan, N., D. Koziej, and U. Weimar. 2007. "Metal Oxide-Based Gas Sensor Research: How To?" *Sensors and Actuators, B: Chemical* 121 (1): 18–35.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.047>

[70] Wang C, Yin L, Zhang L, Xiang D and Gao R 2010 Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors *Sensors* **10** 2088–106.

<https://doi.org/10.3390/s100302088>

[71] Rashid, A. A., Saad, N. H., Bien, C. S. D., Lee, W. Y., & Haniff, M. A. S. M. (2013). Preliminary Study of WO<sub>3</sub> Nanostructures Produced via Facile Hydrothermal Synthesis Process for CO<sub>2</sub> Sensing. In *Applied Mechanics and Materials* (Vol. 431, pp. 37-41). Trans Tech Publications Ltd.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.431.37>

[72] Sone, B. T., Nkosi, S. S., Nkosi, M. M., Coetsee-Hugo, E., Swart, H. C., & Maaza, M. (2018, May). Self-assembled micro-/nanostructured WO<sub>3</sub> thin films by aqueous chemical growth and their applications in H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> sensing. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1962, No. 1, p. 040003). AIP Publishing LLC.

<https://doi.org/10.1063/1.5035541>

[73] Hunge, Y. M., Yadav, A. A., Kulkarni, S. B., & Mathe, V. L. (2018). A multifunctional ZnO thin film based devices for photoelectrocatalytic degradation of terephthalic acid and CO<sub>2</sub> gas sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 274, 1-9.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.117>

[74] Habib, M., Hussain, S. S., Riaz, S., & Naseem, S. (2015). Preparation and characterization of ZnO nanowires and their applications in CO<sub>2</sub> gas sensors. *Materials Today: Proceedings*, 2(10), 5714-5719.

[75] Jeong, Y. J., Balamurugan, C., & Lee, D. W. (2016). Enhanced CO<sub>2</sub> gas-sensing performance of ZnO nanopowder by La loaded during simple hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 229, 288-296.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.11.093>

[76] Waghuley, S. A. (2011). Synthesis, characterization and CO<sub>2</sub> gas sensing response of SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> double layer sensor.

<https://doi.org/10.1155/2015/694823>

[77] Brunet, E., Maier, T., Mutinati, G. C., Steinhauer, S., Köck, A., Gspan, C., & Grogger, W. (2012). Comparison of the gas sensing performance of SnO<sub>2</sub> thin film and SnO<sub>2</sub> nanowire sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 165(1), 110-118.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.025>

[78] Barsan N, Schweizer-Berberich M and Göpel W (1999) Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO<sub>2</sub> gas sensors: A status report *Fresenius J. Anal. Chem.* 365 287–304.

<https://doi.org/10.1007/s002160051490>

[79] P. Shankar, J.B.B. Rayappan, Gas sensing mechanism of metal oxides: the role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases - a review, *Science Jet* 4 (2015) 126.

<https://www.researchgate.net/publication/270584471>

[80] N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimano, Oxide semiconductor gas sensors, Noboru Yamazoe, Go Sakai, and Kengo Shimano, *Catalysis Surveys from Asia* 7 (2003) 63–75.

<https://doi.org/10.1023/A:1023436725457>

[81] S. Capone, P. Siciliano, Gas sensors from nanostructured metal oxides, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 3, American Scientific Publishers, 2004, pp. 769–804.

[82] Krishnakumar, T., Jayaprakash, R., Pinna, N., Donato, N., Bonavita, A., Micali, G., & Neri, G. (2009). CO gas sensing of ZnO nanostructures synthesized by an assisted microwave wet chemical route. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143(1), 198-204.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.09.039>

[83] H. Zhao, Y. Li, L. Yang, X. Wu, Synthesis, characterization and gas sensing property for C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH of SnO<sub>2</sub> nanorods, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 244–248.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.05.039>

[84] Prajapati, C. S., Visser, D., Anand, S., & Bhat, N. (2017). Honeycomb type ZnO nanostructures for sensitive and selective CO detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 252, 764-772.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.070>

[85] Zeng, Y., Qiao, L., Bing, Y., Wen, M., Zou, B., Zheng, W., ... & Zou, G. (2012). Development of microstructure CO sensor based on hierarchically porous ZnO nanosheet thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 173, 897-902.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.090>

[86] Madou, M. & Morrison, S. R. 1989 Chemical sensing with solid state devices. New York, NY: Academic Press.

[87] Krebs, Frederik C. "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques." *Solar energy materials and solar cells* 93.4 (2009): 394-412.

<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.004>

[88] Hoth, Claudia N., et al. "Solution-processed organic photovoltaics." *Applications of Organic and Printed Electronics*. Springer, Boston, MA, 2013. 27-56.

[https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3160-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3160-2_2)

[89] Han, Min Ah, et al. "Effects of porosity and particle size on the gas sensing properties of SnO<sub>2</sub> films." *Applied Surface Science* 481 (2019): 133-137.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.043>

[90] V.R. Buch, A.K. Chawla, S.K. Rawal, Review on electrochromic property for WO<sub>3</sub> thin films using different deposition techniques, Mater. Today Proc. 3 (2016) 1429–1437.

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.025>

[91] Vyomesh Buch, A. Chawla, Sushant Rawal. (2015). "A Review on WO<sub>3</sub> films prepared by various methods", *Appl. Sci. Lett.* 1 115–124.

<https://doi.org/10.17571/appslett.2015.01026>

[92] V.R. Buch, A.K. Chawla, S.K. Rawal, Review on electrochromic property for WO<sub>3</sub> thin films using different deposition techniques, Mater. Today Proc. 3 (2016) 1429–1437.

[doi:10.1016/j.matpr.2016.04.025](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.025).

[93] Somani P, Radhakrishnan S (2002) Electrochromic materials and devices: present and future. *Materials chemistry and physics*, 77,117-133.

[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00575-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00575-2)

[94] Rao M (2013) Structure and properties of WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic device application *Journal of Non-oxide Glasses*, 5(1),1-8.

<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1069.8855&rep=rep1&type=pdf>

[95] U. Ozgur, I.A. Ya, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.

<https://doi.org/10.1063/1.1992666>

[96] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, A.Z. Moshfegh, Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis, *Thin Solid Films*. 605 (2015) 2–19.

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064>

[97] Morko, Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, 2009.

<https://doi.org/10.1002/9783527623945>

[98] Koch, U., A. Fojtik, H. Weller, and A. Henglein. 1985. "Photochemistry of Semiconductor Colloids. Preparation of Extremely Small ZnO Particles, Fluorescence Phenomena and Size Quantization Effects." *Chemical Physics Letters* 122 (5): 507–10.

[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)87255-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)87255-9)

[99] Fan, Xia, et al. "ZnS/ZnO heterojunction nanoribbons." *Advanced Materials* 21.23 (2009): 2393-2396.

<https://doi.org/10.1002/adma.200802049>

[100] Huang, Michael H., et al. "Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport." *Advanced materials* 13.2 (2001): 113-116.

[https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200101\)13:2<113::AID-ADMA113>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200101)13:2<113::AID-ADMA113>3.0.CO;2-H)

[101] Yao, B. D., Y. F. Chan, and N. Wang. "Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation." *Applied physics letters* 81.4 (2002): 757-759.

<https://doi.org/10.1063/1.1495878>



- [102] Greene, Lori E., et al. "General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds." *Nano letters* 5.7 (2005): 1231-1236.  
<https://doi.org/10.1021/nl050788p>
- [103] Ahmad, Mashkoo, et al. "A single ZnO nanofiber-based highly sensitive amperometric glucose biosensor." *The Journal of Physical Chemistry C* 114.20 (2010): 9308-9313.  
<https://doi.org/10.1021/jp102505g>
- [104] Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., & Gao, R. (2010). Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *sensors*, 10(3), 2088-2106.  
<https://doi.org/10.3390/s100302088>
- [105] Bhagwat, Ashok D., et al. "Synthesis of nanostructured tin oxide (SnO<sub>2</sub>) powders and thin films prepared by sol-gel method." (2015).  
<http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/43241>
- [106] Gudiksen, M. S., Lauhon, L. J., Wang, J., Smith, D. C., & Lieber, C. M. (2002). Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *nature*, 415(6872), 617-620.  
<https://doi.org/10.1038/415617a>
- [107] Gu, F., Wang, S. F., Song, C. F., Lü, M. K., Qi, Y. X., Zhou, G. J., ... & Yuan, D. R. (2003). Synthesis and luminescence properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 372(3-4), 451-454.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00440-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00440-8)
- [108] Udom, Innocent, et al. "One dimensional-ZnO nanostructures: Synthesis, properties and environmental applications." *Materials science in semiconductor processing* 16.6 (2013): 2070-2083.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.06.017>
- [109] Soler J M, Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Ordejón P and Sánchez-Portal D 2002 The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation *J. Phys. Condens. Matter* 14 2745–79.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>
- [110] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 Generalized gradient approximation made simple *Phys. Rev. Lett.* 77 3865–8.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [111] Troullier N and Martins J L 1991 Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations *Phys. Rev. B* 43 1993–2006.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993>
- [112] R. Jones, O. Gunnarsson, The density functional formalism, its applications and prospects, *Rev. Mod. Phys.* 61 (1989) 3.  
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689>
- [113] S. Zhang, Y. Li, T. Zhao, Q. Wang. Robust ferromagnetism in monolayer chromium nitride, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5241.  
<https://doi.org/10.1038/srep05241>
- [114] H. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 3B 136 (1964) B864.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [115] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4978.2>
- [116] Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289–299.  
<https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>

- [117] Epp, J. (2016). X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Elsevier Ltd.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>
- [118] Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, 2(2), 65-71.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- [119] Evans, J. S., & Evans, I. R. (2020). Structure analysis from powder diffraction data: rietveld refinement in excel. *Journal of Chemical Education*, 98(2), 495-505.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c01016>
- [120] Scherrer, P. (1912). Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In *Kolloidchemie Ein Lehrbuch* (pp. 387-409). Springer, Berlin, Heidelberg.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7)
- [121] Mote, V. D., Purushotham, Y., & Dole, B. N. (2012). Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of theoretical and applied physics*, 6(1), 1-8.  
<https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6>
- [122] Williamson, G. K., & Smallman, R. E. (1956). III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum. *Philosophical magazine*, 1(1), 34-46.  
<https://doi.org/10.1080/14786435608238074>
- [123] Otero, J. (2016). Espectroscopía Raman : Fundamento y aplicaciones Espectroscopía Raman : Fundamento y aplicaciones Trabajo de la asignatura “ Caracterización de nuevos Autores : Vanessa Gutierrez Cano. August 2015.  
<https://doi.org/10.13140/RG.2.1.5015.5362>
- [124] Ramos, J. C., Villanueva Luna, A. E., & Ortiz Lima, C. M. (2013). Espectroscopia Raman y sus aplicaciones. *Optica Pura y Aplicada*, 46(1), 83–95.  
<https://doi.org/10.7149/OPA.46.1.83>
- [125] Morozzi, P., Ballarin, B., Arcozzi, S., Brattich, E., Lucarelli, F., Nava, S., ... & Tositti, L. (2021). Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV–Vis DRS), a rapid and non-destructive analytical tool for the identification of Saharan dust events in particulate matter filters. *Atmospheric Environment*, 252, 118297.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118297>
- [126] Chen, Z., Dinh, H. N., & Miller, E. (2013). Photoelectrochemical water splitting: standards, experimental methods, and protocols. 126.  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7>
- [127] George, P., & Chowdhury, P. (2019). Complex dielectric transformation of UV-vis diffuse reflectance spectra for estimating optical band-gap energies and materials classification. *The Analyst*, 144(9), 3005–3012.  
<https://doi.org/10.1039/c8an02257g>
- [128] Sun, J., Wang, H., Zhang, Y., Zheng, Y., Xu, Z., & Liu, R. (2014). Structure and luminescent properties of electrodeposited Eu<sup>3+</sup>-doped CaF<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 562, 478–484.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.04.019>
- [129] Yang, L., & Kruse, B. (2004). Revised Kubelka–Munk theory I Theory and application. *Journal of the Optical Society of America A*, 21(10), 1933.  
<https://doi.org/10.1364/josaa.21.001933>

- [130] Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2007). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, 1–40. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1)
- [131] Hjiri, M., Bahanan, F., Aida, M. S., El Mir, L., & Neri, G. (2020). High performance CO gas sensor based on ZnO nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(10), 4063-4071. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01553-2>
- [132] Ji, H., Zeng, W., & Li, Y. (2019). Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: a focus review. *Nanoscale*, 11(47), 22664-22684. <https://doi.org/10.1039/C9NR07699A>
- [133] Patil, S. J., Patil, A. V., Dighavkar, C. G., Thakare, K. S., Borase, R. Y., Nandre, S. J., ... & Ahire, R. R. (2015). Semiconductor metal oxide compounds based gas sensors: A literature review. *Frontiers of Materials Science*, 9(1), 14-37. <https://doi.org/10.1007/s11706-015-0279-7>
- [134] Fanelli, C., Cregan, V., Font, F., & Myers, T. G. (2019). *Nanocrystal growth via the precipitation method*. January. <http://arxiv.org/abs/1901.08990>
- [135] Mer, V. K. La. (n.d.). *Nucleation in Phase Transitions*. 44(6). <https://doi.org/10.1021/ie50510a027>
- [136] DINEGA, V. K. L. A. R. H. (1950). *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*. 72(8).
- [137] Supothina, S., Seeharaj, P., Yoriya, S., & Sriyudthsak, M. (2007). *Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method*. 33, 931–936. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.02.007>
- [138] Chen, P., & Chen, I. (1992). *Reactive Cerium(IV) Oxide Powders*. 2–8. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03942.x>
- [139] TANG, T. H. W. A. N. K. (n.d.). *A Study of the Precipitation of Aluminum Basic Sulfate by Urea*. 3, 1190–1196. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01286a010>
- [140] Stengl, V., Subrt, J., Bezdiccka, P., Marilokova, M., & Bakardijieva, S. (2003). *Homogeneous precipitation with urea - an easy process for making spherical hydrous metal oxides*. 91, 90–91. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.90-91.121>
- [141] Mavis, B., & Kramer, M. J. (2003). *Homogeneous precipitation of nickel hydroxide powders*. <https://doi.org/10.31274/rtd-180813-146>
- [142] Šubrt, J., Štengl, V., Bakardjjeva, S., & Szatmary, L. (2006). Synthesis of spherical metal oxide particles using homogeneous precipitation of aqueous solutions of metal sulfates with urea. *Powder technology*, 169(1), 33-40. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.07.009>
- [143] Qin, H., Tan, X., Huang, W., Jiang, J., & Jiang, H. (2015). Application of urea precipitation method in preparation of advanced ceramic powders. *Ceramics International*, 41(9), 11598-11604. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.032>
- [144] V. Stengl, J. Subrt, P. Bezdiccka, M. Marilokova, and S. Bakardijieva, **91**, 90 (2003)
- [145] Ito, A., & Morishita, Y. (2020). Selective self-oriented growth of (2 0 0),(0 0 2), and (0 2 0) δ-WO<sub>3</sub> films via metal-organic chemical vapor deposition. *Materials Letters*, 258, 126817. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126817>

- [146] Meng, D., Yamazaki, T., Shen, Y., Liu, Z., & Kikuta, T. (2009). Preparation of WO<sub>3</sub> nanoparticles and application to NO<sub>2</sub> sensor. *Applied surface science*, 256(4), 1050-1053.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.075>
- [147] Szilágyi, I. M., Saukko, S., Mizsei, J., Tóth, A. L., Madarász, J., & Pokol, G. (2010). Gas sensing selectivity of hexagonal and monoclinic WO<sub>3</sub> to H<sub>2</sub>S. *Solid state sciences*, 12(11), 1857-1860.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.01.019>
- [148] Adhikari, S., Sarkar, D., & Maiti, H. S. (2014). Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> spherical nanoparticles and nanorods. *Materials Research Bulletin*, 49, 325-330.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.08.028>
- [149] Ungar, T. J. S. M. (2004). Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. *Scripta Materialia*, 51(8), 777-781.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.05.007>
- [150] Monshi, A., Foroughi, M. R., & Monshi, M. R. (2012). Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World J Nano Sci Eng*, 2012, 2: 154, 160.  
[https://www.scirp.org/pdf/WJNSE20120300002\\_83393552.pdf](https://www.scirp.org/pdf/WJNSE20120300002_83393552.pdf)
- [151] Xu, C., Tamaki, J., Miura, N., & Yamazoe, N. (1991). Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 3(2), 147-155.  
[https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80207-Z](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80207-Z)
- [152] Teoh, L. G., Hon, Y. M., Shieh, J., Lai, W. H., & Hon, M. H. (2003). Sensitivity properties of a novel NO<sub>2</sub> gas sensor based on mesoporous WO<sub>3</sub> thin film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96(1-2), 219-225.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00528-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00528-8)
- [153] Epifani, M., Comini, E., Díaz, R., Andreu, T., Genc, A., Arbiol, J., ... & Morante, J. R. (2014). Solvothermal, chloroalkoxide-based synthesis of monoclinic WO<sub>3</sub> quantum dots and gas-sensing enhancement by surface oxygen vacancies. *ACS applied materials & interfaces*, 6(19), 16808-16816.  
<https://doi.org/10.1021/am504158r>
- [154] Renitta, A., & Vijayalakshmi, K. (2016). A novel room temperature ethanol sensor based on catalytic Fe activated porous WO<sub>3</sub> microspheres. *Catalysis Communications*, 73, 58-62.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.10.014>
- [155] Singh, T., Müller, R., Singh, J., & Mathur, S. (2015). Tailoring surface states in WO<sub>3</sub> photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting. *Applied Surface Science*, 347, 448-453.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.126>
- [156]. Garcia-Sanchez, R. F., Ahmido, T., Casimir, D., Baliga, S., & Misra, P. (2013). Thermal effects associated with the Raman spectroscopy of WO<sub>3</sub> gas-sensor materials. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(50), 13825-13831.  
<https://doi.org/10.1021/jp408303p>
- [157] Gazzoli, D., Valigi, M., Dragone, R., Marucci, A., & Mattei, G. (1997). Characterization of the zirconia-supported tungsten oxide system by laser Raman and diffuse reflectance spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(51), 11129-11135.  
<https://doi.org/10.1021/jp971999o>

- [158] Kosacki, I., Suzuki, T., Anderson, H. U., & Colomban, P. (2002). Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO<sub>2</sub> thin films. *Solid State Ionics*, 149(1-2), 99-105.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00104-2)
- [159] Bandi, S., Vidyasagar, D., Adil, S., Singh, M. K., Basu, J., & Srivastav, A. K. (2020). Crystallite size induced bandgap tuning in WO<sub>3</sub> derived from nanocrystalline tungsten. *Scripta Materialia*, 176, 47-52.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.09.032>
- [160] Liang, Y. C., & Chang, C. W. (2019). Preparation of orthorhombic WO<sub>3</sub> thin films and their crystal quality-dependent dye photodegradation ability. *Coatings*, 9(2), 90.  
<https://doi.org/10.3390/coatings9020090>
- [161] Khan, I., Abdalla, A., & Qurashi, A. (2017). Synthesis of hierarchical WO<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> nanocomposite for solar-driven water splitting applications. *international journal of hydrogen energy*, 42(5), 3431-3439.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.105>
- [162] Cantalini, C., Atashbar, M. Z., Li, Y., Ghantasala, M. K., Santucci, S., Wlodarski, W., & Passacantando, M. (1999). Characterization of sol-gel prepared WO<sub>3</sub> thin films as a gas sensor. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 17(4), 1873-1879.  
<https://doi.org/10.1116/1.581698>
- [163] Tirca, I., Boerasu, I., Radu, M. S., & Osiac, M. (2021). Refractive index of WO<sub>3</sub> thin films grown under various temperatures determined by the Swanepoel method. *Physica B: Condensed Matter*, 620, 413266.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413266>
- [164] Jamali, M., & Tehrani, F. S. (2020). Effect of synthesis route on the structural and morphological properties of WO<sub>3</sub> nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107, 104829.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104829>
- [165]. Wang, F., Di Valentin, C., & Pacchioni, G. (2011). Electronic and structural properties of WO<sub>3</sub>: a systematic hybrid DFT study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(16), 8345-8353.  
<https://doi.org/10.1021/jp201057m>
- [166]. Chatten, R., Chadwick, A. V., Rougier, A., & Lindan, P. J. (2005). The oxygen vacancy in crystal phases of WO<sub>3</sub>. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(8), 3146-3156.  
<https://doi.org/10.1021/jp045655r>
- [167]. Jin, H., Zhu, J., Chen, W., Fang, Z., Li, Y., Zhang, Y., ... & Chen, W. (2012). Enhanced oxidation reactivity of WO<sub>3</sub> (001) surface through the formation of oxygen radical centers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(8), 5067-5075.  
<https://doi.org/10.1021/jp210171f>
- [168]. Jin, H., Zhou, H., & Zhang, Y. (2017). Insight into the mechanism of CO oxidation on WO<sub>3</sub> (001) surfaces for gas sensing: A DFT study. *Sensors*, 17(8), 1898.  
<https://doi.org/10.3390/s17081898>
- [169] Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., & Gao, R. (2010). Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *sensors*, 10(3), 2088-2106.  
<https://doi.org/10.3390/s100302088>

- [170] Zhang, N., Ruan, S., Han, J., Yin, Y., Li, X., Liu, C., ... & Xu, Y. (2019). Oxygen vacancies dominated CuO@ ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yolk-shell microspheres for robust and selective detection of xylene. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 295, 117-126.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.05.073>
- [171] Kim, W., Choi, M., & Yong, K. (2015). Generation of oxygen vacancies in ZnO nanorods/films and their effects on gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 209, 989-996.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.072>
- [172] Barsan, N., & Schweizer-Berberich, M. (1999). Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO<sub>2</sub> gas sensors: a status report. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 365(4), 287-304.  
<https://doi.org/10.1007/s002160051490>
- [173] Trinh, T. T., Tu, N. H., Le, H. H., Ryu, K. Y., Le, K. B., Pillai, K., & Yi, J. (2011). Improving the ethanol sensing of ZnO nano-particle thin films—the correlation between the grain size and the sensing mechanism. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 152(1), 73-81.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.045>
- [174] Roy, S., & Basu, S. (2002). Improved zinc oxide film for gas sensor applications. *Bulletin of Materials Science*, 25(6), 513-515.  
<https://doi.org/10.1007/BF02710540>
- [175] Rahmani, N., & Dariani, R. S. (2015). Strain-related phenomena in TiO<sub>2</sub> nanostructures spin-coated on porous silicon substrate. *Superlattices and Microstructures*, 85, 504-509.  
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.05.048>
- [176] Koao, L. F., Dejene, B. F., Hone, F. G., Swart, H. C., Motloung, S. V., Motaung, T. E., & Pawade, V. B. (2018). Effects of octadecylamine molar concentration on the structure, morphology and optical properties of ZnO nanostructure prepared by homogeneous precipitation method. *Journal of Luminescence*, 200, 206-215.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.024>
- [177] Dejene, F., Ali, A., Swart, H., Botha, R., Roro, K., Coetsee, L., & Biggs, M. (2011). Optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by varying the sodium hydroxide to zinc acetate molar ratios using a Sol-Gel process. *Open Physics*, 9(5), 1321-1326.  
<https://doi.org/10.2478/s11534-011-0050-3>
- [178] Li, Y. F., Yao, B., Lu, Y. M., Cong, C. X., Zhang, Z. Z., Gai, Y. Q., ... & Liu, Y. (2007). Characterization of biaxial stress and its effect on optical properties of ZnO thin films. *Applied physics letters*, 91(2), 021915.  
<https://doi.org/10.1063/1.2757149>
- [179] Shan, F. K., Kim, B. I., Liu, G. X., Liu, Z. F., Sohn, J. Y., Lee, W. J., ... & Yu, Y. S. (2004). Blueshift of near band edge emission in Mg doped ZnO thin films and aging. *Journal of Applied Physics*, 95(9), 4772-4776.  
<https://doi.org/10.1063/1.1690091>
- [180] Mohanty, B. C., Jo, Y. H., Yeon, D. H., Choi, I. J., & Cho, Y. S. (2009). Stress-induced anomalous shift of optical band gap in ZnO: Al thin films. *Applied Physics Letters*, 95(6), 062103.  
<https://doi.org/10.1063/1.3202399>
- [181] Sambath, K., Saroja, M., Venkatachalam, M., Rajendran, K., & Muthukumarasamy, N. (2012). Morphology controlled synthesis of ZnO nanostructures by varying pH. *Journal of Materials Science:*

*Materials in Electronics*, 23(2), 431-436.

<https://doi.org/10.1007/s10854-011-0507-6>

[182] Vergés, M. A., Mifsud, A., & Serna, C. J. (1990). Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86(6), 959-963.

<https://doi.org/10.1039/FT9908600959>

[183] Govender, K., Boyle, D. S., Kenway, P. B., & O'Brien, P. (2004). Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry*, 14(16), 2575-2591.

<https://doi.org/10.1039/B404784B>

[184] Wang, L., Kang, Y., Liu, X., Zhang, S., Huang, W., & Wang, S. (2012). ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 162(1), 237-243.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.12.073>

[185] Lee, K. S., Park, C. W., & Kim, J. D. (2017). Electrochemical properties and characterization of various ZnO structures using a precipitation method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 512, 87-92.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.10.022>

[186] Rani, S., Suri, P., Shishodia, P. K., & Mehra, R. M. (2008). Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(12), 1639-1645.

<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.07.015>

[187] Khan, M. F., Hameedullah, M., Ansari, A. H., Ahmad, E., Lohani, M. B., Khan, R. H., ... & Ahmad, I. (2014). Flower-shaped ZnO nanoparticles synthesized by a novel approach at near-room temperatures with antibacterial and antifungal properties. *International journal of nanomedicine*, 9, 853.

<https://doi.org/10.2147/IJN.S47351>

[188] Harun, K., Mansor, N., Ahmad, Z. A., & Mohamad, A. A. (2016). Electronic properties of ZnO nanoparticles synthesized by Sol-gel method: a LDA+U calculation and experimental study. *Procedia Chemistry*, 19, 125-132.

<https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.125>

[189] Perillo, P. M., Atia, M. N., & Rodríguez, D. F. (2018). Studies on the growth control of ZnO nanostructures synthesized by the chemical method. *Matéria (Rio De Janeiro)*, 23.

<https://doi.org/10.1590/S1517-707620180002.0467>

[190] Rani, S., Suri, P., Shishodia, P. K., & Mehra, R. M. (2008). Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(12), 1639-1645.

<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.07.015>

[191] A. Pan, R. Yu, S. Xie, Z. Zhang, C. Jin, B. Zou, ZnO flowers made up of thin nanosheets and their optical properties, *J. Cryst. Growth*. 282 (2005) 165–172.

<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.05.003>

[192] K. Sambath, M. Saroja, M. Venkatachalam, K. Rajendran, N. Muthukumarasamy, Morphology controlled synthesis of ZnO nanostructures by varying pH, (2012) 431–436.

<https://doi.org/10.1007/s10854-011-0507-6>

[193] Chu, D., Masuda, Y., Ohji, T., & Kato, K. (2010). Formation and photocatalytic application of ZnO nanotubes using aqueous solution. *Langmuir*, 26(4), 2811-2815.

<https://doi.org/10.1021/la902866a>

[194] Çolak, H., & Karaköse, E. (2019). Synthesis and characterization of different dopant (Ge, Nd, W)-doped ZnO nanorods and their CO<sub>2</sub> gas sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 296, 126629.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126629>

[195] Onkar, S. G., Nagdeote, S. B., Wadatar, A. S., & Kharat, P. B. (2020, October). Gas sensing behavior of ZnO thick film sensor towards H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, LPG and CO<sub>2</sub>. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1644, No. 1, p. 012060). IOP Publishing.

<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1644/1/012060>

[196] Ghanbari Shohany, B., Motevalizadeh, L., & Ebrahimizadeh Abrishami, M. (2018). Investigation of ZnO thin-film sensing properties for CO<sub>2</sub> detection: effect of Mn doping. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 12(3), 219-225.

<https://doi.org/10.1007/s40094-018-0302-3>

[197] Filipovic, L., & Selberherr, S. (2015). Performance and stress analysis of metal oxide films for CMOS-integrated gas sensors. *Sensors*, 15(4), 7206-7227.

<https://doi.org/10.3390/s150407206>

[198] Dieguez, A., Romano-Rodriguez, A., Vila, A., & Morante, J. R. (2001). The complete Raman spectrum of nanometric SnO<sub>2</sub> particles. *Journal of Applied Physics*, 90(3), 1550-1557.

<https://doi.org/10.1063/1.1385573>

[199] Wang, J. X., Liu, D. F., Yan, X. Q., Yuan, H. J., Ci, L. J., Zhou, Z. P., ... & Xie, S. S. (2004). Growth of SnO<sub>2</sub> nanowires with uniform branched structures. *Solid State Communications*, 130(1-2), 89-94.

<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.01.003>

[200] Costa, I. M., Colmenares, Y. N., Pizani, P. S., Leite, E. R., & Chiquito, A. J. (2018). Sb doping of VLS synthesized SnO<sub>2</sub> nanowires probed by Raman and XPS spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 695, 125-130.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.02.014>

[201] Sun, S. H., Meng, G. W., Zhang, G. X., Gao, T., Geng, B. Y., Zhang, L. D., & Zuo, J. (2003). Raman scattering study of rutile SnO<sub>2</sub> nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders. *Chemical physics letters*, 376(1-2), 103-107.

[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00965-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00965-5)

[202] Khan, M. A., Habib, S. A., Parvin, F., & Islam, J. M. Urea as additive: improvement of mechanical properties of bio-materials by irradiation. *Synthesis, Properties and Uses (Nova Science Publishers, Inc., 2012)*, 169.

[203] Farrukh, M. A., Teck, H. B., & Adnan, R. (2010). Surfactant-controlled aqueous synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles via the hydrothermal and conventional heating methods. *Turkish Journal of Chemistry*, 34(4), 537-550.

<https://journals.tubitak.gov.tr/chem/issues/kim-10-34-4/kim-34-4-6-1001-466.pdf>

[204] S. Choopun, N. Hongstith and E. Wongrat, Metal-Oxide Nanowires for Gas Sensor,

<http://dx.doi.org/10.5772/54385>

[205] C. Balamurugan, D.-W. Lee, A. Subramania, Preparation and LPG-gas sensing characteristics of p-type semiconducting LaNbO<sub>4</sub> ceramic material, *Applied Surface Science* 283 (2013) 58– 64.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.013>

[206] Madou, M. J., & Morrison, S. R. (2012). *Chemical sensing with solid state devices*. Elsevier.

[207] Prabakaran Shankar et al.: Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases - A review. *Sci. Lett. J.* 2015, 4: 126

[208] Kalantar-Zadeh, K. (2013). *Sensors: an introductory course*. Springer Science & Business Media.

[https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5052-8\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5052-8_5)

[209] Lozano Rosas, Ricardo (2021), "Rietveld Refinement WO<sub>3</sub> powders (MAUD)", Mendeley Data, V1,

[doi: 10.17632/fzsvncymf3.1](https://doi.org/10.17632/fzsvncymf3.1)



- [210] Lozano Rosas, Ricardo (2022), “Rietveld refinements for ZnO powders (Fullprof Suite)”, Mendeley Data, V1, [doi: 10.17632/sb7smvjbjbf.1](https://doi.org/10.17632/sb7smvjbjbf.1)
- [211] Lozano Rosas, Ricardo (2022), “Rietveld refinements for SnO<sub>2</sub> powder (Profex)”, Mendeley Data, V1, [doi: 10.17632/4b788xctzm.1](https://doi.org/10.17632/4b788xctzm.1)
- [212] Katoch, A., Sun, G. J., Choi, S. W., Byun, J. H., & Kim, S. S. (2013). Competitive influence of grain size and crystallinity on gas sensing performances of ZnO nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 185, 411-416. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.05.030>
- [213] Monshi, Ahmad, and ATAR S. SOLTAN. "A new method to measure nano size crystals by scherrer equation using XRD." (2008): 9-18. <https://www.sid.ir/en/journal/ViewPaper.aspx?id=187024>
- [214] Songara, S. et al. Tuning of crystal phase structure in hydrated WO<sub>3</sub> nanoparticles under wet chemical conditions and studies on their photochromic properties. *J. Phys. Chem. Solids* **73**, 851–857 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.02.020>
- [215] Vemuri, R. S., Engelhard, M. H. & Ramana, C. V. Correlation between surface chemistry, density, and band gap in nanocrystalline WO<sub>3</sub> thin films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 1371–1377 (2012). <https://doi.org/10.1021/am2016409>

## COMUNICACIONES DERIVADAS

- 11/10/19 LACA Congress (poster)
- 07/11/19 Reunión Internacional de Radiación Sincrotrón (poster)
- 22/10/20 XIII international conference on surfaces materials and vacuum (presentación oral)
- 03/12/20 X Congreso Nacional de Cristalografía (poster)
- 06/05/21 8° Congreso de ingeniería Industrial de la UAEH (presentación oral)
- 24/06/21 1st. International Congress Synchrotron Light Techniques (presentación oral)
- 18/08/21 XXIX international materials research congress (presentación oral)
- 24/01/22 IV Escuela de la Asociación Latinoamericana de Cristalografía LACA: Phase Identification and Microstructural Characterization of Materials using X-Ray Powder Diffraction Techniques.